


Ф. Р. Treadwell.

Профессоръ аналитической химіи Цюрихскаго Политехникума.

---

КУРСЪ.  
**АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ВЪ ДВУХЪ ТОМАХЪ.



ТОМЪ II.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ**

(вѣсовой, объемный и газовый).

СЪ ИЛЛЮСТРАЦИЯМИ И ТАБЛИЦАМИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНІЯ АНАЛИЗОВЪ.

---

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ.

Исправилъ и дополнилъ по послѣднему нѣмецкому изданію

(Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. II Band, Quantitative Analyse)

А. С. Комаровскій,

подъ редакціей профессора

Л. В. Писаржевскаго.



ОДЕССА.

Изданіе книжнаго магазина Е. П. РАСПОПОВА.

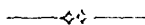


TREADWELL.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

---

Томъ второй.



## ПРЕДИСЛОВІЕ КЪ ПЕРВОМУ ИЗДАНІЮ II ТОМА.

---

Съ появленіемъ второго тома,—«Краткій учебникъ аналитической химіи» законченъ. Я поставилъ себѣ задачу: приводить только такіе методы, которые мнѣ извѣстны по личному опыту, и въ большинствѣ случаевъ это мнѣ удалось. Только нѣкоторые изъ нихъ нуждаются въ провѣркѣ, и эту работу я вынужденъ отложить до слѣдующаго изданія, если оно окажется необходимымъ.

Выражаю при этомъ большую благодарность женѣ своей и своему ассистенту, господину O. Grunner'у, за нелегкій трудъ веденія корректуры. Большинство рисунковъ, встрѣчающихся въ текстѣ, сдѣланы рукой Dr. A. Hill'я. Издателю своему, господину Franz'у Deuticke, я очень обязанъ за готовность, съ которой онъ соглашался на крупныя измѣненія, понадобившіяся вслѣдствіе новыхъ изслѣдованій во время печатанія.

Въ предисловіи къ первому тому я просилъ товарищей не отказать мнѣ въ указаніи недочетовъ и ошибокъ. Снова повторяю свою просьбу.

Цюрихъ, сентябрь 1901.

Авторъ.

---

## ПРЕДИСЛОВІЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНІЮ II ТОМА.

Распредѣленіе матеріала такое же, какъ и въ первомъ изданіи. Идя навстрѣчу желанію, выраженному многими, я приложилъ къ новому изданію таблицу для вычисленія анализовъ вмѣстѣ съ четырехзначными логарифмами и антилогарифмами *Квинке*. Профессору *Т. Квинке*, съ разрѣшенія котораго приложены эти таблицы, я выражаю свою сердечнѣйшую благодарность.

Своего ассистента, г-на *Brunner'a*, я снова благодарю за его помощь при веденіи корректуръ и за провѣрку таблицъ.

Методы, обозначенные въ этой книгѣ\*, мало извѣстны самому автору изъ его личнаго опыта. Но такъ какъ всѣ они принадлежатъ надежнымъ аналитикамъ, то онъ считаетъ возможнымъ ихъ рекомендовать.

Цюрихъ, октябрь 1902.

Авторъ.

---

## ПРЕДИСЛОВІЕ КЪ ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНІЮ II ТОМА.

Третье изданіе увеличено введеніемъ новыхъ методовъ и рисунковъ. Кромѣ того, всюду «*Моровскій*» литръ замѣненъ истиннымъ литромъ. Распредѣленіе же матеріала оставлено безъ измѣненія.

При просмотрѣ корректуръ, а также при повѣркѣ таблицъ, для чего въ основу были положены международные атомные вѣса ( $O=16$ ) 1904 года, мнѣ особенно усердно помогаль *Dr. F. Henz*, химикъ въ *Kalk'ѣ* возлѣ *Köln'a* на *Рейнѣ*.

Наброски для рисунковъ были сдѣланы моимъ сыномъ *W. D. Treadwell'em* и частью моимъ ассистентомъ *P. Joshua*. Всѣмъ этимъ господамъ я выражаю свою искреннюю благодарность.

Цюрихъ, октябрь 1904 г.

Авторъ.

---

## ИЗЪ ПРЕДИСЛОВІЯ КЪ ЧЕТВЕРТОМУ НѢМЕЦ- КОМУ ИЗДАНІЮ.

---

Въ четвертое изданіе введены нѣкоторые новые провѣренныя мною методы. Кромѣ того, для подсчета анализа были положены въ основу атомные вѣса Международной Коммисіи для 1905 г. ( $O=16$ ). Исключеніе было сдѣлано лишь для азота, такъ какъ для всѣхъ азотистыхъ соединеній былъ взятъ атомный вѣсъ  $N=14.01$ , что согласуется съ измѣреніями лорда *Rayleigh'a*, *Leduc'a* и *P. A. Guye'я* (В. В. 39 [1906], стр. 1840).

Цюрихъ, 1906.

Авторъ.

---

## ПРЕДИСЛОВІЕ КО ВТОРОМУ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Въ настоящемъ второмъ изданіи русскаго перевода II тома Treadwell'я, помимо многихъ исправленийъ и дополненій къ уже извѣстнымъ методамъ, помѣщены также и новые методы, большею частью прорѣбренные авторомъ.

Въ первой части (Вѣсовой анализъ) помѣщены слѣдующіе новые методы:

Опредѣленіе *калія* по хлороплатинатному методу *Finker'a*, видоизмѣненному *Neubauer'омъ*; опредѣленіе *магнія* по *B. Schmitz'у*; *хрома* по *Stock'у* и *Massaciu*; *марганца*—въ видѣ соли пиррофосфорной кислоты; электролитическое опредѣленіе *ртутьи*; отдѣленіе *сѣрноокислаго свинца* отъ сѣрноокислаго барія и кремневой кислоты; отдѣленіе *меди* отъ *кадмія* путемъ электролиза; отдѣленіе *мышьяка* отъ *сурьмы* по методу *E. Fischer'a*, видоизмѣненному *Rohmer'омъ*; опредѣленіе *мышьяка* въ продажной сѣрной кислотѣ; опредѣленіе *вольфрамовой кислоты* по *Margeritte'у*; отдѣленіе *вольфрама* отъ *олова* по *Angenot*; отдѣленіе *вольфрама* отъ *кремневой* кислоты; опредѣленіе *роданистоводородной* кислоты въ видѣ  $Cu_2(CNS)_2$ ,  $Ag(CNS)$  и  $BaSO_4$ ; опредѣленіе *фосфорной* кислоты по *Schmitz'у* и опредѣленіе *азотной* кислоты по *Busch'у* посредствомъ «нитрона».

Во второй части (Объемный анализъ):

Опредѣленіе *марганца* въ желѣзѣ и стали по *Smith'у*; то же опредѣленіе по методу *Hampe*; опредѣленіе *трежохиси сурьмы*; опредѣленіе *окислаго желѣза* по *Knecht'у* и *Hibbert'у* посредствомъ  $TiCl_3$ ; опредѣленіе *закуснаго* и *окиснаго желѣза* по титановому методу; опредѣленіе *перекиси водорода*; опредѣленіе *сѣрной кислоты* по *Raschig'у*.

Въ третьей части (Газовый анализъ):

Опредѣленіе *сѣроводорода* и опредѣленіе содержанія водяного пара въ газовой смѣси.

Кромѣ того, редакторомъ *Л. В. Писаржевскимъ* въ приложеніи, помѣщенномъ въ концѣ книги, описаны методы:  
1) Установка титра перманганата по металлическому серебру;

- 2) Видоизмѣненный способъ опредѣленія хлора по *Volhard*'у и
- 3) Примѣненіе буры (въ присутствіи глицерина) для опредѣленія ѣдкихъ щелочей наряду съ углекислыми.

Къ опредѣленію алюминія по способу *A. Stock*'а я нашелъ целесообразнымъ присоединить описаніе опредѣленія этого элемента (а также и хрома) по способу *E. Schirm*'а (стр. 66 и 80), принятаго теперь въ лабораторной практикѣ Берлинскаго университета, а въ отдѣлѣ «Алкалиметрія и Ацидиметрія» я описалъ способъ установки титра ѣдкихъ щелочей посредствомъ буры въ присутствіи глицерина (стр. 405, прим. 3).

**А. Комаровскій.**

---



# СОДЕРЖАНИЕ II ТОМА.

## ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

	Стр.
Вѣсовой и объемный анализъ . . . . .	1
Прямой и непрямой анализъ . . . . .	2
Взвѣшиваніе . . . . .	5
Приведеніе вѣса даннаго тѣла въ воздухъ къ вѣсу его въ пустотѣ . . . . .	10
Провѣрка разновѣсокъ . . . . .	11
Фильтрованіе и промываніе осадковъ . . . . .	15
Сушеніе и сожженіе осадковъ . . . . .	17
Выпариваніе жидкостей . . . . .	22
Сушеніе вещества въ струѣ газа . . . . .	25
Приготовленіе вещества для анализа . . . . .	27
Перекристаллизовываніе . . . . .	27

## ЧАСТЬ I.

### Вѣсовой анализъ.

#### A. Вѣсовое опредѣленіе металловъ.

##### *Группа V (Щелочные металлы).*

Калій . . . . .	29
Натрій . . . . .	33
Отдѣленіе калія отъ натрія . . . . .	33,39
Литій . . . . .	41
Отдѣленіе литія отъ калія и натрія . . . . .	41
Аммоній . . . . .	44
Магній . . . . .	51
Опредѣленіе щелочныхъ металловъ въ присутствіи магнія . . . . .	54

##### *Группа IV (Щелочно-земельные металлы).*

Кальцій . . . . .	55
Стронцій . . . . .	57
Барій . . . . .	58
Отдѣленіе кальція отъ магнія . . . . .	60
Отдѣленіе стронція отъ магнія . . . . .	61
Отдѣленіе барія отъ магнія . . . . .	62
Отдѣленіе щелочно-земельныхъ металловъ другъ отъ друга . . . . .	62

##### *Группа III.*

Алюминій . . . . .	64
Желѣзо . . . . .	67
Титанъ . . . . .	77
Хромъ . . . . .	79
Уранъ . . . . .	82
Отдѣленіе III группы отъ IV группы . . . . .	82,104
Отдѣленіе желѣза отъ алюминія . . . . .	83
Отдѣленіе желѣза, алюминія и фосфорной кислоты другъ отъ друга . . . . .	85
Отдѣленіе желѣза отъ хрома . . . . .	86
Отдѣленіе алюминія отъ хрома . . . . .	87

Отдѣленіе желѣза отъ титана . . . . .	88
Отдѣленіе алюминія отъ титана . . . . .	89
Отдѣленіе урана отъ желѣза и алюминія . . . . .	90
Марганецъ . . . . .	91
Никкель . . . . .	97
Кобальтъ . . . . .	101
Цинкъ . . . . .	102
Отдѣленіе марганца, никкеля, кобальта и цинка отъ щелочныхъ земель . . . . .	104
Отдѣленіе двухвалентныхъ отъ многовалентныхъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія . . . . .	106
Отдѣленіе цинка отъ никкеля, кобальта и марганца . . . . .	109
Отдѣленіе марганца отъ никкеля и кобальта . . . . .	113
Отдѣленіе кобальта отъ никкеля . . . . .	113

*Группа II. а) Сульфосооснованія.*

Ртуть . . . . .	116
Свинецъ . . . . .	121
Висмутъ . . . . .	124
Мѣдь . . . . .	127
Кадмій . . . . .	132
Отдѣленіе II группы отъ предыдущихъ . . . . .	135
Анализъ латуни . . . . .	135
Отдѣленіе металловъ II группы другъ отъ друга . . . . .	136

*б) Сульфокислоты.*

Мышьякъ . . . . .	144
Сурьма . . . . .	148
Олово . . . . .	155
Отдѣленіе мышьяка, сурьмы и олова отъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія . . . . .	161
Отдѣленіе сульфокислотъ отъ сульфосооснованій . . . . .	161
Анализъ бронзы . . . . .	161
Отдѣленіе сульфокислотъ другъ отъ друга . . . . .	164
Анализъ металла для подшипниковъ . . . . .	173
Золото . . . . .	176
Платина . . . . .	186
Отдѣленіе золота отъ платины . . . . .	188
Анализъ продажной платины . . . . .	189
Селенъ . . . . .	193
Теллуръ . . . . .	195
Отдѣленіе селена и теллура отъ предыдущихъ группъ . . . . .	196
Отдѣленіе селена отъ теллура . . . . .	198
Молибденъ . . . . .	199
Вольфрамя . . . . .	202
Отдѣленіе вольфрама отъ молибдена . . . . .	205
Анализъ вольфрамита . . . . .	207
Анализъ вольфрамовыхъ бронзъ . . . . .	208
Отдѣленіе вольфрама отъ олова . . . . .	210
Отдѣленіе вольфрама отъ кремневой кислоты . . . . .	211
Ванадій . . . . .	212
Отдѣленіе ванадія отъ мышьяковой кислоты . . . . .	215
Отдѣленіе ванадія отъ фосфорной кислоты . . . . .	215
Отдѣленіе ванадія отъ молибдена . . . . .	216
Анализъ ванадинита . . . . .	216
Опредѣленіе ванадія въ желѣзныхъ рудахъ и горныхъ породахъ . . . . .	218
Опредѣленіе ванадія въ чугунахъ . . . . .	219

*Группа I.*

Серебро . . . . .	220
-------------------	-----

**В. Вѣсовое опредѣленіе металлоцдовъ.**

*Группа I<sup>1)</sup>.*

	Стр.
Хлористоводородная кислота . . . . .	222
Свободный хлоръ . . . . .	225
Опредѣленіе хлора въ органическихъ веществахъ . . . . .	226
Бромистоводородная кислота . . . . .	230
Свободный бромъ . . . . .	230
Иодистоводородная кислота . . . . .	230
Отдѣленіе галоидовъ другъ отъ друга . . . . .	231
Ціанистоводородная кислота . . . . .	236
Опредѣленіе ціанистаго водорода наряду съ галоидоводородными кисло- тами . . . . .	238
Роданистоводородная кислота . . . . .	238
Опредѣленіе роданистаго водорода въ присутствіи ціанистоводородной кислоты . . . . .	240
Опредѣленіе роданистаго водорода въ присутствіи галоидоводородныхъ кислотъ . . . . .	240
Желѣзистосинеродистая кислота . . . . .	241
Желѣзосинеродистая кислота . . . . .	242
Хлорноватистая кислота . . . . .	242

*Группа II.*

Азотистая кислота . . . . .	242
Сѣроводородная кислота . . . . .	245
Анализъ блеклой руды . . . . .	254
Уксусная кислота . . . . .	263
Ціановая кислота . . . . .	263
Фосфорноватистая кислота . . . . .	264

*Группа III.*

Сѣрнистая кислота . . . . .	265
Селенистая и теллуристая кислоты . . . . .	265
Фосфористая кислота . . . . .	266
Угольная кислота . . . . .	266
Углеродъ . . . . .	284
Элементарный анализъ . . . . .	293
Щавелевая кислота . . . . .	303
Борная кислота . . . . .	304
Молибденовая кислота . . . . .	308
Винная кислота . . . . .	308
Мета-и пиррофосфорная кислоты . . . . .	308
Иодноватая кислота . . . . .	308

*Группа IV.*

Фосфорная кислота . . . . .	309
Фосфоръ (опредѣленіе въ желѣзѣ и стали) . . . . .	314
Отдѣленіе фосфорной кислоты отъ металловъ . . . . .	319
Сѣрноватистая кислота . . . . .	321

*Группа V.*

Азотная кислота . . . . .	321
Хлорноватая кислота . . . . .	330
Хлорная кислота . . . . .	331

<sup>1)</sup> О распредѣленіи кислотъ по группамъ см. томъ I. стр. 226.

*Группа VI.*

	Стр.
Сѣрная кислота . . . . .	333
Фтористоводородная кислота . . . . .	338
Кремнефтористоводородная кислота . . . . .	349

*Группа VII.*

Кремневая кислота . . . . .	351
Анализъ силикатовъ . . . . .	356
Анализъ лепидолита . . . . .	364
Анализъ хромистаго желѣзняка . . . . .	370

## ЧАСТЬ II.

**Объемный анализъ.**

Приборы для измѣренія жидкостей . . . . .	375
Нормальные объемы и температура . . . . .	377
Приготовление измѣрительныхъ колбъ . . . . .	380
Приготовление пипетокъ . . . . .	383
Калибровка бюретокъ . . . . .	386
Нормальные растворы . . . . .	390

**A. Алкаиметрія и Ацидиметрія.**

Индикаторы . . . . .	396
Задачи алкаиметрии . . . . .	414
Задачи ацидиметрии . . . . .	424

**B. Методы окисленія и возстановленія.**

Методы окисленія посредствомъ раствора хамелеона . . . . .	442
Иодометрія . . . . .	473
Методы возстановленія . . . . .	504

**C. Методы осажденія.**

Опредѣленіе серебра . . . . .	508,511
Опредѣленіе галоидовъ . . . . .	513
Опредѣленіе ціана . . . . .	515
Опредѣленіе роданистаго водорода . . . . .	516
Опредѣленіе сѣрной кислоты . . . . .	517
Опредѣленіе фосфорной кислоты . . . . .	521

## ЧАСТЬ III.

**Газовый анализъ.**

Собираниe и сохраненіе газовъ . . . . .	525
Опредѣленіе двуокси углерода . . . . .	535
Опредѣленіе этилена . . . . .	535
Опредѣленіе бензола . . . . .	537
Опредѣленіе ацетилена . . . . .	538
Опредѣленіе кислорода . . . . .	540
Опредѣленіе окиси углерода . . . . .	543
Анализъ путемъ сожженія . . . . .	545
Опредѣленіе водорода . . . . .	550
Опредѣленіе метана . . . . .	552
Анализъ свѣтлительнаго, Даусоновскаго, водянаго и генераторнаго газа . . . . .	553
Технический газовый анализъ . . . . .	561
Приборъ Гемпеля . . . . .	561
Приборъ Орса . . . . .	568

	Стр.
Приборъ Бунте . . . . .	569
Анализъ газовъ, сильно поглощаемыхъ водою . . . . .	570
Закись азота . . . . .	570
Окись азота . . . . .	572
Азотъ . . . . .	575
Хлоръ . . . . .	576
Хлористый водородъ . . . . .	581
Сѣрнистый ангидридъ . . . . .	562
Сѣрководородъ . . . . .	582
Этиленъ . . . . .	584
<i>Газометрическіе методы</i> . . . . .	585
Опредѣленіе амміака . . . . .	585
Опредѣленіе азотистой кислоты . . . . .	588
Опредѣленіе фтора въ видѣ фтористаго кремнія . . . . .	600
Таблицы . . . . .	597
Приложеніе Л. В. Писаржевскаго . . . . .	1—8



## ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

Цѣлью количественнаго анализа служитъ опредѣленіе количества составныхъ частей какого-либо соединенія или смѣси. Принимаемые при этомъ методы находятся въ зависимости отъ качества опредѣляемыхъ тѣлъ; поэтому всякому количественному анализу долженъ всегда предшествовать качественный анализъ. При количественномъ анализѣ различаютъ два существенно отличающихся другъ отъ друга метода.

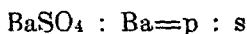
### I. Вѣсовой (Гравиметрія).

### II. Объемный (Волюметрія).

При вѣсовомъ методѣ количественнаго анализа опредѣляемая тѣла выдѣляются въ видѣ, по возможности, трудно растворимыхъ соединеній извѣстнаго химическаго состава и опредѣляется вѣсъ ихъ, на основаніи котораго легко можетъ быть вычислено количество искомаго тѣла.

Предположимъ, что у насъ имѣется хлористый барій неизвѣстнаго количественнаго состава. Для опредѣленія количества барія отвѣшанную пробу хлорида растворяютъ въ водѣ и, осадивъ барій сѣрной кислотой въ видѣ сѣрнокислаго барія, опредѣляютъ вѣсъ послѣдняго.

Если изъ *a* гр. хлористаго барія получилось *p* гр. сѣрнокислаго барія, то количество барія вычисляютъ слѣдующимъ образомъ:



$$s = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = \text{граммамъ барія въ } a \text{ гр. хлористаго барія.}$$

Обыкновенно полученные результаты выражаютъ въ процентахъ, поэтому:

$$a : \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ барія.}$$

При объемномъ методѣ количественнаго анализа составныя части измѣряются не взвѣшиваніемъ, но посредствомъ реактивовъ опредѣленной крѣпости.

Предположимъ, что у насъ имѣется ѣдкій натръ, загрязненный хлористымъ натріемъ и проч. Мы желаемъ узнать, сколько ѣдкаго натра находится въ 100 гр. данной смѣси. Для этого отвѣшиваютъ пробу (*a* гр.), растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ немного метилоранжа и изъ приспособленнаго для этой цѣли измѣ-

рительнаго прибора приливаютъ соляной кислоты известнаго содержанія до нейтрализаціи щелочи, каковой моментъ узнается по переходу желтой окраски раствора въ розовый. Если для этого было необходимо  $t$  куб. с. соляной кислоты, каждый куб. с. которой содержитъ точно  $a$  гр. HCl, то для нейтрализаціи  $a$  гр. смѣси, содержащей  $t$  дѣий натрѣ, пошло  $a \cdot t$  гр. HCl, которые отвѣчаютъ:

$$\text{HCl} : \text{NaOH} = a \cdot t : s$$

$$s = \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot a \cdot t = \text{грамматъ NaOH въ } a \text{ гр. смѣси;}$$

поэтому въ 100 гр. содержится:

$$a : \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot a \cdot t = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \frac{a \cdot t}{a} = \% \text{ NaOH}$$

Сначала мы рассмотримъ

### МЕТОДЫ ВѢСОВОГО АНАЛИЗА.

Они распадаются на:

а) методы прямого и

в) методы непрямого (косвеннаго) анализа.

При прямомъ анализѣ опредѣляемую составную часть выдѣляютъ въ видѣ нерастворимаго соединенія и опредѣляютъ вѣсъ послѣдняго.

Примѣромъ можетъ служить опредѣленіе барія въ хлористомъ баріѣ.

Методъ косвеннаго анализа основанъ на томъ, что два или нѣсколько тѣлъ, подвергающіяся одной и той-же химической обработкѣ, претерпѣваютъ различное измѣненіе въ вѣсѣ.

Примѣръ: Въ смѣси хлористаго натрія съ хлористымъ калиемъ необходимо опредѣлить вѣсовое отношеніе этихъ тѣлъ другъ къ другу. Для этого отвѣшиваютъ пробу ( $a$  гр.), растворяютъ въ водѣ, осаждаютъ хлоръ въ видѣ хлористаго серебра и опредѣляютъ вѣсъ послѣдняго ( $p$  гр.).

На основаніи этихъ данныхъ, т. е. вѣса взятой пробы и вѣса полученнаго хлористаго серебра, могутъ быть вычислены количества хлористаго натрія и калия.

Обозначивъ количество хлористаго натрія черезъ  $x$ , хлористаго калия черезъ  $y$ , количество хлористаго серебра, образовавшагося изъ  $x$  гр. хлористаго натрія, черезъ  $\alpha$ , а количество хлористаго серебра, полученнаго изъ  $y$  гр. хлористаго калия— черезъ  $\beta$ , мы получимъ слѣдующія уравненія:

$$\begin{array}{rcl} \text{NaCl} & \text{KCl} & \\ x & + & y = a \\ \text{AgCl} & \text{AgCl} & \\ \alpha & + & \beta = p \end{array}$$

Мы имѣемъ теперь два уравненія, повидимому, съ четырьмя неизвѣстными, но мы можемъ  $\alpha$  и  $\beta$  легко выразить черезъ  $x$  и  $y$ :

$$\begin{aligned} \text{NaCl} : \text{AgCl} &= x : \alpha & \text{KCl} : \text{AgCl} &= y : \beta \\ &= \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x & & \beta = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} \cdot y \end{aligned}$$

Но  $\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$  и  $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$  представляютъ собою извѣстные числа: они частныя соответственныхъ молекулярныхъ вѣсовъ.

Обозначивъ  $\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$  черезъ  $m$  и  $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$  черезъ  $n$ , мы получимъ:

$$\begin{aligned} &x + y = a \\ \text{а отсюда} &mx + ny = p \end{aligned}$$

$$x = \frac{p - n \cdot a}{m - n} \quad \text{и} \quad y = a - x$$

или:

$$x = \frac{1}{m - n} \cdot p - \frac{n}{m - n} \cdot a$$

По этому общему уравненію могутъ быть вычислены всѣ косвенные анализы.

Въ вышеприведенномъ примѣрѣ

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} = \frac{143.38}{58.5} = 2.4509, \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} = \frac{143.38}{74.6} = 1.9220$$

$$\text{и} \quad m - n = 0.5289.$$

Вставивъ эти числовыя данныя въ наше уравненіе, мы получимъ:

$$x = 1.8907 \cdot p - 3.6340 \cdot a$$

Такимъ образомъ, чтобы опредѣлить количество хлористаго натрія въ данной смѣси, необходимо только опредѣлить суммы  $a$  и  $p$  и полученные числа умножить на коэффициенты 3.6340 и 1.8907 и изъ втораго произведенія вычесть первое.

Какъ ни простъ и не заманчивъ кажется этотъ методъ на бумагѣ, тѣмъ не менѣе, въ дѣйствительности, онъ даетъ часто совершенно непригодныя числа и поэтому при пользованіи имъ необходимо быть крайне осторожнымъ.

Ошибки, неизбѣжныя при всякомъ такомъ анализѣ, увеличиваются, въ вышеприведенномъ уравненіи въ нѣсколько разъ, вслѣдствіе умноженія на числовыя величины коэффициентовъ: ошибка при взвѣшиваніи, производимомъ для опредѣленія суммы  $a$  увеличивается въ 3.63 . . . и ошибки при опредѣленіи хлористаго серебра ( $p$ ) въ 1.89 . . . раза.

Отсюда очевидно, что непрямой анализъ будетъ тѣмъ точнѣе, чѣмъ меньше коэффициенты и чѣмъ незначительнѣе ошибки при опредѣленіи  $a$  и  $p$ .



Въ вышеприведенномъ примѣрѣ коэффициенты относительно малы, такъ что можно ожидать довольно точныхъ результатовъ, что въ дѣйствительности и подтверждается опытомъ.

Доказательство: 0.5480 гр. (а) смѣси, состоявшей изъ 0.4966 гр. хлористаго натрія (х) и 0.0514 гр. хлористаго калия (у) дали 1.3161 гр. хлористаго серебра (р). На основаніи этихъ данныхъ получается:

$$\begin{aligned}x &= 1.8907 \cdot 1.3161 - 3.6340 \cdot 0.5480 \\x &= 0.4969 \text{ гр. хлористаго натрія} \\y &= 0.0511 \text{ гр. хлористаго калия.}\end{aligned}$$

Такимъ образомъ, найдено хлористаго натрія 100.06% и хлористаго калия 99.42% первоначальныхъ количествъ

Хотя эти результаты довольно удовлетворительны, тѣмъ не менѣе нужно принять во вниманіе, что анализъ былъ произведенъ съ химически чистыми веществами. Если бы не послѣднее обстоятельство,—а на практикѣ въ большинствѣ случаевъ бываетъ противное,—то получились бы еще болѣе неудовлетворительные результаты.

Тотъ же самый анализъ можно было бы еще болѣе упростить, опредѣливъ сначала вѣсъ смѣси хлористыхъ металловъ въ платиновомъ тиглѣ и затѣмъ, обративъ ихъ въ сѣрнокислыя соли (путемъ обработки сѣрной кислотой и удаленіемъ избытка послѣдней выпариваніемъ), снова взвѣсить. Ошибка опыта сводится здѣсь почти къ нулю; слѣдовало бы поэтому ожидать особенно хорошихъ результатовъ.

Мы имѣемъ:

$$\begin{aligned}\text{NaCl} & \quad \text{KCl} \\x & + \quad y = a \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & \quad \text{K}_2\text{SO}_4 \\ \alpha & + \quad \beta = p \\ \alpha = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2 \text{NaCl}} \cdot x & \text{ и } \beta = \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2 \text{KCl}} \cdot y\end{aligned}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2 \text{NaCl}} = 1.2150 = m \text{ и } \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2 \text{KCl}} = 1.1686 = n$$

$$m - n = 0.0464$$

но такъ какъ

$$\begin{aligned}x + y &= a \\ mx + ny &= p\end{aligned}$$

то

$$x = \frac{1}{m-n} \cdot p - \frac{n}{m-n} \cdot a$$

Если теперь въ послѣднемъ уравненіи замѣнять m и n ихъ числовыми значеніями, то мы получимъ:

$$x = 21.5517 \cdot p - 25.1853 \cdot a$$

Въ данномъ случаѣ коэффициенты очень велики, такъ что всякая ошибка при вычисленіи настолько увеличивается, что дѣлается невозможнымъ полученіе прибли-

зительно вѣрныхъ чисель, за исключеніемъ того случая, когда смѣсь состоитъ приблизительно изъ равныхъ количествъ хлористаго натрія и хлористаго калия.

Доказательства:

При равномъ, приблизительно, количествѣ обѣихъ солей было найдено:

99.64%	первоначальнаго количества хлористаго натрія
100.76%	» " " " калия

При большомъ количествѣ хлористаго натрія и маломъ количествѣ хлористаго калия было найдено:

a)	95.0%	первоначальнаго количества хлористаго натрія		
	148.0%	»	»	калия
b)	96.8%	»	»	натрія
	129.9%	»	»	калия

Такимъ образомъ, получились совершенно непригодныя числа!

При прямомъ анализѣ неизбежныя небольшія ошибки оказываютъ значительно меньшее вліяніе на результатъ, такъ что прямое опредѣленіе всегда предпочтительнѣе непрямого.

Только въ тѣхъ случаяхъ, когда прямой методъ анализа неизвѣстенъ, приходится прибѣгать къ непрямому анализу!

## Приемы, употребляемые при вѣсовомъ анализѣ.

Главные приемы при вѣсовомъ анализѣ сводятся къ взвѣшиванію, фильтрованію, промыванію, сушенію и сжиганію осадковъ.

### 1. Взвѣшиваніе.

Вѣсы, которыми пользуются для аналитическихъ работъ, изображены на рис. 1.

Они представляютъ собою дву-и равноплечный рычагъ.

Вѣсы должны быть правильны и чувствительны.

Первое условіе выполняется, если

1. плечи рычага (коромысла) равны,
2. центръ тяжести коромысла лежитъ ниже точки опоры (ниже ребра средней призмы),
3. точка опоры (призма) и точки привѣса чашекъ (призмы) лежатъ въ одной плоскости и призмы параллельны между собою.

Вѣсы тѣмъ чувствительнѣе, чѣмъ больше уголъ наклоненія вѣсовъ, введенныхъ въ равновѣсія небольшой „перегрузкой“, напр., въ 1 *мг*.

Чувствительность можетъ быть выражена слѣдующей небольшой формулой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$$

въ которой  $p$ —перегрузка, выводящая вѣсы изъ равновѣсія;  $l$ —

длина коромысла,  $q$  — вѣсъ коромысла и  $d$  — разстояніе между точкой опоры и центромъ тяжести.

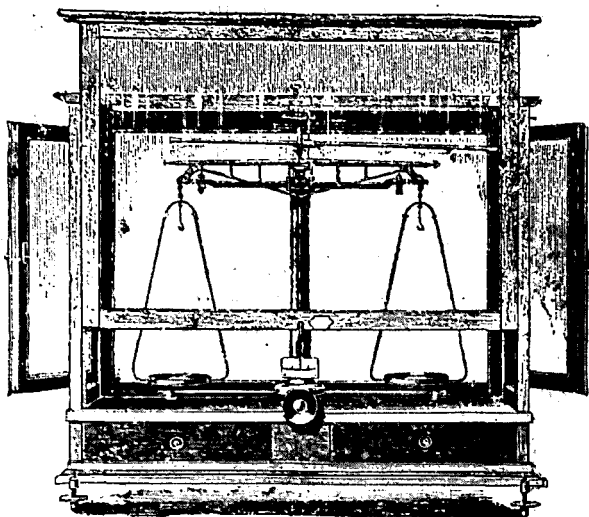


Рис. 1.

Такимъ образомъ, чувствительность вѣсовъ пропорціональна перегрузкѣ и длинѣ коромысла и обратно пропорціональна вѣсу коромысла и разстоянію его центра тяжести отъ точки опоры.

Коромысло вѣсовъ соединено съ стрѣлкой, которая, когда вѣсы находятся въ состояніи равновѣсія, останавливается передъ нулевымъ дѣленіемъ шкалы, нанесенной за нижнимъ концомъ стрѣлки на пластинкѣ изъ слоновой кости.

При взвѣшиваніи предметъ кладутъ на лѣвую чашку, а равновѣски на правую чашку вѣсовъ, опускаютъ аретиръ, приводятъ ихъ въ легкое колебательное движеніе, для чего достаточно слегка махнуть рукой, направивъ потокъ воздуха на одну изъ чашекъ. При правильной нагрузкѣ размахи вправо и влево отъ нулевого дѣленія будутъ равны, при условіи, что то-же самое происходитъ и при ненагруженныхъ вѣсахъ, что въ дѣйствительности рѣдко бываетъ. Если бы даже это и произошло, то нулевое дѣленіе (положеніе равновѣсія) мѣняется въ теченіе дня, такъ что такое обстоятельство, не принятое во вниманіе, можетъ повлечь за собою довольно значительныя ошибки при взвѣшиваніи.

Перемѣщеніе нулевого дѣленія происходитъ вслѣдствіе несоблюденія перваго условія для правильности вѣсовъ, а именно, вслѣдствіе того, что при неравномѣрномъ нагреваніи, плечи коромысла становятся неравными.

При нашихъ взвѣшиваніяхъ намъ необходимо быть независимыми отъ неравноплечія коромысла, что легко можетъ быть сдѣлано, если принять слѣдующее обстоятельство во вниманіе. Равновѣсіе рычага достигается, когда статическіе моменты равны.

Статическимъ моментомъ называютъ произведение изъ силы на плечо рычага, а подъ послѣднимъ понимаютъ длину перпендикуляра, опущеннаго изъ точки опоры рычага на направление силы.

Если взвѣшиваемый предметъ, котораго вѣсъ  $Q$  (рис. 2) долженъ быть опредѣленъ, положить на лѣвую чашку вѣсовъ и уравновѣсить его (стрѣлка должна показать нулевое дѣленіе) грузомъ въ  $P$  гр., положеннымъ на правую чашку вѣсовъ, то

$$1. Ql = Pl$$

Положивъ теперь предметъ  $Q$  на правую чашку и снова уравновѣсивъ его разновѣсками, положенными на лѣвую чашку, получаютъ не вѣсъ  $P$ , а вѣсъ  $P_1$ . Но такъ какъ вѣсы находятся въ равновѣсіи, то мы имѣемъ

$$2. Ql_1 = P_1l$$

Перемноживъ между собою 1 и 2 уравненіе, получимъ:

$$Q^2 l l_1 = P_1 P l l_1$$

$$Q^2 = P_1 P$$

$$Q = \sqrt{P_1 P}$$

Поэтому дѣйствительный вѣсъ получается, если взять среднее геометрическое обѣихъ взвѣшиваній. Но на практикѣ вполне достаточно, если взять среднее арифметическое обѣихъ взвѣшиваній; поэтому дѣйствительный вѣсъ предмета будетъ:

$$Q = \frac{P + P_1}{2}$$

Способъ, исключаящій зависимость отъ неравноплечія рычага, называется способомъ двойного взвѣшиванія.

Та же цѣль достигается способомъ замѣщенія, предложеннымъ Вогда.

По этому способу взвѣшиваемое тѣло  $Q$  (рис. 3) уравновѣшивается какимъ-нибудь тѣломъ (тарой)  $T$  (дробью, пескомъ, разновѣсками и т. п.), удаляютъ затѣмъ тѣло  $Q$ , на мѣсто котораго кладутъ разновѣски  $P$ , уравновѣшивающія тару.

Для перваго взвѣшиванія мы имѣемъ:

$$Ql = Tl_1$$

и для втораго:

$$Pl = Tl_1$$

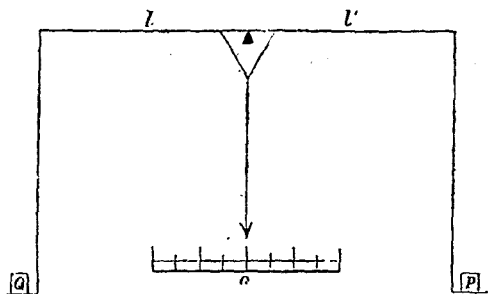


Рис. 2.

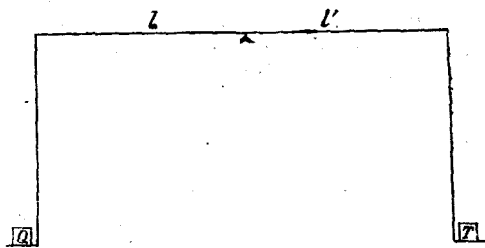


Рис. 3

отсюда слѣдуетъ:

$$\begin{aligned} Q_1 &= P_1 \\ Q &= P \end{aligned}$$

Послѣдній способъ примѣняется главнымъ образомъ при взвѣшиваніи большихъ предметовъ.

Для обыкновенныхъ аналитическихъ работъ взвѣшиваніе производятъ по способу качанія вѣсовъ (Schwingungsmethode).

Сначала опредѣляютъ нулевое дѣленіе вѣсовъ, для чего вѣсы приводятся ненагруженными въ колебательное движеніе, наблюдаютъ нечетное число раскачиваній (5)<sup>1)</sup> и берутъ среднее изъ этихъ отсчетовъ. Для полученія чиселъ съ однимъ и тѣмъ же знакомъ шкалу нумерируютъ слѣва направо отъ 0 до 20, такъ что нулевое дѣленіе, при равныхъ по длинѣ плечахъ коромысла, должно было бы находиться при 10 дѣленіи шкалы.

Затѣмъ опредѣляютъ чувствительность вѣсовъ по отношенію къ взвѣшиваемому тѣлу. Для этого предметъ кладутъ на лѣвую чашку вѣсовъ, по возможности, точно уравниваютъ разновѣсками, накладываемыми на правую чашку и отмѣчаютъ дѣленіе шкалы, которое соотвѣтствуетъ положенію равновѣсія. Прибавивъ затѣмъ къ разновѣскамъ 1 *мг.*, снова отмѣчаютъ дѣленіе шкалы, отвѣчающее положенію равновѣсія.

Разница (d) между послѣднимъ и предшествовавшимъ числомъ дѣленій шкалы составляетъ чувствительность вѣсовъ. Предположимъ, что нулевое дѣленіе или положеніе равновѣсія при ненагруженныхъ вѣсахъ опредѣляется дѣленіемъ 10·22; то же положеніе при взвѣшиваніи тѣла съ нагрузкой въ 19·723 *гр.* пусть будетъ при 9·80, а при уменьшеніи нагрузки на 1 *мг.* т. е. при 19·722 *гр.*, положеніе равновѣсія пусть опредѣляется дѣленіемъ 12·32. Отсюда выводится чувствительность вѣсовъ; а именно она равняется 12·32—9·80=2·52 дѣленіямъ шкалы.

Такъ какъ нулевое дѣленіе находится при 10·22 дѣленіи, а при грузѣ въ 19·723 *гр.* положенію равновѣсія соотвѣтствуетъ 9·80, то отсюда слѣдуетъ, что тѣло было слишкомъ легкимъ, иначе говоря, на правой чашкѣ находилось слишкомъ много разновѣсокъ и излишекъ составляетъ ту величину, которая необходима, чтобы положеніе равновѣсія при 9·80 дѣленія передвинуть на нулевой пунктъ, т. е. на 10·22—9·80=0·42 дѣленія шкалы. Величину этого излишка мы получаемъ на основаніи опредѣленія чувствительности вѣсовъ слѣдующимъ образомъ:

Такъ какъ 2·52 дѣленія шкалы отвѣчаютъ 1 *мг.*, то 0·42 дѣленія шкалы отвѣчаютъ тому именно вѣсу, который мы должны отнять отъ 19·723 *гр.*, чтобы достигнуть нулевого дѣленія, т. е.

$$2·52 : 1 = 0·42 : x$$

$$x = \frac{0·42}{2·52} = 0·17 \text{ мг. или, круглымъ числомъ, } 0·2 \text{ мг.}$$

<sup>1)</sup> Первые два качанія не принимаются въ расчетъ, такъ какъ они, обусловленные сотрисеніемъ вѣсовъ при закрываніи дверецъ вѣсового шкафа и т. д., неточны.

Поэтому действительный вѣсъ тѣла въ воздухѣ будетъ равенъ:

$$19.723 - 0.0002 = 19.9228 \text{ } ^1) \text{ гр.}$$

При взвѣшиваніи слѣдуетъ пріучиться отмѣчать свои наблюденія одинаково, а именно слѣдующимъ образомъ:

Необходимо, напр., взвѣсить платиновый тигель.

	Нулевое дѣленіе.		I. Дѣленіе, соответствующее положенію равновѣсія при нагрузкѣ въ 12.052 гр.		II. Дѣленіе, соответствующее положенію равновѣсія при нагрузкѣ въ 12.053 гр.	
	налѣво	направо	налѣво	направо	налѣво	направо
	4.2	17.6	5.8	18.7	3.5	15.8
	4.6	17.1	6.2	18.3	3.8	15.4
	5.1		6.6		4.2	
Сумма=13.9		34.7	18.6	37.0	11.5	31.2
Среднес=4.63		17.35	6.2	18.5	3.83	15.60
		4.63		6.2		3.83
Сумма обонхъ средн. чиселъ =21.98				24.7		19.43
Среднес=10.99				12.35		9.71

Чувствительность=12.35—9.71=2.64 дѣленіямъ шкалы

$$12.35 - 10.99 = 1.36 \text{ дѣлений шкалы}$$

$$1.36 : 2.64 = 0.5 \text{ мгр.}$$

$$\text{Вѣсъ тигля} = 12.052 + 0.5 \text{ мгр.} = \mathbf{12.0525 \text{ гр.}}$$

Чувствительность вѣсовъ варьируетъ нѣсколько въ зависимости отъ величины нагрузки.

Проще всего, разъ навсегда, опредѣлить чувствительность для 50 гр.—20 гр.—10 гр.—5 гр. и 2 гр., полученные результаты записать, записку положить въ вѣсы и пользоваться ею по мѣрѣ надобности.

Примѣръ. Чувствительность вѣсовъ

при нагрузкѣ въ	была опредѣлена въ
50 гр.	2.23 дѣленія шкалы
20 гр.	2.23 " "
10 гр.	2.64 " "
5 гр.	2.66 " "
2 гр.	2.66 " "

Опредѣленіе нулевого дѣленія должно производиться при каждомъ взвѣшиваніи. Если необходимо произвести нѣсколько взвѣшиваній одно за другимъ, то достаточно найти нулевое дѣленіе до и послѣ взвѣшиваній и взять среднее изъ обонхъ. При очень большой нагрузкѣ слѣдовало бы до и послѣ каждого взвѣшиванія опредѣлять нулевое дѣленіе и пользоваться средней величиной для каждого взвѣшиванія.

<sup>1)</sup> Такъ какъ на большинство аналитическихъ вѣсовъ едва-ли можно взвѣшивать съ точностью большею, чѣмъ  $\frac{1}{10}$  мгр., то при взвѣшиваніи останавливаются на 4-омъ десятичномъ знакѣ. Если-бы при вычисленіи пятый десятичный знакъ равнялся 6 или большому числу, то увеличиваютъ 4-ый знакъ на 1.

**Приведеніе вѣса даннаго тѣла въ воздухѣ къ вѣсу его въ пустотѣ.**

Такъ какъ большая часть нашихъ взвѣшиваній производится въ воздухѣ посредствомъ латунныхъ разновѣсокъ, то мы дѣлаемъ ошибку, обуславливаемую давленіемъ воздуха (снизу вверхъ). Ошибка эта настолько мала, что ею можно пренебречь при обыкновенныхъ анализахъ; но при болѣе точныхъ работахъ, какъ напр., при опредѣленіи атомныхъ вѣсовъ, калиброваніи измѣрительныхъ сосудовъ и т. п., ее необходимо принимать во вниманіе. Въ такихъ случаяхъ вѣсъ въ воздухѣ приводятъ къ вѣсу въ безвоздушномъ пространствѣ слѣдующимъ образомъ:

1 к. см. воздуха вѣситъ при 15° С и давленіи въ 760 мм. 0.0012 гр.

Удѣльный вѣсъ латуни <sup>1)</sup> = 8.0 = s'.

Удѣльный вѣсъ взвѣшиваемаго тѣла = s.

Тѣло уравнивается въ воздухѣ р граммами.

Потеря тѣла въ вѣсѣ =  $\frac{p}{s} \cdot 0.0012$  гр.

Потеря въ вѣсѣ разновѣски въ р гр. =  $\frac{p}{s'}$  · 0.0012 гр.

Поэтому общая потеря =  $p \left( \frac{0.0012}{s} - \frac{0.0012}{s'} \right)$ ; слѣдова-

тельно это тѣло вѣсило бы въ безвоздушномъ пространствѣ больше на вышеприведенную величину, т. е.

$$p_0 = p + p \cdot 0.0012 \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{s'} \right)$$

Чтобы избавить себя отъ вычисленій, пользуются нижеслѣдующей таблицей для поправокъ Kohlrausch'a.

**Приведеніе взвѣшиванія, произведеннаго латунными разновѣсками, въ воздухѣ къ взвѣшиванію въ безвоздушномъ пространствѣ по F. Kohlrausch'y.**

s	k	s	k	s	k
0.7	+1.57	2.0	+0.457	8	+0.007
0.8	1.36	2.5	0.337	9	-0.010
0.9	1.19	3.0	0.257	10	-0.023
1.0	1.06	3.5	0.200	11	-0.034
1.1	0.95	4.0	0.157	12	0.043
1.2	0.86	4.5	0.124	13	-0.051
1.3	0.78	5.0	0.097	14	-0.057
1.4	0.71	5.5	0.075	15	-0.063
1.5	0.66	6.0	0.057	16	-0.068
1.6	0.61	6.5	0.042	17	-0.072
1.7	0.56	7.0	0.029	18	-0.076
1.8	0.52	7.5	0.017	19	-0.080
1.9	0.49	8.0	+0.007	20	-0.083
2.0	+0.46			21	+0.086

<sup>1)</sup> Удѣльный вѣсъ латуни 8.4, но уд. вѣсъ латунныхъ разновѣсокъ съ привинченными головками—8.0.

$$k = 1.20 \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{8.0} \right) \text{ mgr}$$

Если тѣло, уд. вѣсъ котораго  $s$ , вѣсится въ воздухѣ  $g$  граммъ, то къ этому вѣсу нужно прибавить  $gk$  миллиграммъ, чтобы привести къ вѣсу его въ безвоздушномъ пространствѣ.

### Провѣрка разновѣсокъ.

Хотя изготовленіе разновѣсокъ въ настоящее время достигло большого совершенства, тѣмъ не менѣе ихъ слѣдуетъ подвергать провѣркѣ.

Для большинства аналитическихъ работъ не столько важно, чтобы 50-граммовая разновѣска отвѣчала дѣйствительно 50 гр., сколько то, чтобы отдѣльныя разновѣски находились между собою въ правильномъ отношеніи.

Большая часть наборовъ разновѣсокъ состоитъ изъ слѣдующихъ разновѣсокъ: 50 гр.—20 гр.—10 гр.—10' гр.—5 гр.—2 гр.—1 гр.—1' гр.—1" гр.—0.5 гр.—0.2 гр.—0.1 гр.—0.1' гр.—0.05 гр.—0.02 гр.—0.01 гр.—0.01' гр.—рейтеръ=0.01 гр.; кромѣ того, разновѣски въ 5, 2, 1, 1, 1 миллиграммъ.

Провѣрка производится слѣдующимъ образомъ: <sup>1)</sup>

Исходятъ изъ того предположенія, что вѣсъ всѣхъ большихъ разновѣсокъ равенъ 100 гр. и сравниваютъ путемъ двойного взвѣшивания полученный вѣсъ отдѣльныхъ разновѣсокъ другъ съ другомъ. Напр. 50 гр. сравниваютъ съ 20+10+10'+5+2+1+1'+1" и находятъ:

$$\begin{array}{lcl} 1. & \text{на лѣвой чашкѣ} & \text{на правой чашкѣ} \\ & 50 \text{ гр.} + 0.31 \text{ mgr.} & = (20+10+10'+\dots) \\ 2. & \text{на лѣвой чашкѣ} & \text{на правой чашкѣ} \\ & (20+10+10'+\dots) & = 50 \text{ гр.} + 0.61 \text{ mgr.,} \end{array}$$

отсюда слѣдуетъ:

$$50 \text{ гр.} + \frac{0.31 \text{ mgr.} + 0.61 \text{ mgr.}}{2} = 50 \text{ гр.} + 0.46 \text{ mgr.} = (20 \text{ гр.} + 10+10'+\dots)$$

или  $50 \text{ гр.} = (20 \text{ гр.} + 10+10'+\dots) - 0.46 \text{ mgr.}$

Подобнымъ же путемъ сравниваютъ и другія разновѣски. Найдено, напримѣръ, что

$$\begin{array}{lcl} 50 \text{ гр.} & = (20+10+10'+\dots) \text{ гр.} & + A \text{ mgr.} \\ 20 \text{ гр.} & = 10+10' \text{ гр.} & + B \text{ mgr.} \\ 10' \text{ гр.} & = 10 \text{ гр.} & + C \text{ mgr.} \text{ } ^2) \\ (5+2+1+\dots) & = 10 \text{ гр.} & + D \text{ mgr.} \end{array}$$

<sup>1)</sup> Kohlrausch: Leitfaden der prakt. Phys. V изданіе, стр. 34.

<sup>2)</sup> Чтобы отличить одноименныя разновѣски другъ отъ друга, на нихъ наводятъ ножомъ какіе-нибудь знаки.



гдѣ А, В, С и D могутъ быть положительными или отрицательными величинами.

Если теперь (50+20+10+10'+...) обозначимъ=100 гр. и выразимъ всё разновѣски въ 10-граммовой разновѣскѣ (безъ помѣтки), то получимъ:

$$10 \times 10 + A + 2B + 4C + 2D = (50 + 20 + 10 + \dots) = 100 \text{ гр.}$$

а 10-граммовая разновѣска (безъ помѣтки) равна:

$$10 = 10 - \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10}$$

Полагая  $\frac{A + 2B + 4C + 2D}{10} = S$ , получимъ

$$\begin{aligned} 10 &= 10 \text{ гр.} - S \\ 10' &= 10 \text{ " } - S + C \\ 5 + 2 + 1 + 1' + 1'' &= 10 \text{ " } - S + D \\ 20 &= 20 \text{ " } - 2S + B + C \\ 50 &= 50 \text{ " } - 5S + A + B + 2C + D = \\ &= 50 \text{ " } + \frac{1}{2}A. \end{aligned}$$

Сумма  $\frac{1}{2}A + B + 2C + D = 5S$  должна равняться нулю. Это служить проверкой правильности наблюдений.

Такимъ же образомъ, при сравненіи 5-граммовой разновѣски съ  $2 + 1 + 1' + 1''$  находятъ:

$$\begin{aligned} 5 &= 2 + 1 + 1' + 1'' + a \\ 2 &= 1 + 1' + b \\ 1' &= 1 + c \\ 1'' &= 1 + d \end{aligned}$$

По вышеприведенному опредѣленію  $5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = 10 - S + D$ , поэтому

$$10 \times 1 + a + 2b + 4c + 2d = 10 - S + D$$

и 
$$1 = 1 - \frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10}$$

Полагая  $\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = s$ , получаемъ:

$$\begin{aligned} 1 &= 1 \text{ гр.} - s \\ 1' &= 1 \text{ " } - s + c \\ 1'' &= 1 \text{ " } - s + d \\ 2 &= 2 \text{ " } - 2s + b + c \\ 5 &= 5 \text{ " } - 5s + a + b + 2c + d \end{aligned}$$

Затѣмъ при сравненіи 1-граммовой разновѣски съ

$0\cdot5 + 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta$  <sup>1)</sup> находятъ:

$$0\cdot5 + 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta = 1 + \alpha = 1 - s + \alpha$$

Далѣе находятъ, что

$$\begin{array}{r} 0\cdot5 = 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta + \beta \\ 0\cdot2 = 0\cdot1 + 0\cdot1' \quad \quad \quad + \gamma \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad + \delta \\ \Delta = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad \quad + \sigma \end{array}$$

поэтому

$$0\cdot5 + 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta = 10\cdot0\cdot1 + \beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma = 1 - s + \alpha$$

и

$$0\cdot1 = 0\cdot1 \frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10}$$

Полагая, что  $\frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10} = s'$

получаемъ

$$\begin{array}{r} 0\cdot1 = 0\cdot1 \text{ зр.} - s' \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 \text{ " } - s' + \delta \\ 0\cdot2 = 0\cdot2 \text{ " } - 2s' + \delta + \gamma \\ 0\cdot5 = 0\cdot5 \text{ " } - 5s' + \beta + \gamma + 2\delta + \sigma \\ \Delta = 0\cdot1 \text{ " } - s' + \sigma \end{array}$$

Теперь слѣдуютъ сантиграммовыя разновѣски и рейтеръ, сумма которыхъ  $\Delta = 0\cdot1 - s' + \sigma$ , такимъ образомъ:

$$0\cdot05 + 0\cdot2 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{рейтеръ} = 0\cdot1 - s' + \sigma$$

Такъ какъ

$$\begin{array}{r} 0\cdot05 = 0\cdot02 + 0\cdot01 + \text{рейтеръ} + l \\ 0\cdot02 = 0\cdot01 + 0\cdot01' \quad \quad \quad + m \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + n \\ \text{рейтеръ} = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + o \end{array}$$

то

$$0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{рейтеръ} = 10\cdot0\cdot01 + l + 2m + 4n + 2o = 100 - s' + \sigma$$

и

$$0\cdot01 = 0\cdot01 \frac{l + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10}$$

Если  $\frac{l + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10} = s''$

то

$$\begin{array}{r} 0\cdot01 = 0\cdot01 \text{ зр.} - s'' \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 \text{ " } - s'' + n \\ 0\cdot02 = 0\cdot02 \text{ " } - 2s'' + m + n \\ 0\cdot05 = 0\cdot05 \text{ " } - 5s'' + l + m + 2n + o \\ \text{рейтеръ} = 0\cdot01 \text{ " } - s'' + o \end{array}$$

<sup>1)</sup>  $\Delta = 0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{рейтеръ}$ .

Таблица для проверки разновѣсокъ.

$50 = 50 \text{ гр.} + \frac{1}{2} A$ $20 = 20 \text{ " } - 2S + B + C$ $10 = 10 \text{ " } - S$ $10' = 10 \text{ " } - S + C$	$5 + 2 + 1 + 1' + 1'' =$ $\frac{10}{10}$ $= 10 \text{ гр.} - S + D$	$0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta =$ $\frac{1}{1}$ $= 1 \text{ гр.} - s + \alpha$	$\frac{0.1}{\Delta = 0.1 \text{ гр.} - s' + \sigma}$
$5 \left. \begin{array}{l} 2 \\ 1 \\ 1' \\ 1'' \end{array} \right\} = 10 \text{ гр.} - S + D$	$5 = 5 \text{ гр.} - 5s + a + b +$ $+ 2c + d$ $2 = 2 \text{ " } - 2s + b + c$ $1 = 1 \text{ " } - s$ $1' = 1 \text{ " } - s + c$ $1'' = 1 \text{ " } - s + d$	$0.5 = 0.5 \text{ гр.} - 5s'' + \beta + \gamma +$ $+ 2\delta + \sigma$ $0.2 = 0.2 \text{ " } - 2s' + \gamma + \delta$ $0.1 = 0.1 \text{ " } - s'$ $0.1' = 0.1 \text{ " } - s' + \delta$ $\Delta = 0.1 \text{ " } - s' + \sigma$	$0.05 = 0.05 \text{ гр.} - 5s'' + 1 +$ $+ m + 2n + o$ $0.02 = 0.02 \text{ гр.} - 2s'' + m +$ $+ n$ $0.01 = 0.01 \text{ " } - s''$ $0.01' = 0.01 \text{ " } - s'' + n$ рейтеръ = $0.01 \text{ " } - s'' = 0$
сумма = 100 гр	10 гр. - S + D	1 гр. - s + α	0.1 гр. - s' + σ

<sup>1)</sup>  $\Delta = 0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + \text{рейтеръ (рейтеръ} = 0.01 \text{ гр.)}$ .

Съ миллиграммовыми разновѣсками поступаютъ точно такимъ же образомъ. Удобнѣе и почти съ той же точностью работаютъ посредствомъ рейтера, опуская его на цѣлое дѣленіе плеча коромысла, и получаютъ такимъ путемъ цѣлые миллиграммы; дробныя части миллиграмма вычисляются всегда на основаніи чувствительности вѣсовъ.

Никогда не слѣдуетъ разновѣски брать пальцами, но пинцетомъ, для того предназначеннымъ; никогда не слѣдуетъ накладывать или снимать грузъ, не арретировавъ предварительно вѣсовъ.

## 2. Фильтрованіе и промываніе осадковъ.

Какъ великъ долженъ быть фильтръ и какъ часто необходимо промывать осадки? Мы отвѣтимъ сначала на второй вопросъ. Промываніе должно было бы продолжаться до тѣхъ поръ, пока смываемое растворимое тѣло не будетъ окончательно удалено. Но очевидно, что этотъ моментъ никогда не достигается, такъ какъ часть раствора всегда остается въ фильтрѣ; да для практики это и неважно.

Если мы на столько удалили растворимое тѣло, что для остающейся части его вѣсы наши окажутся нечувствительными, то мы можемъ считать осадокъ промытымъ.

При промываніи не только должно быть, по возможности, вполне удаляемо растворимое вещество, но необходимо стараться достигнуть этого, примѣняя возможно малыя количества промывной жидкости.

Нѣтъ осадка абсолютно нерастворимаго; поэтому ясно, что всякій излишній избытокъ промывной жидкости будетъ вредить, удаляя частицы осадка, и при взвѣшиваніи такого осадка окажутся потери тѣмъ большія, чѣмъ болѣе былъ примѣненъ избытокъ промывной жидкости.

Количество примѣняемой промывной жидкости находится въ зависимости отъ природы промываемаго осадка. Аморфные, студенистые осадки требуютъ больше ея, чѣмъ кристаллическіе, порошкособразные осадки.<sup>1)</sup> Обыкновенно промываніе слѣдуетъ продолжать до тѣхъ поръ, пока удаляемое тѣло уже не можетъ быть качественно обнаружено въ послѣднемъ фильтратѣ. Но какъ быть, когда фильтратъ необходимъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій? Ясно, что въ такихъ случаяхъ нельзя слишкомъ рано приступать къ качественной пробѣ. Является, конечно, вопросъ: когда же можно приступить къ послѣдней?

Предположимъ, что осадокъ находится на фильтрѣ, емкостью въ 10 куб. с., растворъ прошелъ черезъ фильтръ до послѣдней капли и количество его, удержанное фильтромъ и осадкомъ, равное, допустимъ, 1 куб. с. содержитъ 0.1 гр. раствореннаго твердаго вещества, котораго должно быть удалено промываніемъ.

<sup>1)</sup> То обстоятельство, что нѣкоторые осадки труднѣе промываются, чѣмъ другіе, объясняется степенью абсорбціи (Оствальдъ, Научныя основы аналитической химіи. Стр. 19 нѣмецкаго изданія и стр. 15 - 18 русскаго перевода), различной для различныхъ осадковъ.

См. также Оствальдъ «Основы неорганич. химіи», стр. 367.

Наполняя фильтр до верхняго края промывной жидкостью, дають ей  $n$ -разъ стекать до послѣдней капли, пока, наконецъ, на фильтрѣ останется только еще  $\frac{9}{100}$  мгр. или еще меньше удаляемаго тѣла.

Каждый разъ черезъ фильтръ процеживается 9 куб. с жидкости и 1 куб. с. остается; такимъ образомъ было удалено:

	п о с л ѣ	и	о с т а л о с ь п о с л ѣ
1	промыванія 0.1 . $\frac{9}{10}$ гр.	1	промыванія 0.1 . $\frac{1}{10}$ гр.
2	" 0.1 . $\frac{9}{10} \cdot \frac{1}{10}$ гр.	2	" 0.1 . $\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10}$ гр.
3	" 0.1 . $\frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^2$ гр.	3	" 0.1 . $(\frac{1}{10})^2$ гр.
⋮		⋮	

$n$ -кратн. 0.1  $\frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^{n-1}$  гр.  $n$ -кратн. промыв. 0.1 .  $\frac{1}{10}^{n-1}$  гр.

Такимъ образомъ, послѣ  $n$ -кратнаго промыванія мы удалили количество, представляющее собою сумму членовъ убывающей геометрической прогрессіи, въ которой начальный членъ = 0.1 .  $\frac{9}{10}$ , а знаменатель =  $\frac{1}{10}$ .

Если  $n=4$ , то сумма:

$$\Sigma = \frac{0.1 \cdot \frac{9}{10} [(\frac{1}{10})^4 - 1]}{\frac{1}{10} - 1} = 0.09999 \text{ гр.}$$

Послѣ 4-кратнаго промыванія мы бы удалили 0.09999 гр. вещества, загрязняющаго промываемое тѣло. Такъ какъ по нашему предположенію вещества этого было 0.1 гр., то въ осадкѣ остается 0.00001 гр., т. е. невѣсомое количество.

Такимъ образомъ, промывши осадокъ 4 раза, качественной пробѣ на удаляемое вещество начинаютъ подвергать лишь пятую и слѣдующія за ней промывныя воды.

Часто бываетъ достаточно 4-кратнаго промыванія, но часто также эта цѣль достигается послѣ большаго числа, даже лишь послѣ 10—20-кратнаго промыванія. Продолжительность промыванія будетъ указываема при каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

Вернемся теперь ко второму интересующему насъ вопросу. Что нужно сдѣлать, чтобы при промываніи затрачивать мѣтшимъ

промывной жидкости? Какъ мы уже выше видѣли, всякій осадокъ требуетъ по меньшей мѣрѣ 4-кратной промывки, при этомъ фильтръ всякій разъ долженъ быть полнымъ, слѣдовательно вмѣстѣ съ величиной фильтра должно также увеличиваться и количество промывной жидкости.

Поэтому необходимо пользоваться, по возможности, маленькимъ фильтромъ, безразлично, много ли или мало имѣется жидкости. При выборѣ

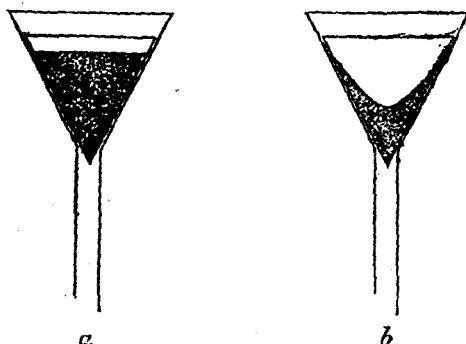


Рис. 4.

фильтра величина послѣдняго должна быть въ соответ-

ствѣн съ величиной осадка, а не съ количествомъ жидкости.

Но фильтръ не долженъ быть также слишкомъ малъ. Его не слѣдуетъ наполнять до краевъ осадкомъ, послѣдній долженъ быть приблизительно на 5 мм ниже края фильтра; фильтръ также не долженъ выполняться осадкомъ до самаго верха, какъ это представлено, напримѣръ, на рис. 4 а, но какъ на рис. 4 б, въ противномъ случаѣ не будетъ достаточно мѣста для промывной жидкости.

Примѣненіе слишкомъ большихъ фильтровъ принадлежитъ къ грубѣйшимъ аналитическимъ ошибкамъ.

### 3. Сушеніе и сжиганіе осадковъ.

Прежде чѣмъ взвѣсить осадокъ, его необходимо вполнѣ просушить. Осадки, переносящіе прокалываніе безъ потери въ вѣсѣ, сжигаютъ по одному изъ нижеприводимыхъ способовъ слѣдующимъ образомъ:

#### а) Осадокъ сжигается сухимъ.

Этотъ способъ, при которомъ освобожденный отъ осадка фильтръ сжигаютъ отдѣльно, полученную при этомъ золу прибавляютъ къ главной массѣ и затѣмъ прокалываютъ до постоянного вѣса, примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда продукты сгорания бумаги дѣйствуютъ возстановляюще на прокалываемое тѣло, напримѣръ, на хлористое серебро, сѣрнокислый свинецъ, окись висмута и т. д.

Эта операція требуетъ предварительно полной просушки осадка при 100° С. Для этой цѣли воронку, содержащую осадокъ, тщательно покрываютъ фильтровальной бумагой и, поставивъ въ сушильный шкафъ, лучше всего въ паровой, сушатъ при 100°. Затѣмъ взвѣшенный тигель, въ которомъ долженъ быть опредѣленъ вѣсъ осадка, ставятъ на кусокъ глянцевитой бумаги, величиной въ 20 см<sup>2</sup>. (рис. 6, слѣва), осторожно высыпаютъ сухой осадокъ въ тигель и стараются также перенести въ тигель, насколько это возможно при легкомъ стираніи платиновымъ шпателемъ, частицы осадка, приставшія къ фильтру. Упавшія на глянцевитую бумагу частицы сбрасываютъ въ тигель посредствомъ бородки гусиного

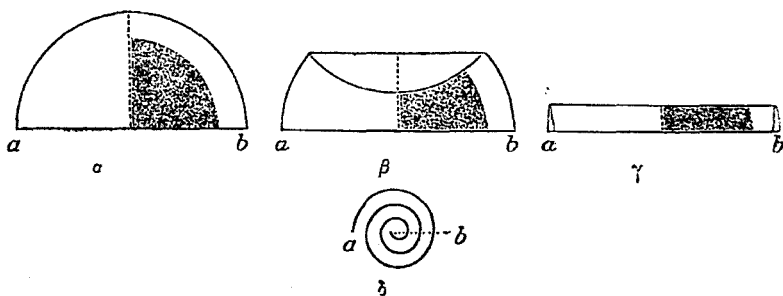


Рис. 5.

пера (рис. 6, впереди). На фильтрѣ всегда остаются еще небольшія частицы осадка, которыя должны быть взвѣшены. Для этого сжи-

гаютъ фильтръ, причѣмъ остающійся послѣ сожженія пепель, состоящій изъ осадка и золы фильтра, взвѣшивается или отдѣльно или присоединяется къ главной массѣ осадка<sup>1)</sup>.

Озоленіе фильтра съ приставшими къ нему небольшими частіцами осадка лучше всего производить (по Бунзену) слѣдующимъ образомъ: фильтръ складывается такъ, чтобы осадокъ нахо-

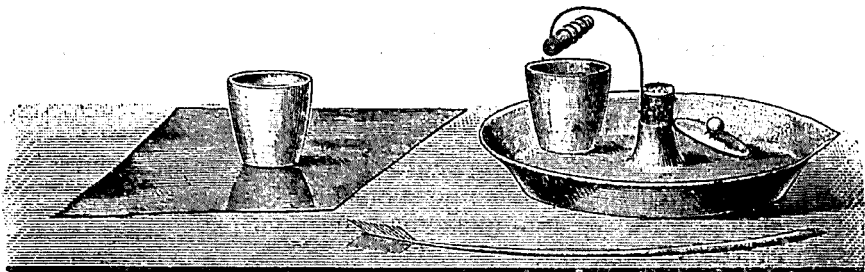


Рис. 6.

дился на половинѣ, обозначенной на рисункѣ 5 а пунктиромъ, а затѣмъ какъ на рис. β, γ, послѣ чего полоску сворачиваютъ такъ (δ), чтобы свободная отъ осадка часть фильтра находилась *снаружи*. Свертокъ обматывается толстой прокаленной платиновой проволокой, какъ это изображено на рис 6, укрѣпляется посредствомъ пробки въ отверстіи фарфоровой тарелки и затѣмъ, подставивъ подъ свертокъ тигель, зажигаютъ фильтръ пламенемъ газовой горѣлки. Удаливъ пламя, даютъ бумагѣ спокойно горѣть и истлѣть. Если бы остались обугленные частицы фильтра, то къ нимъ осторожно прикасаются нѣсколько разъ подрядъ пламенемъ до тѣхъ поръ, пока тлѣніе уже не будетъ замѣтно. (Нужно остерегаться сильнаго накаливанія). Золу сбрасываютъ затѣмъ въ тигель (посредствомъ легкаго толчка или бородкой пера), покрываютъ послѣдній крышкой и, нагрѣвая сначала надъ совсемъ маленькимъ пламенемъ, постепенно увеличиваютъ его до предписываемой иногда температуры. Удаливъ послѣ этого пламя, даютъ тиглю нѣсколько охладиться и еще теплымъ, но не накаленнымъ ставить въ эксикаторъ (рис. 7).

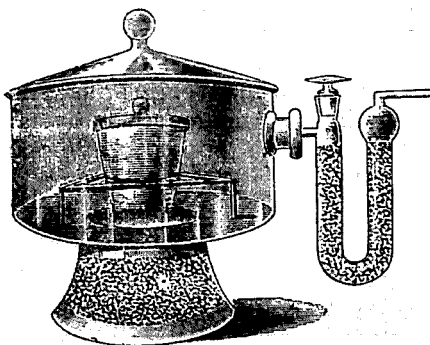


Рис. 7.

По охлажденіи (по меньшей мѣрѣ  $\frac{3}{4}$  часа для фарфороваго тигля и 20 минутъ для платиноваго) взвѣшиваютъ тигель.

Многіе осадки при такой обработкѣ восстанавливаются; хло-

<sup>1)</sup> При пользованіи фильтровальной бумагой Schleicher'a и Schull'a вѣсъ золы можетъ быть въ большинствѣ случаевъ и не принимаемъ въ расчетъ. Но если имѣется бумага неизвѣстнаго происхожденія, то необходимо въ ней предварительно опредѣлить содержаніе золы и количество послѣдней вычестъ изъ вѣса осадка + зола.

ристое серебро, сѣрноокислый свинецъ и нѣкоторыя другія соединенія возстановляются до металла. Но такъ какъ эти металлы трудно-летучи, то потери въ нихъ не происходятъ, теряется только анионъ: хлоръ при хлористомъ серебрѣ и  $SO_4$  при сѣрно-кисломъ свинцѣ. Но эти потери могутъ быть возстановлены: для этого металлъ въ тиглѣ смачиваютъ нѣсколькими каплями азотной кислоты и къ образовавшемуся азотнокислomu серебру прибавляютъ соляной кислоты или къ азотнокислomu свинцу—сѣрной кислоты, осторожнымъ нагрѣваніемъ выпариваютъ избытокъ кислоты и взвѣшиваютъ. Единственная опасность при этомъ способѣ заключается въ слишкомъ сильномъ накачиваніи при озоленіи фильтра, когда возстановленный металлъ, плавясь, можетъ сплавиться съ платиновой проволокой. Но если фильтръ свертывать такъ, какъ выше было указано, то между платиновой проволокой и осадкомъ будетъ находиться всегда бумага свободная отъ осадка, которая при озоленіи даетъ хотя и невѣсомый зольный слой, но все-таки предохраняющій платину отъ соприкосновенія съ металломъ, при условіи, чтобы накачиваніе не производилось до температуры плавленія металла.

Многіе осадки при такомъ способѣ озоленія настолько измѣняются, что исключается возможность полученія правильныхъ результатовъ, напримѣръ,  $Mg(NH_4)AsO_4$ ,  $K_2PtCl_6$  и т. п. Въ такихъ случаяхъ фильтръ не сжигается, но осадокъ, собранный на предварительно при опредѣленной температурѣ высушенный и затѣмъ взвѣшенный фильтръ, сушится при той-же самой температурѣ, послѣ чего взвѣшивается.

Чтобы высушить фильтръ, его кладутъ на часовое стекло въ сушильный шкафъ <sup>1)</sup> (рис. 8а) и рядомъ ставятъ широкогорлый стаканчикъ для взвѣшиванія, открывъ его. Установивъ темпера-

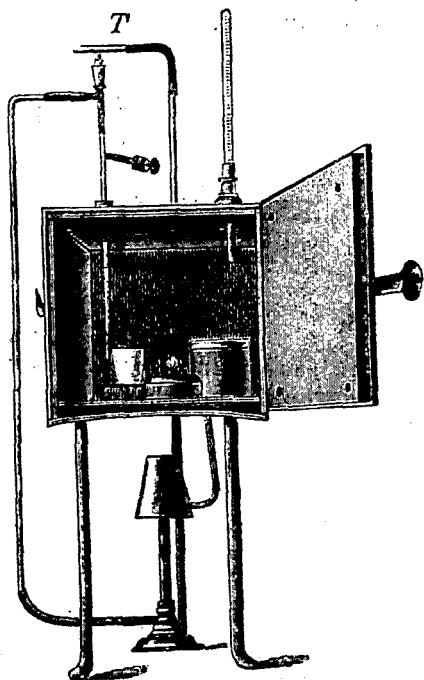


Рис. 8 а.

<sup>1)</sup> Изображенный на рис. 8а сушильный шкафъ выложенъ изнутри (по предложенію автора) шестью вынимающимися фарфоровыми досками. Этими совершенно исключается возможность загрязненія просушиваемого вещества частями окисловъ, ниспадающихъ съ металлическихъ стѣнокъ. Верхняя доска снабжена 2 отверстиями, черезъ которыя проходитъ термометръ и терморегуляторъ. Эта доска прикрѣпляется къ крышкѣ шкафа слѣдующимъ образомъ: черезъ отверстие въ фарфоровой доскѣ Р (рис. 8б) вставляютъ снизу стеклянную трубку Г съ широкимъ краемъ г г и утолщеніемъ а а и укрѣпляютъ ее, для чего между утолщеніемъ а а и верхней стѣнкой сушильнаго шкафа К заземляютъ азбестовое кольцо А съ прѣзомъ въ одномъ мѣстѣ.



туру до желаемой высоты посредством терморегулятора Т, поддерживают эту температуру в течение  $\frac{1}{2}$ —1 часа; по истечении этого времени, захватив щипцами фильтр, быстро переносят его в стаканчик для взвешивания и открытым ставят последний в эксикатор, снабженный хлоркальциевой трубкой (рис. 7), где дают ему охладиться. Ровно через час закрывают стаканчик для взвешивания, вынимают его из эксикатора, оставляют его на 20 минут на воздух подлѣ вѣсовъ и лишь послѣ этого взвѣшиваютъ. Затѣмъ повторяютъ нагреваніе и взвѣшиваніе точно такимъ-же образомъ, какъ уже выше описано, до тѣхъ поръ, пока два послѣдовательныхъ взвѣшиванія не дадутъ разницы въ вѣсѣ, не превышающей 0.0002—3 гр.

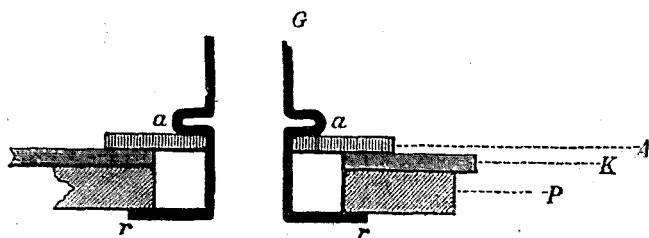


Рис. 8 б.

На взвѣшенный такимъ образомъ фильтръ собираютъ осадокъ, который, послѣ просушки въ воронкѣ при  $100^{\circ}$ , осторожно вынимаютъ вмѣстѣ съ фильтромъ, кладутъ на часовое стекло и точно такъ же сушатъ, какъ фильтръ.

Значительно удобнѣе и точнѣе работа съ тиглями Gooch'a.

Дно у этихъ тиглей, какъ это изображено на рис. 9, продырявлено. Тигель снабжаютъ асбестовымъ фильтромъ, взвѣшиваютъ его послѣ просушки при указанной температурѣ, затѣмъ отфильтровываютъ черезъ него осадокъ, промываютъ, сушатъ и взвѣшиваютъ. Работа съ такими тиглями настолько удобна и точна,

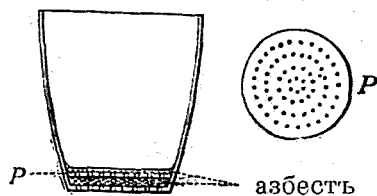


Рис. 9.

что я подробно опишу пользование ими.

#### Приготовление асбестоваго фильтра<sup>1)</sup>.

Длинные и короткія волокна азбеста отдѣльно прокалываютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и по охлажденіи нагреваютъ съ концен-

Доска, образующая дно шкала, покоится на толстой 4-угольной желѣзной рамѣ, такъ что она не приходитъ въ соприкосновеніе съ мѣднымъ дномъ шкала.

Такъ какъ эти доски легко вынимаются, то очистка ихъ не представляетъ большого труда. Единственная изнашивающаяся часть аппарата—это дно, поэтому по моему указанію шкалы приготовляются съ выдвигнымъ дномъ, такъ что послѣднее можно во всякое время замѣнить новымъ.

Вышеописанные шкалы прекрасно изготовляются фирмой Dr. Bender и Hobein въ Цюрихѣ. Они нѣсколько дороги, но зато представляютъ большія преимущества.

<sup>1)</sup> См. Paul, Zeitschr. f. anal. Ch. 31 (1892), стр. 543 и F. Henz, Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), стр. 13.

трированной соляной кислотой въ закрытой фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ въ теченіе одного часа, послѣ чего сливаютъ соляную кислоту, азбестъ переносятъ въ воронку, снабженную платиновымъ конусомъ, и до тѣхъ поръ промываютъ горячей водой (примѣняя насосъ), пока кислота не будетъ вполне удалена. (Фильтратъ не долженъ давать опалесценціи съ азотно-кислымъ серебромъ). Очищенный такимъ образомъ азбестъ сохраняютъ въ стклянкѣ съ притертой пробкой.

Для приготовленія азбестоваго фильтра въ тиглѣ Goosch'a натягиваютъ на воронку тонкую каучуковую трубку *g* (рис. 10) и вставляютъ въ отверстіе послѣдней тигель *T*. Величина воронки должна быть такова, чтобы тигель находился въ ней въ видѣ чемъ положеніи.

На дно тигля кладутъ слой въ 1—2 мм. длинноволокнистаго азбеста, и слегка прижимаютъ его стеклянной палочкой, затѣмъ, перемѣшавъ въ стаканѣ коротковолокнистый азбестъ съ водой, выливаютъ мутную жидкость черезъ тигель, пустивъ въ ходъ подъ очень слабымъ давленіемъ <sup>1)</sup> насосъ.

Послѣ того какъ образуется слой изъ короткихъ азбестовыхъ волоконъ приблизительно въ 1 мм., кладутъ поверхъ азбеста фарфоровую ситчатую пластинку (рис. 9, *P*), придавливаютъ ее слегка стеклянной палочкой и снова льютъ черезъ тигель взмученный въ водѣ азбестъ, такъ чтобы послѣдній покрылъ пластинку. Послѣ этого промываютъ водой до тѣхъ поръ, пока промывныя воды не станутъ совершенно прозрачными. Затѣмъ, высушивъ тигель, при желаемой температурѣ, его взвѣшиваютъ <sup>2)</sup> и тогда онъ готовъ для фильтрованія.

Часто, однако, нѣжныя волокна проходятъ черезъ фильтръ при наполненіи высушеннаго фильтра жидкостью. Чтобы не потерять этихъ волоконъ, *F. Heitz* рекомендуетъ собирать первыя

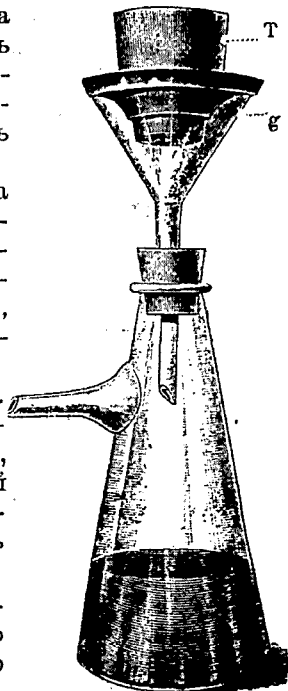


Рис. 10

<sup>1)</sup> Во время фильтраціи слѣдуетъ избѣгать слишкомъ большого давленія, потому что это можетъ вызвать настолько сильное сжатіе осадка и азбеста, что фильтрованіе и промываніе осадка сильно затрудняются. Вслѣдствіе того, что тигель какъ бы подвѣшенъ на каучукъ, устраняется возможность слишкомъ высокаго давленія, потому что какъ только давленіе, перейдетъ за извѣстный предѣлъ, воздухъ прорискаетъ между каучукомъ и стѣнкой тигля и такимъ образомъ каучукъ играетъ въ извѣстной степени роль предохранительнаго клапана.

<sup>2)</sup> Эти азбестовые фильтры по *F. Heitz* безусловно не гигроскопичны, какъ уже равнше на это указывалось (*Ant. Journ. Science* 14, стр. 156). Вынутые изъ эксикатора, они сначала увеличиваются вѣсколко въ вѣсахъ въ сухихъ. Но это свойство присуще также всѣмъ стекляннымъ и фарфоровымъ сосудамъ. Постоявъ 20—30 минутъ въ вѣсовомъ шкалу, они принимаютъ постоянный вѣсъ. При взвѣшиваніи гигроскопическихъ осадковъ тигель вмѣстѣ съ осадкомъ ставятъ въ стаканчикъ для взвѣшиванія, снабженный притертой пробкой, оставляютъ стоять въ вѣсахъ 20—30 минутъ, послѣ чего взвѣшиваютъ.

порціи мутнаго фильтрата. въ сосудѣ, въ которомъ находится отфильтровываемый осадокъ. Послѣ этого фильтратъ всегда свободенъ отъ азбестовыхъ волоконъ.

Одинъ и тотъ же тигель можетъ часто служить для безчисленнаго множества опредѣленій. При значительномъ накопленіи въ тиглѣ осадка удаляютъ верхнюю часть, не разрушая азбестоваго фильтра, и продолжаютъ дальше пользоваться тиглемъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда осадокъ въ тиглѣ Goosch'a долженъ быть слабо накаленъ, тигель вставляютъ, какъ это изобра-

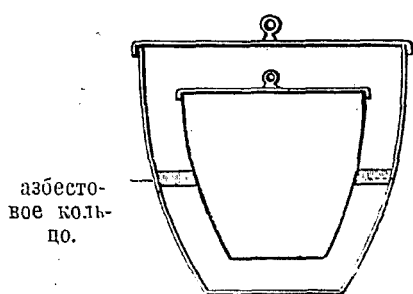


Рис. 11.

жено на рис. 11, въ большой фарфоровый тигель и накаляютъ сначала медленно и затѣмъ сильнѣе; если необходимо, прокаливаніе можетъ быть произведено даже на паяльной горѣлкѣ.

Для многихъ цѣлей предпочтительнѣй, вмѣсто тигля Goosch'a, употреблять стеклянную трубку съ азбестовымъ фильтромъ. Этотъ способъ оказывается особенно удобнымъ тогда, когда осадокъ необходимо прокалить въ струѣ газа.

Значительно удобнѣе фарфоровыхъ Goosch'овскихъ тиглей съ азбестовымъ фильтромъ платиновые Goosch'овскіе тигли, съ платиновымъ фильтромъ по Neubauer'у <sup>1)</sup>; ихъ великолѣпно изготовляетъ фирма W. C. Heraeus <sup>2)</sup> въ Нарау на Майнѣ.

Чтобы въ такомъ тиглѣ прокалить осадокъ, его необходимо вставить въ другой платиновый тигель или, что еще лучше, его прокаливаютъ въ электрической калильной печи Heraeus'a (рис. 12) <sup>3)</sup>; печь включаютъ въ цѣпь переменнаго тока <sup>4)</sup>, вмѣющагося теперь почти вездѣ для цѣлей освѣщенія; приблизительно въ 15 минутъ достигается температура въ 1100° С. Такія печи особенно рекомендуются въ тѣхъ случаяхъ, когда обработкѣ подлежатъ

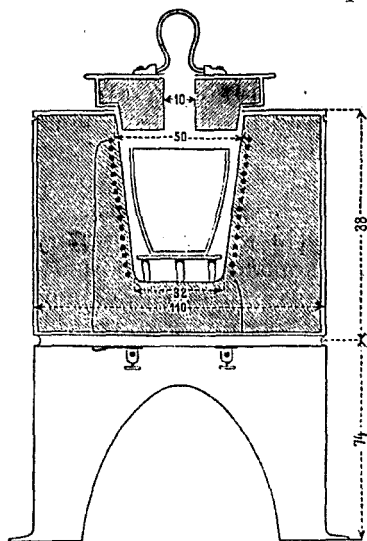


Рис. 12.

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Chemie. 1900, S. 485.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745

<sup>3)</sup> Vgl. F. Haussding, Ch. Ztg. 1906 S. 60.

<sup>4)</sup> Напряжение=110 вольтъ. Heraeus конструируетъ, однако, печи для какаго угодно напряженія.

осадки, могущіе измѣняться подъ вліяніемъ возстановляющихъ газовъ пламени бунзеновской горѣлки, какъ  $Mg_2P_2O_7$   $Mg_2As_2O_7$  и т. п.

в) Осадокъ сжигается „мокрымъ“.

Осадки, не претерѣвающіе значительныхъ измѣненій отъ продуктовъ сгорания фильтра, сжигаются мокрымъ. Для этого, по возможности лучше отсосанный (насосомъ), осадокъ влажнымъ переносятъ въ платиновый тигель, крѣпко прижимаютъ бумагу къ стѣнкѣ тигля, который косо устанавливается на трехугольникъ (рис. 13)<sup>1)</sup>, затѣмъ накаливаютъ крышку, прислоненную подъ угломъ къ верхнему краю тигля, отчего фильтръ скоро высыхаетъ, начинаетъ обжигаться, медленно обугливаться и, наконецъ, сгораетъ. Послѣ этого, медленно передвигая пламя ко дну тигля, прокалываютъ его на увеличенномъ пламени бунзеновской горѣлки или, если это требуется, на паяльной горѣлкѣ.

#### 4. Выпариваніе жидкостей.

Выпариваніе жидкостей производится большею частью на водяной банѣ. Чтобы защитить жидкость отъ пыли, могущей попасть въ чашку извѣи, пользуютя предохранительной воронкой, какъ это изображено на рис. 14.

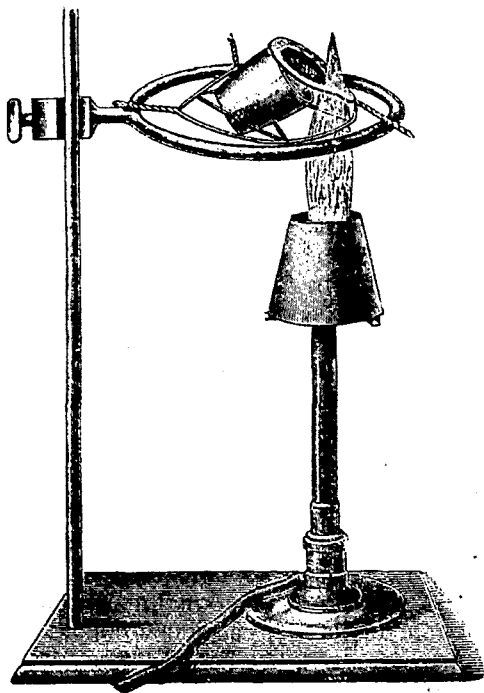


Рис. 13.

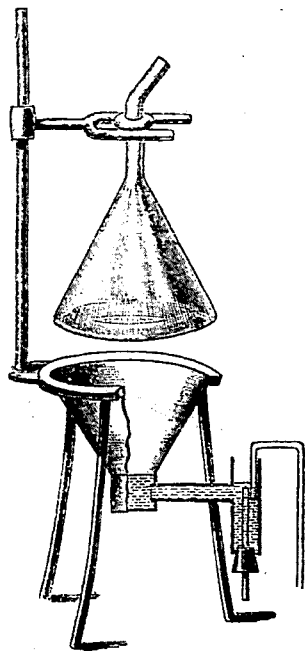


Рис. 14.

<sup>1)</sup> Какъ это видно на рисункѣ, тигель покоится не на желѣзномъ трехугольникѣ, а на находящемся въ послѣднемъ платиновомъ трехугольникѣ. Платиновая посуда не должна приходить въ соприкосновеніе съ раскаленнымъ желѣзомъ, потому что желѣзо сплавляется съ платиной, отчего посуда сильно разрушается.

Въ качествѣ держалки для воронки пользуются фарфоровой вилкой, надѣваемой на желѣзную палку, придѣланную къ ваннѣ и обтянутую каучукомъ.

Если имѣется хорошій вытяжной шкапъ съ стеклянной крышей, то можно обойтись безъ предохранительной воронки.

Когда вытяжной шкапъ непосредственно сообщается съ вытяжной трубой, какъ, напримѣръ, въ Цюрихской лабораторіи, то при большомъ вѣтрѣ пыль въ большомъ количествѣ падаетъ въ шкапъ. Чтобы устранить это, я сдѣлалъ въ своей частной лабораторіи уже много лѣтъ тому назадъ слѣдующее приспособленіе. Вытяжной шкапъ снабженъ покатой герметически закрывающейся стеклянной крышей *aa* (рис. 15) и приблизительно на 15 см. ниже ея находится вторая стеклянная доска *bb*, которая отстаетъ отъ задней стѣнки шкапа приблизительно на 3 см. Между обѣими стеклянными досками выступаетъ глиняная труба *R*, около 15 см. въ діаметрѣ и заходитъ приблизительно на 5 см. за задній край нижней стеклянной доски. Эта труба сообщается съ дымовой трубой *K*, въ которой находится маленькое газовое пламя (на рисункѣ не изображено). Благодаря такому приспособленію, въ шкапъ ничего не попадаетъ: пыль, песокъ и т. п. могущіе туда попасть, остаются на доскѣ *bb*.

При выпариваніи жидкостей на водяной банѣ во взвѣшенныхъ платиновыхъ тигляхъ или чашкахъ слѣдуетъ избѣгать прикосновенія ихъ къ мѣднымъ или стекляннымъ кольцамъ. Лучше всего для этого употреблять фарфоровыя кольца. Въ тѣхъ случаяхъ, когда тигель меньше кольца, пользуются платиновымъ конусомъ съ широкимъ краемъ и отрѣзанной вершиной (рис. 16). Тигель вставляютъ въ конусъ, вставленный въ кольцо (рис. 16 а).

Я пользуюсь для этого латуннымъ конусомъ, выложеннымъ изнутри тонкой платиновой пластинкой.

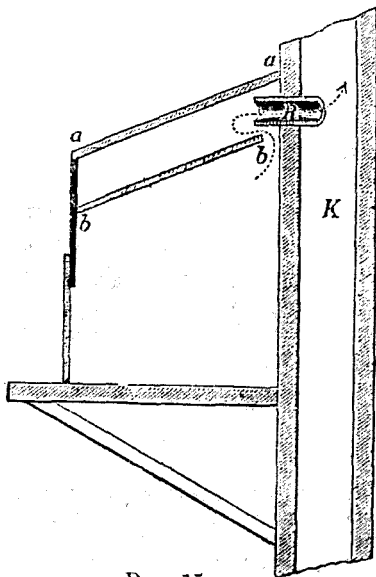


Рис. 15.

Многія вещества обладаютъ свойствомъ „вылезать“ при выпариваніи за края тигля или чашки, причемъ могутъ легко происходить потери; иногда также происходятъ при выпариваніи настолько сильныя толчки, что все содержимое тигля выбрасывается (см. опредѣленіе борной кислоты по Goosch'у). Оба эти явленія могутъ быть легко устранены слѣдующимъ образомъ:

Тигель, выполненный, самое большее, на  $\frac{2}{3}$ , вставляютъ въ цилиндрическую оловянную или латунную спираль *жж*. (рис. 17). Первые два оборота спирали плотно прилегаютъ къ стѣнкамъ той верхней части тигля, которая находится надъ жидкостью, остальные обороты спирали къ тиглю не прикаса-

ются. Если теперь пропускать водяной парь через *a*, то притокъ тепла будетъ происходить преимущественно сверху внизъ, чѣмъ избѣгаются толчки, и такъ какъ верхній край тигля остается горя-

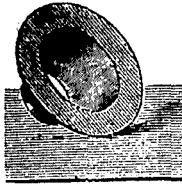


Рис. 16.

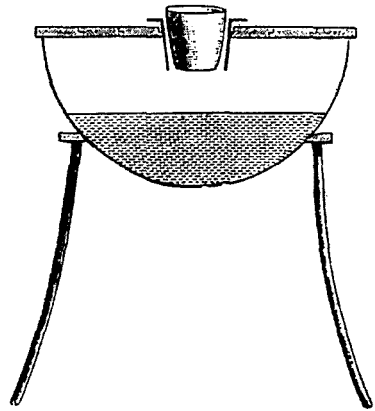


Рис. 16 а. Водная баня съ фарфоровымъ кольцомъ, платинированнымъ конусомъ и тиглемъ.

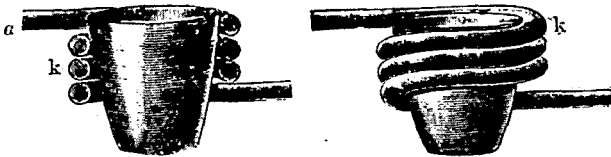


Рис. 17.

чимъ во все время выпариванія, то „вылезаніе“ вещества при этомъ также устраняется. Такимъ путемъ можно, напримѣръ, быстро выпарить алкоголь, не приведя его въ состояніе кипѣнія.

При выпариваніи высококипящихъ жидкостей, какъ, напримѣръ, сѣрная кислота, амиловый алкоголь и т. п., нагреваніе производятъ осторожно отъ руки на голомъ огнѣ, непрерывно двигая пламя подъ тиглемъ, или же на воздушной банѣ; послѣдняя можетъ быть различнымъ образомъ и весьма просто устроена, какъ это видно на рис. 18.

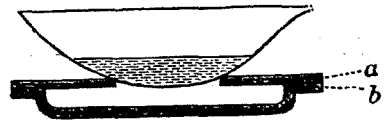


Рис. 18.

*a* = азбестовое кольцо.  
*b* = азбестовая тарелка.

### 5. Сушеніе веществъ въ струѣ газа.

Сушеніе вещества въ струѣ воздуха или угольной кислоты при высокой температурѣ можетъ быть произведено различно. Если вещество должно быть высушено въ лодочкѣ, то примѣняютъ масляную баню (рис. 19), черезъ которую проходятъ мѣдныя трубки. Въ одну изъ трубокъ вставляютъ стеклянную трубку, содержащую

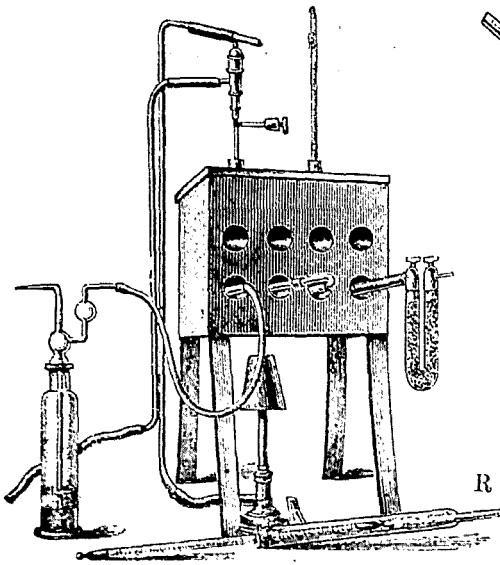


Рис. 19

R = трубка съ термометромъ для измѣренія температуры газа.

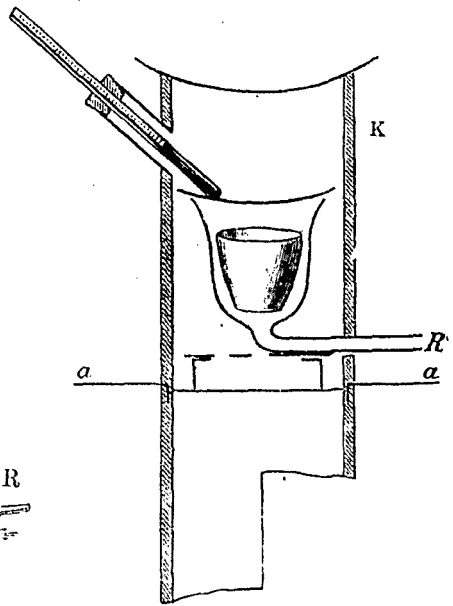


Рис 20.

вещество, и пропускаютъ черезъ одну или нѣсколько другихъ пустыхъ трубокъ сухой газъ. Вслѣдствіе того, что газъ проходитъ черезъ пустыя трубки, онъ попадаетъ въ стеклянную трубку съ веществомъ, предварительно нагрѣтый до температуры масляной бани, отчего продолжительность сушенія значительно уменьшается.

Для нагрѣванія тиглей или другихъ приборовъ въ струѣ углекислаго газа оказывается очень удобнымъ сушильный шкапъ Paul'я (рис. 20): тигель вставляютъ въ головку стеклянной курительной трубки R, покрываютъ ее часовымъ стекломъ, а также и мѣдный цилиндръ K, затѣмъ пропускаютъ черезъ чубукъ трубки сухой двууглекислый газъ и нагрѣваютъ до требуемой температуры.

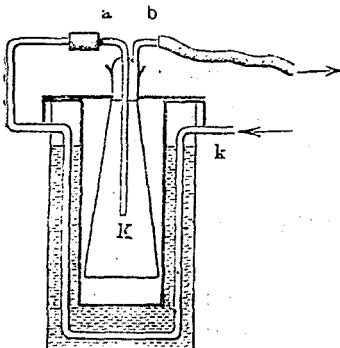


Рис. 21 а.

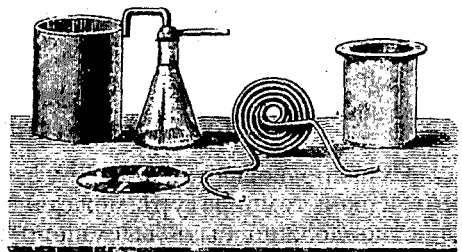


Рис. 21 б.

Если необходимо выпарить жидкость въ колбѣ и остатки высушить при опредѣленной температурѣ, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Жидкость, по возможности, выпаренная въ открытой эрленмейеровской колбѣ К на голомъ огнѣ, переносятъ, какъ это видно по рис. 21 а, въ металлическій стаканъ, погруженный въ масляной банѣ, и пропускаютъ сухой воздухъ черезъ находящуюся въ маслѣ мѣдную спиральную трубку *кк*. На рис. 21 в. изображены отдѣльныя части аппарата.

## 6. Подготовка вещества для анализа.

Въ виду того, что природа веществъ различна, общія правила для подготовленія вещества къ анализу съ трудомъ могутъ быть указаны. Для научнаго анализа, т. е. для такого, который служитъ для опредѣленія атомнаго состава какого-нибудь вещества, необходимо, чтобы послѣднее было чисто. На первый взглядъ это кажется само собою разумѣющимся, но на практикѣ это условіе часто бываетъ трудно выполнимымъ. Многія вещества, вслѣдствіе своей гигроскопичности, поглощаютъ на воздухѣ влагу, удаление которой требуетъ или нагрѣванія или просушки въ эксикаторѣ надъ хлористымъ кальціемъ, при условіи, что при этомъ тѣло не будетъ измѣняться. Многія содержащая кристаллизационную воду вещества нельзя высушивать въ эксикаторѣ, такъ какъ они могутъ при этомъ потерять часть своей кристаллизационной воды; ихъ нужно анализировать, предварительно высушивъ на воздухѣ.

Но во всякомъ случаѣ необходимо передъ анализомъ убѣдиться въ постоянствѣ вѣса изслѣдуемаго вещества.

При техническихъ анализахъ, сводящихся къ опредѣленію стоимости товара или къ контролированію производства при изготовленіи этого товара, вещество должно быть изслѣдовано въ первоначальномъ своемъ видѣ. Здѣсь необходимо соблюденіе слѣдующаго правила: анализу должно подвергать правильно отобранную, насколько это возможно, среднюю пробу.

Дальнѣйшее изложеніе посвящается описанію только научныхъ анализовъ и первыя наши упражненія будутъ производиться надъ веществами, легко выкристаллизовывающимися изъ воды.

Соли, имѣющіяся въ продажѣ, часто бываютъ послѣ своего изготовленія чрезвычайно чистыми и ихъ можно непосредственно анализировать; однако большею частью онѣ доставляются намъ замѣтно измѣненными, вслѣдствіе продолжительнаго лежанія на воздухѣ и загрязненія при упаковкѣ рукой рабочаго. Поэтому анализируемое вещество необходимо всегда предварительно очищать. Для этого примѣняютъ

### Перекристаллизовываніе.

Растворяютъ 20—30 *гр.* мелко растертаго вещества въ возможно маломъ количествѣ горячей воды (лучше всего въ такомъ количествѣ воды, чтобы немного вещества осталось нераствореннымъ) и быстро процеживаютъ для отдѣленія отъ пыли и дру-



гихъ нерастворяющихся примѣсей черезъ плотный фильтръ, который находится въ воронкѣ съ отбитымъ концомъ (рис. 22). Фильтратъ собираютъ при



Рис. 22.

постоянномъ помѣши- ваніи стеклянной палочкой въ фарфоровую чашку, которая, для болѣе быстро охладенія, плаваетъ въ холодной водѣ, находящейся въ большей чашкѣ.

Соль, вслѣдствіе быстро охладенія и постоянного перемѣ-

шиванія, получается въ видѣ нѣжной кристаллической муки<sup>1)</sup>. Последнюю выливаютъ въ воронку, снабженную платиновымъ конусомъ, и при помощи водяного насоса отсасываютъ, насколько возможно, маточный растворъ. Послѣ этого вещество пробуютъ качественно на чистоту посредствомъ надлежащихъ реакцій. Если бы вещество получилось нечистымъ, то его опять растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ кипящей  $H_2O$ , ставятъ чашку въ холодную воду и помѣшиваютъ стеклянной палочкой до совершеннаго охладенія раствора. Полученную кристаллическую муку теперь отдѣляютъ, какъ уже выше указано, отъ маточнаго раствора и повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока вещество не получится совершенно чистымъ.

Очищенное, но еще влажное вещество растилаютъ тонкимъ слоемъ на сложенной въ нѣсколько разъ чистой фильтровальной бумагѣ и, прикрывъ все листомъ такой бумагѣ, даютъ ему постоять при обыкновенной температурѣ въ теченіе 12 часовъ. Затѣмъ отвѣшиваютъ 1—2 гр. вещества на тарированномъ часовомъ стеклѣ и, прикрывъ другимъ часовымъ стекломъ, снова оставляютъ стоять нѣсколько часовъ. Если послѣ этого не обнаруживается измѣненія въ вѣсѣ, то вещество готово къ анализу, въ противномъ случаѣ оставляютъ для просушки на воздухѣ до постояннаго вѣса. Сушеніе въ эксикаторѣ только тогда допускается, когда вещество не теряетъ кристаллизаціонной воды. Расплывающіяся вещества, что само собою разумѣется, не должны долго лежать на воздухѣ. Такія тѣла слѣдуетъ быстро отжимать на пористой глиняной тарелкѣ и тотчасъ прятать въ хорошо закрывающіяся притертыми пробками стклянки. Другія правила подготовленія вещества для анализа будутъ указаны особо въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

<sup>1)</sup> При медленномъ охладеніи раствора получились бы большіе кристаллы, но этого именно необходимо избѣгать, потому что большіе кристаллы имѣютъ пустоты, заключающія всегда болѣе или менѣе значительныя количества маточнаго раствора. Въ кристаллической мукѣ количество маточнаго раствора настолько незначительно, что имъ можно совершенно пренебречь.

## ЧАСТЬ I.

# В Ъ С О В О Й А Н А Л И З Ъ .

## Металлы V группы.

Калій, натрій, литій, аммоній и магній.

**Калій = К. Ат. вѣсъ = 39.15.**

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется калій:

**KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и KClO<sub>4</sub>.**

### I. Опредѣленіе въ видѣ хлорида.

Опредѣленіе калія въ этой формѣ соединенія производится въ тѣхъ случаяхъ, когда калій находится уже въ видѣ *хлорида* или же переводится въ послѣдній путемъ выпариванія съ соляной кислотой. Если калій находится въ видѣ сѣрнокислой соли, то превращеніе его въ хлористое соединеніе производится путемъ осажденія *хлористымъ баріемъ* (см. анализъ ортоклаза); для превращенія *фосфорнокислаго калія* въ хлоридъ, фосфорную кислоту выдѣляютъ въ видѣ основной фосфорнокислой соли окиси желѣза (см. т. I, изд. II, стр. 302); наконецъ, для превращенія въ хлоридъ *хромовокислаго калія* возстановляютъ іоны CrO<sub>4</sub> въ *іоны окислаго хрома* путемъ выпариванія съ соляной кислотой и алкоголемъ и затѣмъ осаждаютъ амміакомъ.

Почти во всѣхъ этихъ случаяхъ задача опредѣленія сводится къ выдѣленію хлористаго калія изъ воднаго раствора и къ отдѣленію большею частью присутствующаго хлористаго аммонія.

Сначала выпариваютъ растворъ въ платиновой чашкѣ (при неимѣніи таковой можно пользоваться тонкостѣнной берлинской или мейссенской фарфоровой чашкой) на водяной банѣ до-суха, причемъ, какъ только выдѣлится соль, слѣдуетъ почаще перемѣшивать толстой платиновой проволокой для того, чтобы дать остаткамъ воды испариться. Несмотря на продолжительное нагрѣваніе и постоянное перемѣшиваніе, не удается удалить включенную въ кристаллахъ воду, удаленіе ея производятъ путемъ нагрѣванія чашки, покрытой часовымъ стекломъ (или лучше крышкой отъ платиноваго тигля) въ теченіе 1—2 часовъ въ сушильномъ шкафу при температурѣ въ 130—150°. Все еще прикрытую чашку ставятъ затѣмъ на платиновый треугольникъ и очень осторожно нагрѣваютъ отъ руки на голомъ огнѣ, держа горѣлку въ непрерывномъ движеніи подъ чашечкой. Послѣднюю оставляютъ во

время этой манипуляціи до тѣхъ поръ закрытой, пока еще будетъ слышенъ трескъ. Только послѣ этого можно снять крышку и, удаливъ находящійся большей частью на ней хлористый аммоній осторожнымъ нагрѣваніемъ, кладутъ ее на чистое часовое стекло. Теперь продолжаютъ крайне осторожно нагрѣвать отъ руки (двигая горѣлкой) чашку до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе нашатыря. Всякое накаливаніе чашки, вслѣдствіе легкой летучести хлористаго калия, должно быть безусловно избѣгаемо. Смыть крышку надъ чашкой небольшимъ количествомъ воды, вращеніемъ чашки растворяютъ всю соль и отфильтровываютъ отъ почти всегда образующихся частицъ угля (вслѣдствіе обугливанія прирдиновыхъ основаній, находящихся въ амміакѣ или хлористомъ аммоніи) черезъ маленькій по возможности фильтръ во взвѣшенный платиновый тигель. Прибавивъ нѣсколько капель  $\text{HCl}$  и выпаривъ до-суха на водяной банѣ, снова оставляютъ въ закрытомъ тиглѣ на 1—2 часа при  $130\text{--}150^\circ$  въ сушильномъ шкафу; затѣмъ закрытый тигель нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до прекращенія растрескиванія, и, по охлажденіи въ эксikatorѣ, взвѣшиваютъ, послѣ чего снова нагрѣваютъ нѣсколько минутъ на голомъ огнѣ до начинающагося темно-краснаго каленія дна тигля (во время этого приѣма тигель долженъ быть закрытъ), охлаждаютъ и опять взвѣшиваютъ и т. д. до постоянного вѣса.

*Нагрѣваніе и взвѣшиваніе при всякой аналитической операціи производятся до тѣхъ поръ, пока два слѣдующихъ другъ за другомъ взвѣшиванія не дадутъ одинаковыхъ результатовъ!* Въ послѣдующемъ изложеніи подъ „нагрѣваніемъ“ или „прокаливаніемъ“ и „взвѣшиваніемъ“ всегда разумѣются приемы, ведущіеся до постоянного вѣса.

Этотъ методъ при правильной работѣ даетъ точные результаты.

**Примѣръ** *Определенія калия въ двухромовокисломъ калии.*

Продажный бихроматъ калия большею частью загрязненъ сѣрнокислымъ калиемъ. Поэтому эту соль, какъ указано на стр. 27, трижды перекристаллизовываютъ изъ воды и полученную влажную кристаллическую муку высушиваютъ въ чашкѣ при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой на водяной банѣ, послѣ чего высушиваютъ до постоянного вѣса при  $130^\circ$  въ масляной банѣ и сухой струѣ воздуха (ср. стр. 25).

На тарированномъ часовомъ стеклѣ отвѣшиваютъ около 0.5 гр. высушеннаго такимъ образомъ вещества, и перенеся его въ фарфоровую чашку, приблизительной емкости въ 300 к. см., обливаютъ 10 к. см. концентрированной  $\text{HCl}$ , прибавляютъ 5 к. см. алкоголя, покрываютъ часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ изумрудно-зеленоватый цвѣтъ. Затѣмъ смываютъ часовое стекло надъ чашкой дестиллированной водой и выпариваютъ до-суха. Теперь прибавляютъ 2 к. см. концентрированной  $\text{HCl}$  и 200 к. см. воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и, осадивъ, по возможности, малымъ избыткомъ амміака, фильтруютъ и промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ,

пока 1 ж. см. фильтрата не будет без остатка выпариваться на крышкѣ платиноваго тигля. Если бы при выпариваніи получился остатокъ, то его всякій разъ необходимо растворять въ водѣ и растворъ приливать къ фильтрату. Полученный фильтратъ выпариваютъ, какъ уже выше описано, до-суха<sup>1)</sup>, удаляютъ хлористый аммоній и взвѣшиваютъ остающійся хлористый калий.

Если черезъ а обозначить взятое количество двухромовоки-слаго калия, черезъ р—вѣсъ найденнаго хлористаго калия, то количество калия въ двухромовокислородной соли его вычисляется слѣ-дующимъ образомъ:

$$KCl : K = p : s$$

$$74.6 : 39.15 = p : s$$

$$s = \frac{39.15}{74.6} p = \text{граммамъ калия въ } a \text{ гр вещества}$$

или въ процентахъ:

$$a : \frac{39.15}{74.6} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 39.15}{74.6} \cdot \frac{p}{a} = \% K$$

Всякое опредѣленіе слѣдуетъ повторять до тѣхъ поръ, пока не получатся два *хорошо совпадающихъ* результата и тогда берутъ среднее изъ нихъ. Результаты получающіеся по этому способу, незначительно ниже теоретическихъ величинъ, но они никогда не должны быть ниже послѣднихъ больше, чѣмъ на 0.15% и между собою разниться не больше, чѣмъ на 0.1%. Когда отклоненія отъ увазанныхъ величинъ большія, тогда результаты должно считать нехорошо совпадающими.

## 2. Опредѣленіе калия въ видѣ сѣрнистаго калия.

Этотъ способъ опредѣленія выбираютъ въ тѣхъ случаяхъ, когда калий уже находится въ растворѣ въ видѣ сульфата или въ видѣ такого соединенія, которое при выпариваніи съ сѣрною ки-слотой переходитъ въ сульфатъ; но чаще всего—для опредѣленія количества калия въ органическихъ кашевыхъ соляхъ.

Такъ какъ  $K_2SO_4$  значительно менѣе летучъ, чѣмъ хлористый калий, то рекомендуется калий опредѣлять въ видѣ сульфата, если только отсутствуютъ другіе металлы. Но, когда дѣло идетъ объ отдѣленіи отъ натрія, то предпочтительнѣе опредѣлять калий въ видѣ хлорида.

*Примѣръ: Опредѣленіе калия въ двухромовокислородномъ калии.*

Къ 0.5 гр. очищенной и высушенной соли, какъ указано въ § 1, въ фарфоровой чашкѣ, емкостью въ 300 ж. см., прибавляютъ 20 ж. см. свѣже приготвленнаго насыщеннаго воднаго раствора

<sup>1)</sup> Часто при выпариваніи выдѣляется немного  $Cr(OH)_3$ , который долженъ быть отфильтрованъ.

сѣрнистаго ангидрида <sup>1)</sup>, приливаютъ 5 ж. см. двуноормальной сѣрной кислоты, покрываютъ часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ до прекращенія шипѣнья, затѣмъ, снявъ часовое стекло и выпаривъ почти до-суха, прибавляютъ 200 ж. см. воды и осаждаютъ хромъ, по возможности, малымъ количествомъ амміака, фильтруютъ, промываютъ и убѣждаются, окончено-ли промываніе, какъ указано въ § 1. Фильтратъ, содержащій сѣрнокислые калий и аммоній, выпариваютъ въ платиновой чашкѣ до-суха, разлагаютъ слабымъ накаливаніемъ сѣрнокислый аммоній (послѣдній плавится и выдѣляетъ при этомъ газы), растворяютъ остатокъ въ возможно маломъ количествѣ воды, смываютъ черезъ фильтръ, по возможности, небольшимъ количествомъ воды во взвѣшенный платиновый тигель, выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, затѣмъ осторожно нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до тѣхъ поръ, пока дно тигля не накалится до слабо краснаго каленія и не прекратится выдѣленіе паровъ SO<sub>2</sub>, наконецъ охлаждають и взвѣшиваютъ. Послѣ этого бросаютъ въ тигель кусокъ твердаго углекислаго аммонія, величиной съ горошину (см. ниже), снова нагрѣваютъ какъ выше описано, взвѣшиваютъ и т. д. до постоянного вѣса

Если черезъ а обозначить количество взятаго для анализа вещества и черезъ р—вѣсъ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то процентное содержаніе калия въ двухромовокислотѣ калии вычисляется на основаніи уравненія:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 : K_2 &= p : s \\ 174.36 : 78.30 &= p : s \end{aligned}$$

$$s = \frac{78.30}{174.36} p$$

$$a : \frac{78.30}{174.36} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100.78.30}{174.36} \cdot \frac{p}{a} = \% K$$

При опредѣленіи калия въ органическихъ соляхъ смачиваютъ отвѣшенную пробу вещества въ помѣстительномъ взвѣшенномъ платиновомъ тиглѣ небольшимъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты, и, поставивъ тигель наклонно точно такъ, какъ это дѣлается при сожженіи мокрыхъ осадковъ (стр. 23), нагрѣваютъ сначала крышку, причемъ выдѣляются густые, бѣлые пары сѣрной кислоты; какъ только выдѣленіе послѣднихъ уменьшится, пламя приближаютъ все ближе къ тиглю и, наконецъ, накаляютъ до слабо-краснаго каленія до тѣхъ поръ, пока совѣмъ не прекра-

<sup>1)</sup> Необходимый для этого опыта растворъ сѣрнистаго ангидрида готовятъ слѣдующимъ образомъ: въ Эрленмейеровскую колбу, емкостью въ 300 ж. см. вливаютъ 150 ж. см. насыщеннаго раствора продажнаго кислаго сѣрнокислаго натрія и медленно приливаютъ изъ раздѣлительной воронки концентрированной сѣрной кислоты, причемъ происходитъ энергичное выдѣленіе SO<sub>2</sub>. Выдѣляющійся газъ сначала проходитъ черезъ небольшую стеклянку съ промывной водой, а оттуда попадаетъ въ стеклянку съ дистиллированной водой. Послѣднюю во время пропуска газа охлаждають, для чего стеклянку ставятъ въ сосудъ съ холодной водой. Когда выдѣленіе газа ослабѣваетъ, то прибѣгаютъ къ слабому нагрѣванію колбы.

реагируетъ, то чувствительность реактива повышаютъ, прибавивъ къ нему раствора сулемы.

Для перемѣшиванія жидкости въ цилиндрахъ пользуются стеклянной трубкой, имѣющей на концѣ шарикъ (Рис. 25), діаметръ котораго незначительно меньше діаметра цилиндра. Двукратное погруженіе такой трубки до дна цилиндра вполне перемѣшиваетъ жидкость.

### Опредѣленіе азота по методу Kjeldahl'я.

Вышеприведенные методы пригодны для опредѣленія азота, находящагося въ растворѣ въ видѣ іоновъ  $\text{NH}_4$ . Но азотъ можетъ быть не только въ видѣ аммонійнаго соединенія, а и въ другой формѣ (напр. азотъ въ бѣлковыхъ веществахъ, каменномъ углѣ и т. п.), поэтому опредѣленіе его представляетъ собою фактъ чрезвычайной важности и такъ какъ опредѣленіе амміака производится съ весьма большой точностью, а примѣненіе методовъ объемнаго анализа весьма ускоряетъ само опредѣленіе, то приложены были старанія къ нахожденію способа превращенія азота не-амміачнаго соединенія въ азотъ въ формѣ амміака. Последнее легко достигается Къельдалевскимъ методомъ и видоизмѣненіями его.

Путемъ окисленія органическихъ азотъ содержащихъ веществъ концентрированной сѣрной кислотой, марганцовокислымъ калиемъ, окисью ртути и т. п. органическое вещество совершенно разрушается и азотъ количественно переходитъ въ аммоній или въ сѣрнокислую соль его, изъ которой посредствомъ перегонки легко можетъ быть вытѣсненъ и опредѣленъ амміакъ.

*Опредѣленіе азота по способу Kjeldahl'я (видоизмѣненному Wilsarth'омъ)* <sup>1)</sup>. Въ колбу изъ тугоплавкаго калийнаго стекла, емкостью около 500—600 к. с., вносятъ 1—2 гр. изслѣдуемаго вещества, прибавляютъ 20 к. с. сѣрной кислоты, состоящей изъ 3 объемовъ концентрированной и 2 объемовъ чистой дымящей сѣрной кислоты и одну каплю ртути; колбу закрываютъ небольшимъ, грушевидной формы, стекляннымъ шарикомъ и нагрѣваютъ до слабого кипѣнія на небольшой желѣзной чашкѣ, выложенной азбестомъ. Слѣдуетъ слѣдить затѣмъ, чтобы изслѣдуемое вещество, особенно мучнистыя тѣла, было до нагрѣванія вполне пропитано сѣрной кислотой и чтобы въ смѣси не было несмоченныхъ комковъ. Чтобы избѣжать потери въ азотъ содержащемъ веществѣ, нагрѣваютъ сначала около  $\frac{1}{2}$  минуты на очень маленькомъ пламени, а затѣмъ уже на большемъ, но никогда пламя не должно достигать тѣхъ частей колбы, которыя находятся надъ поверхностью жидкости.

Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ совершенно прозрачнымъ и безцвѣтнымъ. Въ присутствіи большого количества соединеній желѣза растворъ иногда бываетъ окрашенъ въ слабожелтый цвѣтъ. Разложеніе органическаго вещества заканчивается въ большинствѣ случаевъ черезъ

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. [3 F] 16, 17 и 113.

2—3 часа. Послѣ этого даютъ содержимому колбы остыть, разбавляютъ приблизительно 250 к. с. воды, одновременно смывая шарикъ, по охлажденіи быстро вливаютъ 80 к. с. свободного отъ азотной кислоты раствора ѣдкаго натра, уд. в. 1·35 и столько раствора сѣрнистаго калия (40 гр. продажнаго сѣрнистаго калия въ литрѣ), чтобы выпала вся ртуть и жидкость окрасилась въ черный цвѣтъ (для этого большею частью достаточно 25 к. с. раствора сѣрнистаго калия), затѣмъ, прибавивъ еще нѣсколько крупнокъ цинковаго порошка, быстро соединяютъ съ дестилляціонной трубкой. Послѣдняя погружается въ колбу Эрленмейера, емкостью въ 250—300 к. с., въ которой находятся 10—20 к. с. нормальной сѣрной кислоты и столько воды, чтобы кончикъ дестилляціонной трубки погружался въ жидкость. Какъ только замѣтна будетъ перегонка водяныхъ паровъ, нѣтъ нужды, чтобы конецъ дестилляціонной трубки продолжалъ находиться въ жидкости. Перегнавъ 100 к. с. жидкости, излишекъ сѣрной кислоты титруютъ обратно  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ ѣдкаго барита, примѣняя въ качествѣ индикатора геліантинъ.

На основаніи истраченного количества сѣрной кислоты количество азота вычисляютъ слѣдующимъ образомъ:

Предположимъ, что  $t$  к. с.  $\frac{1}{1}$  нормальной сѣрной кислоты были нейтрализованы амміакомъ, выдѣлившимся изъ  $a$  гр. вещества; такое количество сѣрной кислоты отвѣчаетъ тогда:

$$t \cdot 0\cdot01401 \text{ гр. азота,}$$

а отсюда выводится процентное содержаніе азота въ изслѣдуемомъ веществѣ на основаніи уравненія:

$$a : t \cdot 0\cdot01401 = 100 : x$$

$$x = \frac{1\cdot401 \cdot t}{a} = \% \text{ азота.}$$

Если азотъ находится въ большихъ количествахъ въ формѣ нитратовъ, окисловъ, цианидовъ, то по только что описанному видоизмѣненному методу Кьельдаля весь азотъ не переводится въ амміакъ. Въ этомъ случаѣ лучше всего примѣнять способъ Кьельдаля, видоизмѣненный *М. Иодльбауеромъ* (Iodlbauer)<sup>1)</sup>: къ 0·2—0·5 гр. азотнокислаго калия или другого какого-нибудь нитрата приливаютъ 20 к. с. концентрированной сѣрной кислоты и 2·5 к. с. фенолсѣрной кислоты (50 гр. фенола растворяютъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ 66°). Въ такъ, чтобы объемъ раствора равнялся 100 к. с.), прибавляютъ еще 2—3 гр. цинковой пыли и 5 капель платинохлористоводородной кислоты (1 к. с. = 0·04 гр. Pt), и затѣмъ нагреваютъ. Послѣ 4 часового нагреванія жидкость становится безцвѣтной и готовой для перегонки съ растворомъ ѣдкаго натра.

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. (3. F.) 17,433 и Zeitschr. f. anal. Ch. XXVI, стр. 92.

## Магній = Mg. Ат. вѣсъ = 24·36.

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется магній



### Опредѣленіе въ видѣ $\text{MgSO}_4$ .

Въ такомъ видѣ опредѣленіе магнія производитъ только тогда, когда подлежащее анализу магніевое соединеніе содержитъ кислоты, вытѣсняемая сѣрной кислотой и, кромѣ аммонія, никакихъ другихъ металловъ не содержитъ. Для опредѣленія магнія, къ отвѣшенному въ платиновомъ тиглѣ веществу прибавляютъ концентрированную сѣрную кислоту <sup>1)</sup> въ небольшомъ избыткѣ, выпариваютъ на водяной банѣ, насколько только возможно, и удаляютъ избытокъ свободной сѣрной кислоты осторожнымъ нагреваніемъ наклонно поставленнаго тигля. Наконецъ, сухую массу въ закрытомъ тиглѣ нагреваютъ до начинающагося краснаго каленія и, по охлажденіи, быстро взвѣшиваютъ, такъ какъ сѣрнокислый магній въ безводномъ состояніи гигроскопиченъ.

### Опредѣленіе въ видѣ MgO.

Этотъ родъ опредѣленія примѣняется рѣдко и именно только въ тѣхъ случаяхъ, когда магній находится въ формѣ соединенія, легко переходящаго при прокаливаніи въ окись магнія, напримѣръ, въ видѣ карбоната, нитрата или соли органическихъ кислотъ. Производство опыта совершается путемъ осторожнаго нагреванія сначала въ закрытомъ тиглѣ и затѣмъ въ полузакрытомъ тиглѣ на полномъ огнѣ горѣлки Теклу.

### Опредѣленіе въ видѣ пирофосфорнокислаго магнія.

Опредѣленіе магнія въ видѣ его пирофосфорнокислой соли представляетъ собою важнѣйшее изъ всѣхъ видовъ опредѣленія этого элемента; способъ этотъ примѣнимъ во всѣхъ случаяхъ и основанъ онъ на слѣдующемъ принципѣ.—Если къ раствору магніевой соли прибавить щелочной соли ортофосфорной кислоты въ присутствіи хлористаго аммонія и амміака, то весь магній осаждается въ видѣ фосфорно-аммонійно-магніевой соли, которую прокаливаніемъ превращаютъ въ пирофосфорнокислую соль магнія и въ такомъ видѣ взвѣшиваютъ.



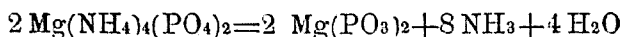
Осажденіе фосфорно-магніево-аммонійной соли до сихъ поръ производилось обыкновенно на *холоду*. При этомъ получаются, какъ это показалъ *H. Neubauer* <sup>2)</sup>, то слишкомъ низкіе, то слиш-

<sup>1)</sup> Къ соединеніямъ, бурно реагирующимъ съ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляютъ сначала воду и затѣмъ, мало-по-малу, разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

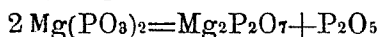
<sup>2)</sup> *Z. f. angew. Chem.* 1896, S. 439. ср. также Gooch и Austin, *Z. f. anorg. Ch.*, Bd XX, S. 121.



комъ высокіе результаты, смотря по условіямъ опыта. Слишкомъ низкіе результаты получаются тогда, когда осажденіе производится въ сильно амміачномъ раствѣрѣ, содержащемъ мало аммонійныхъ солей, въ особенности при медленномъ приливаніи раствора фосфорнокислой соли. Въ такомъ случаѣ осадокъ всегда содержитъ трехосновую фосфорномагніевую соль. Слишкомъ высокіе результаты получаются тогда, когда осажденіе производится въ нейтральномъ или слабо амміачномъ раствѣрѣ въ присутствіи большого количества аммонійныхъ солей, избытка раствора фосфорнокислой соли и при послѣдующемъ затѣмъ прибавленіи амміака. При такихъ условіяхъ осадокъ будетъ содержать фосфорно-аммонійно-одномагніевую соль  $[Mg(NH_4)(PO_4)_2]$ . При умѣренномъ прокаливаніи эта соль переходитъ въ метафосфорнокислый магній:



И потому получаютъ слишкомъ высокіе результаты. Иногда, но только въ присутствіи небольшого количества метафосфорнокислой соли, при продолжительномъ прокаливаніи на паяльномъ огнѣ получаются почти вѣрные числа, такъ какъ метафосфорнокислая соль превращается въ пирофосфорнокислую съ отщепленіемъ пентоксида фосфора, постепенно улетучивающейся подъ вліяніемъ высокой температуры:



Поэтому *Neubauer* совѣтуетъ къ слабо кислому раствору магніевой соли прибавлять въ избыткѣ фосфорнокислый натрій, затѣмъ при помѣшиваніи приливать 10%-ный амміакъ въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  объема всей жидкости, фильтровать послѣ 4—5 часоваго стоянія, нѣсколько разъ промыть 2 $\frac{1}{2}$ %-нымъ амміакомъ, затѣмъ растворять осадокъ въ возможно маломъ количествѣ разбавленной соляной кислоты и, послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель раствора фосфорнокислаго натрія, вторично осаждаютъ фосфорно-аммонійно-магніевую соль прибавленіемъ къ раствору 10%-наго амміака въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  объема всей жидкости.

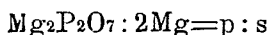
По *К. К. Järvinen* и *Neubauer*'овскій методъ всегда даетъ слишкомъ высокіе результаты, что могу подтвердить и я. Мой ассистентъ *Dr. P. Joshua* получалъ при анализѣ чистаго сѣрно-кислаго магнія ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ), вмѣсто теоретическаго числа 9·88% Mg, 9·97; 9·95; 9·98% Mg. Совершенно иначе обстоитъ дѣло, если производить осажденіе фосфорно-магніево-аммонійной соли при нагреваніи. При этомъ лучше всего поступать по нижеслѣдующему методу *B. Schmitz*'а.

### Методъ *B. Schmitz*'а.

Къ кислому раствору магніевой соли, содержащему аммонійныя соли<sup>1)</sup>, прибавляютъ избытокъ фосфорнокислаго натрія или

<sup>1)</sup> Аммонійныя соли нисколько не мѣшаютъ, если работать при нагреваніи; наоборотъ, какъ показали уже *Järvinen*, онѣ способствуютъ выдѣленію фосфорно-магніево-аммонійной соли въ видѣ грубо кристаллическаго, легко отфильтровываемаго осадка.

аммонія, подогреваютъ растворъ до кипѣнія и къ горячему раствору тотчасъ приливаютъ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-наго амміака въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  объема всей жидкости, даютъ раствору охладиться, черезъ нѣкоторое время фильтруютъ, лучше всего черезъ платиновый *Goosch*'овскій тигель съ *Neubauer*'овскимъ платиновымъ фильтромъ (см. стр. 22), промываютъ 2 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>/<sub>0</sub>-нымъ амміакомъ, высушиваютъ и прокалываютъ въ электрической печи, пока осадокъ не станетъ чисто бѣлымъ. По охлажденіи въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ образовавшійся  $Mg_2P_2O_7$ . По вѣсу (p) послѣдняго магній вычисляютъ согласно уравненію:



$$s = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} \cdot p.$$

И въ <sup>0</sup>/<sub>0</sub>, если черезъ a обозначать количество употребленнаго вещества:

$$a : \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{2Mg \cdot p \cdot 100}{Mg_2P_2O_7 \cdot a} = \% Mg.$$

*Примѣчаніе:* Если нѣтъ подъ рукой платиноваго *Goosch*'овскаго тигля, то фосфорно-магніево-аммонійную соль фильтруютъ черезъ бумажный фильтр, совершенно промываютъ 2 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>/<sub>0</sub>-нымъ амміакомъ, высушиваютъ, изъ порошкообразнаго осадка всыпаютъ сколько возможно во взвѣшенный платиновый тигель, фильтр сжигаютъ въ платиновой спирали, золу прибавляютъ къ главной массѣ въ тиглѣ, подогреваютъ сначала на маленькомъ огнѣ, пока амміакъ совершенно не перестанетъ выдѣляться, затѣмъ пламя увеличиваютъ и, наконецъ, прокалываютъ надъ горѣлкой Теклу или на паяльномъ огнѣ до тѣхъ поръ пока масса побѣлѣетъ и взвѣшиваютъ, по охлажденіи въ эксикаторѣ.

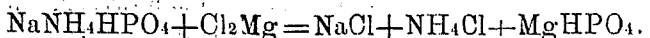
По этому способу мои ассистенты *Dr. Ioshua* и *A. Wein* получали при анализѣ сѣрнокислаго магнія ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ), вмѣсто теоретическаго количества магнія 9.88<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, въ среднемъ изъ 25 опытовъ 9.89<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg. Прекрасные результаты даетъ также старый

### Методъ *W. Gibbs*'а<sup>1)</sup>.

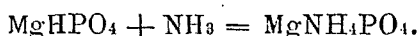
Къ нейтральному, не слишкомъ концентрированному раствору магніевой соли, содержащему аммонійную соль, прибавляютъ при температурѣ кипѣнія  $\frac{1}{4}$  норм. растворъ фосфорнокислой аммоніево-натріевой соли ( $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$ ) до тѣхъ поръ пока не прекратится осажденіе. Уже при этомъ выпадаетъ

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sc. [Sill] (3) 5. S. 114.

почти 90% магнія, находящагося въ растворѣ, въ видѣ аморфной кислой фосфорномагніевой соли ( $MgHPO_4$ ):



Раствору даютъ охладиться <sup>1)</sup> и приливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи 10%-ный растворъ амміака въ количествѣ, равномъ приблизительно  $\frac{1}{3}$  всего имѣющагося объема жидкости; при этомъ аморфный осадокъ тотчасъ переходитъ въ кристаллическую аммоніево-магніевую соль фосфорной кислоты:



Оставшіеся въ растворѣ 10% двумагніевой соли также переходятъ въ кристаллическое соединеніе и вполне осаждаются.

Послѣ 2—3 часового стоянія сливаютъ прозрачную жидкость, находящуюся надъ осадкомъ, черезъ фильтръ, осадокъ промываютъ 2½%-нымъ растворомъ амміака посредствомъ декантированія, наконецъ переносятъ его на фильтръ, гдѣ вполне промываютъ 2½%-нымъ растворомъ амміака, послѣ чего сушатъ въ паровомъ сушильномъ шкапу, переносятъ, насколько только возможно, осадокъ въ взвѣшенный платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спирали, золу присоединяютъ къ главной массѣ, находящейся въ тиглѣ, который, закрывъ, нагреваютъ сначала слегка до исчезновенія амміачнаго запаха, а затѣмъ сильнѣе и, наконецъ, на паяльномъ огнѣ до тѣхъ поръ, пока масса не станетъ бѣлоснѣжной. Тигель съ осадкомъ взвѣшиваютъ послѣ охлажденія въ эксикаторѣ

*Примѣчаніе.* По К. К. *Järvinen*'у получаютъ по методу *Gibbs*'а слишкомъ высокіе результаты. Я не могу съ этимъ согласиться, такъ какъ мои ассистенты *P. Joshua* и *A. Wein* нашли въ среднемъ изъ 14 анализовъ чистаго сѣрнистого магнія ( $MgSO_4 + 7H_2O$ ) 9·90% Mg. вмѣсто теоретическаго количества 9·88, по методу же *Järvinen*'а <sup>2)</sup> среднее изъ 12 опытовъ дало имъ 9·86%.

Растворимость  $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$  въ 2½%-номъ амміакѣ практически равна нулю.

### Отдѣленіе магнія отъ щелочныхъ металловъ.

Если отдѣленіе необходимо производить съ цѣлью опредѣленія магнія, то послѣдній осаждаютъ по *Gibbs*'у или *Schmitz*'у въ видѣ фосфорнокислой аммонійно-магніевой соли и взвѣшиваютъ послѣ прокаливанія въ видѣ пиррофосфорной соли.

Но если магній долженъ быть отдѣленъ отъ щелочныхъ металловъ для опредѣленія послѣднихъ, то магній осаждаютъ изъ раствора, освобожденнаго отъ аммоніевыхъ солей, баритовой водой въ видѣ гидрата окиси магнія, фильтруютъ и опредѣляютъ щелочные металлы въ фильтратѣ послѣ удаленія изъ него баріевыхъ солей осажденіемъ углекислымъ аммоніемъ. Детальное описаніе этого способа находится при анализѣ силиката.

<sup>1)</sup> Еще лучше прибавлять амміакъ къ горячему раствору.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Ch. 1906, стр. 337 и 341.

## Металлы IV группы.

Кальцій, стронцій, барій.

**Кальцій = Са. Ат. вѣсъ = 40.1.**

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется кальцій:



### I. Опредѣленіе въ видѣ извести (СаО).

Для опредѣленія кальція въ видѣ СаО лучше всего выдѣлить его въ видѣ щавелевокислой соли, которую затѣмъ сильнымъ прокаливаніемъ превращаютъ въ известь.

*Производство опредѣленія.* Къ нейтральному или слабо-аммиачному раствору, который, кромѣ щелочныхъ металловъ<sup>1)</sup>, не долженъ содержать другихъ металловъ; прибавляютъ хлористаго аммонія, *нагрѣваютъ до кипѣнія* и осаждаютъ кипящимъ растворомъ щавелевокислаго аммонія. Послѣ нѣкотораго стоянія выдѣляется грубо-кристаллическій осадокъ; въ полнотѣ осажденія убѣждаются новымъ прибавленіемъ щавелевоаммоніевой соли. Давши постоять 4—12 часовъ, прозрачную жидкость сливаютъ съ осадка черезъ фильтръ, осадокъ обливаютъ теплой водой<sup>2)</sup>, содержащей щавелевокислый аммоній, сливаютъ жидкость съ осѣвшего осадка черезъ фильтръ и повторяютъ эту операцію три раза. Наконецъ, переносятъ весь осадокъ на фильтръ, промываютъ его горячей водой, содержащей щавелевокислый аммоній, до исчезновенія реакціи на хлоръ, *нагрѣваютъ въ сушильномъ шкафу до тѣхъ поръ*, пока осадокъ не станетъ почти сухимъ, послѣ чего, перенесши его вмѣстѣ съ фильтромъ въ помѣстительный платиновый тигель, сжигаютъ его *мокрымъ*. При этомъ необходимо быть очень осторожнымъ, такъ какъ при быстромъ выдѣленіи окиси углерода могутъ произойти потери. Послѣ сгорания фильтра тигель закрываютъ и сильно *нагрѣваютъ*, сначала на пламени горѣлки Теклу, и, наконецъ, на паяльномъ огнѣ въ теченіе 20 минутъ.

Послѣ прокаливанія ставятъ еще довольно теплый тигель въ эксикаторъ (рис. 7) подлѣ открытаго стаканчика для взвѣшыванія и оставляютъ его такъ *стоять въ продолженіе 1 часа*. При охлажденіи воздухъ проходитъ извнѣ черезъ U-образную трубку, внѣшняя половина которой выполнена натронной известью, а внутренняя—хлористымъ кальціемъ. Вслѣдствіе этого въ эксикаторъ попадаетъ свободный отъ угольной кислоты и сухой воздухъ.

<sup>1)</sup> Если растворъ содержитъ магній, то выдѣленіе кальція производятъ по стр. 60.

<sup>2)</sup> Т. W. Richards (Z. f. anorg. Ch. Bd., 28, 1901, стр. 85) нашелъ, что щавелевокислый кальцій замѣтно растворяется въ водѣ:

100 к. с.м.	воды растворяютъ при 95°	0.00145	щавелевокислаго кальція.
100 к. с.м.	»	» 50°	0.000955
100 к. с.м.	»	» 25°	0.00068

Въ водѣ, содержащей щавелевокислый аммоній, щавелевокислый кальцій почти нерастворимъ.

Вставивъ тигель въ стаканчикъ для взвѣшиванія и быстро закрыть послѣдній, *оставляютъ его на 1/2 часа на воздухъ подлѣ вѣсовъ*, послѣ чего взвѣшиваютъ. Прокаливъ вторично тигель въ теченіе 10 мин. на пламени паяльной горѣлки, снова охлаждають, какъ выше описано, и взвѣшиваютъ. Прокаливаніе, охлажденіе и т. д. повторяютъ до полученія постояннаго вѣса. Придерживаясь точно описанныхъ пріемовъ, получаютъ обыкновенно постоянный вѣсъ уже послѣ второго прокаливанія, если только количество СаО не превышаетъ 1 гр.

*Примѣръ. Кальцитъ: 0.5 гр.* измельченнаго въ тонкій порошокъ и высушеннаго при 100° материала обливають въ стаканѣ, емкостью въ 300 к. см., 20-ю к. см. воды, покрываютъ часовымъ стекломъ и прибавляютъ по каплямъ чистой концентрированной соляной кислоты, послѣ чего нагреваютъ до полного растворенія, кипятятъ 1/4 часа для удаленія угольной кислоты, нейтрализуютъ, по возможности точно, амміакомъ, разбавляютъ горячей водой приблизительно до 150—200 к. см. и осаждаютъ известь изъ кипящаго раствора, какъ выше указано, кипящимъ растворомъ щавелевокислаго аммонія.

*Примѣчаніе.* Если оба раствора не нагреютъ до кипѣнія, то щавелевокислый кальцій осаждается не плотно-крісталлическимъ, медленно осѣдающимъ осадкомъ, и тогда легко проходитъ черезъ фильтръ.

*Щавелевокислый кальцій въ водѣ, содержащей щавелевокислый аммоній, и въ уксусной кислотѣ почти нерастворимъ, напротивъ, легко растворимъ въ минеральныхъ кислотахъ.*

## 2. Опредѣленіе кальція въ видѣ сульфата (СаSO<sub>4</sub>).

Этотъ способъ опредѣленія большею частью примѣняется при кальціевыхъ соляхъ органическихъ кислотъ. Для этой цѣли кальціевую соль сначала озолотятъ въ взвѣшенномъ платиновомъ тиглѣ, затѣмъ, прикрывъ послѣдній часовымъ стекломъ, осторожно приливаютъ разбавленной сѣрной кислоты и нагреваютъ на водяной банѣ до прекращенія большею частью появляющагося при этомъ выдѣленія угольной кислоты. Сполоснувъ часовое стекло надъ тиглемъ водою, выпариваютъ, по возможности, жидкость, удаляютъ избытокъ сѣрной кислоты нагреваніемъ наклонно поставленнаго тигля (или же въ воздушной банѣ, см. рис. 11, стр. 22), послѣ чего слабо прокаливаютъ остатокъ и взвѣшиваютъ. При сильномъ прокаливаніи сѣрнокислый кальцій легко теряетъ SO<sub>3</sub><sup>1)</sup>.

Кальцій можетъ быть также выдѣленъ въ видѣ сѣрнокислой соли путемъ осажденія. Къ раствору, который долженъ содержать, по возможности, мало свободной соляной кислоты, приливаютъ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты и затѣмъ 4 объема алкоголя, даютъ 12 часовъ постоять, послѣ чего фильтруютъ, промываютъ вполнѣ 70%-нымъ алкоголемъ, сушатъ, по возможности

<sup>1)</sup> 0.2052 гр. СаSO<sub>4</sub> при часовомъ нагреваніи до темно-краснаго каленія оставалось безъ измѣненія, но при нагреваніи въ теченіе часа на полномъ пламени горѣлки Теклу потеря составляла 0.0004 гр., а при часовомъ накаливаніи на паяльномъ огнѣ—0.0051 гр. (J. Weber).

весь осадокъ переносятъ въ платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спирали, золу присоединяютъ къ главной массѣ, слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

### 3. Опредѣленіе кальція въ видѣ карбоната ( $\text{CaCO}_3$ ).

Осажденіе кальція въ видѣ углекислой соли посредствомъ углеаммоніевой соли въ присутствіи амміака производится рѣдко. Въ этомъ случаѣ отфильтрованный и высушенный осадокъ слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ карбоната. Не слѣдуетъ забывать послѣ взвѣшиванія прибавлять къ осадку растворъ углекислаго аммонія, выпаривать на водяной банѣ до-суха и снова со-всѣмъ слабо прокаливать. Это необходимо для превращенія ничтожныхъ слѣдовъ окиси кальція, которая можетъ образоваться при озолении фильтра, снова въ углекислый кальцій.

Въ присутствіи большого количества хлористаго аммонія осажденіе кальція углекислымъ аммоніемъ не совсѣмъ полное, при осажденіи же щавелевокислымъ аммоніемъ всегда полное. Поэтому осажденіе кальція слѣдуетъ лучше всего производить, какъ выше описано, въ видѣ щавелевокислой соли и, превративъ послѣднюю въ известъ, взвѣсить.

### Стронцій = Sr. Ат. вѣсъ = 87.6.

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется стронцій:



Наиболѣе вѣрный путь—опредѣленіе стронція въ видѣ сульфата.

#### Опредѣленіе стронція въ видѣ сульфата.

*Производство опредѣленія.* Къ возможно нейтральному раствору стронціевой соли приливаютъ *большой избытокъ* разбавленной сѣрной кислоты и затѣмъ столько алкоголя, сколько имѣется воднаго раствора. Перемишавъ все, оставляютъ 12 часовъ стоять, послѣ чего фильтруютъ и промываютъ сначала 50%-нымъ алкоголемъ, къ которому прибавлено немного разбавленной сѣрной кислоты, затѣмъ чистымъ алкоголемъ до исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту, сушатъ и сжигаютъ, какъ указано при сѣрнокисломъ кальціи.

*Растворимость сѣрнокислаго кальція по Фрезениусу:*

6895 частей воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ (17—20°) 1 часть  $\text{SrSO}_4$ .

9638 частей кипящей воды растворяютъ 1 часть  $\text{SrSO}_4$ .

*Въ водѣ, содержащей сѣрную кислоту, сѣрнокислый стронцій труднѣе растворимъ:*

12000 частей такой воды растворяютъ 1 часть  $\text{SrSO}_4$ . Значительно легче растворяется  $\text{SrSO}_4$  въ холодныхъ, разбавленныхъ соляной и азотной кислотахъ, а также въ уксусной кислотѣ и въ растворахъ хлористыхъ щелочныхъ металловъ и хлористаго магнія.

Поэтому въ присутствіи большого количества свободной кислоты послѣднюю удаляютъ выпариваніемъ до-суха, остатокъ рас-

творяютъ въ водѣ и осаждаютъ стронцій, какъ выше описано, въ видѣ сѣрнокислой соли.

### Опредѣленіе стронція въ видѣ SrO.

Стронцій осаждаютъ въ видѣ карбоната, иногда въ видѣ щавелевокислой соли и затѣмъ прокаливаніемъ переводятъ въ окись стронція, какъ указано при извести.

*Растворимость углекислаго стронція въ водѣ по Fresenius'у:*

18045 частей воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ 1 часть SrCO<sub>3</sub>.

*Растворимость значительно уменьшается въ водѣ, содержащей углекислый аммоній, напротивъ, очень замѣтно увеличивается въ присутствіи хлористаго и азотнокислаго аммонія.*

При одновременномъ присутствіи солей кальція, магнія и щелочныхъ металловъ, какъ это бываетъ въ минеральныхъ водахъ и минераллахъ, осаждаютъ кальцій и стронцій въ видѣ щавелевокислыхъ солей и, по превращеніи послѣднихъ въ окись прокаливаніемъ, взвѣшиваютъ (см. стр. 61).

*Растворимость щавелевокислаго стронція въ водѣ:*

12000 частей воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ 1 часть SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

Растворимость очень уменьшается въ водѣ, содержащей щавелевокислый аммоній.

### Барій = Ba. Ат. вѣсъ = 137.40.

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется барій:



#### I. Определеніе въ видѣ сѣрнокислаго барія.

Нагрѣваютъ до кипѣнія слабо-солянокислый растворъ и осаждаютъ избыткомъ кипящей разбавленной сѣрной кислоты, оставляютъ на водяной банѣ, чтобы дать осадку осѣсть, растворъ сливаютъ черезъ фильтръ, осадокъ промываютъ декантированіемъ 4 раза 50 куб. сантиметрами воды, къ которой прибавлено нѣсколько капель сѣрной кислоты, затѣмъ его переносятъ безъ потери на фильтръ и промываютъ чистой, горячей водой до исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту. Нѣсколько высушенный осадокъ сжигаютъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ, умѣренно прокалываютъ (только не на паяльномъ огнѣ) и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* При сгораніи фильтра небольшая часть сѣрнокислаго барія возстановляется всегда въ сѣрнистый барій, но послѣдній при умѣренномъ прокалываніи въ наклонно поставленномъ тиглѣ цѣлкомъ переходитъ въ сульфатъ, такъ что съ этой стороны нечего опасаться потери.

Для опредѣленія барія въ видѣ углекислой соли имѣетъ значеніе все то, что было сказано при кальціи.

*Растворимость сѣрнокислаго барія въ водѣ:*

344000 частей воды растворяютъ 1 часть BaSO<sub>4</sub>.

## 2. Определе́ніе барія въ видѣ хромовокислой соли.

Къ нейтральному, разбавленному приблизительно до 200 к. см. раствору баріевой соли прибавляютъ 4—6 капель уксусной кислоты (уд. в. 1.065), нагрѣваютъ до кипѣнія, осаждаютъ небольшимъ избыткомъ хромовокислаго аммонія (послѣдній приготовляютъ изъ раствора двухромовокислаго аммонія, свободнаго отъ сѣрной кислоты, къ которому прибавляютъ амміака до появленія желтаго окрашиванія), даютъ охладиться, фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a и промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока 20 капель фильтрата съ нейтральнымъ растворомъ азотнокислаго серебра едва будутъ давать красно-буроватую окраску. Послѣ этого сушатъ осадокъ въ сушильномъ шкапу и, укрьпивъ затѣмъ тигель посредствомъ азбестоваго кольца въ большемъ фарфоровомъ тиглѣ такъ, чтобы промежутокъ между стѣнками обоихъ тиглей всюду составлялъ около  $\frac{1}{2}$  см. (см. стр. 22), нагрѣваютъ тигель открытымъ до слабого каленія до тѣхъ поръ, пока осадокъ не станетъ свѣтло-желтымъ <sup>1)</sup>.

### Растворимость хромовокислаго барія <sup>2)</sup>:

86957	частей воды при обыкновенной темпер.	раств.	1 часть $\text{BaCrO}_4$ .
23000	„ кипящей воды	„ 1 „ „	„
49381	„ 0.75% <sub>0</sub> -наго раств.	уксуснокислаго аммонія (15°)	растворяютъ 1 часть $\text{BaCrO}_4$
45152	„ 0.5% <sub>0</sub> -наго раствора	азотнокислаго аммонія (14°)	растворяютъ 1 часть $\text{BaCrO}_4$
23555	„ 1.5% <sub>0</sub> -наго раствора	уксуснокислаго аммонія (15°)	растворяютъ 1 часть $\text{BaCrO}_4$
22988	„ 0.5% <sub>0</sub> -наго раствора	хлорист. аммонія	раств. 1 ч. $\text{BaCrO}_4$
3670	„ 1% <sub>0</sub> - „ „	уксусной кислоты	„ 1 „ $\text{BaCrO}_4$
2618	„ 5% <sub>0</sub> - „ „	„ „	„ 1 „ $\text{BaCrO}_4$
1986	„ 10% <sub>0</sub> - „ „	„ „	„ 1 „ $\text{BaCrO}_4$
1893	„ 10% <sub>0</sub> - „ „	хромовой кислоты	„ 1 „ $\text{BaCrO}_4$

Такимъ образомъ, растворимость хромовокислаго барія въ значительной степени увеличивается съ увеличеніемъ количества уксусной или хромовой кислоты. Въ гораздо меньшей степени повышаютъ растворимость нейтральныя соли аммонія. *Въ присутствіи незначительныхъ количествъ нейтральнаго хромовокислаго аммонія растворимость хромовокислаго барія становится почти равной нулю.*

<sup>1)</sup> Часто въ присутствіи слѣдовъ органическихъ веществъ небольшія количества осадка возстановляются до окиси хрома, отчего осадокъ окрашивается въ слабо-зеленый цвѣтъ. При продолжительномъ прокаливаніи въ открытомъ тиглѣ окись хрома снова окисляется и осадокъ окрашивается равномерно въ желтый цвѣтъ.

<sup>2)</sup> P. Schweizer, Zeitschr. f. anal. Ch. 1890, стр. 414 и R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. 1890, стр. 418.



## Отдѣленіе щелочно-земельныхъ металловъ отъ магнія и щелочныхъ металловъ.

### Отдѣленіе кальція отъ магнія (и щелочныхъ металловъ).

Отдѣленіе основано на различной растворимости обѣихъ *щавелевокислыхъ солей*. Щавелевокислый кальцій практически нерастворимъ въ горячей водѣ, между тѣмъ какъ щавелевокислый магній сравнительно легко растворяется въ ней.

1500 частей холодной воды растворяютъ 1 часть  $MgC_2O_4 + 2 H_2O$

1300 частей кипящей воды растворяютъ 1 часть  $MgC_2O_4 + 2 H_2O$

Но щавелевокислый магній въ избыткѣ щавелевокислаго аммонія значительно легче растворяется, вслѣдствіе образованія комплексныхъ солей.

При осажденіи кальція изъ разбавленнаго раствора въ присутствіи магнія въ видѣ щавелевокислой соли, часть щавелевокислаго магнія всегда окклюдирована щавелевокислой известью, хотя бы предѣлъ растворимости еще далеко не былъ достигнутъ, такъ что въ результатѣ получается всегда слишкомъ много кальція.

Въ такихъ случаяхъ ошибка обыкновенно устранялась по *Fresenius'у* тѣмъ, что осажденный щавелевокислый кальцій послѣ фильтрованія растворяли въ хлористоводородной кислотѣ и затѣмъ снова осаждали амміакомъ и щавелевокислымъ аммоніемъ.

Но *T. W. Richards*<sup>1)</sup> показалъ, что количество щавелевокислаго магнія, окклюдированное щавелевокислой известью, зависитъ отъ концентраціи *недиссоціированной* части находящагося въ растворѣ щавелевокислаго магнія и, далѣе, отъ *продолжительности* соприкосновенія щавелевокислаго кальція съ растворомъ щавелевокислаго магнія, и что тѣ средства, которыя способствуютъ уменьшенію *диссоціаціи этой соли*, обуславливаютъ увеличеніе окклюдированнаго количества ея и, вслѣдствіе этого, получается больше кальція, чѣмъ слѣдовало бы ожидать. Далѣе *Richards* показалъ, что всѣ тѣ средства, которыя благоприятствуютъ *ионизированію* щавелевокислаго магнія, низводятъ эту ошибку до минимальной величины.

*Уменьшенію диссоціаціи* щавелевокислаго магнія способствуютъ *слишкомъ концентрированные растворы и слишкомъ большая концентрація щавелевокислыхъ ионовъ*, т. е. щавелевокислаго аммонія.

Увеличенію диссоціаціи щавелевокислаго магнія *благоприятствуютъ водородные ионы и сильное разбавленіе* раствора.

Но для количественнаго выдѣленія щавелевокислаго кальція необходимъ большой избытокъ щавелевокислаго аммонія, а такъ какъ щавелевокислый магній образуетъ съ *недиссоціированнымъ* щавелевокислымъ аммоніемъ легко растворимыя комплексныя соли, которыя щавелевокислымъ кальціемъ не окклюдировуются, то необходимо позаботиться о возможно полномъ уничтоженіи диссоціаціи щавелевокислаго аммонія; это достигается прибавленіемъ легко диссоціирующей аммонійной соли, лучше всего хлористаго аммонія.

<sup>1)</sup> *Zeitschr. für anorg. Ch.* Bd. 28 (1901), стр. 71.

*Производство отдѣленія:*

Растворъ разбавляютъ горячей водой такъ, чтобы концентрація магнія не превышала  $\frac{1}{50}$  нормального раствора и прибавляютъ большой избытокъ хлористаго аммонія.

Къ такому раствору приливаютъ для осажденія кальція достаточное количество кипящаго раствора щавелевой кислоты; чтобы уменьшить диссоціацію послѣдней, цѣлесообразно прибавлять къ ней тройное или четверное эквивалентное количество соляной кислоты. Къ кипящему раствору, окрашенному небольшимъ количествомъ метилоранжа, медленно прибавляютъ при постоянномъ помѣшиваніи, съ произвольными паузами, очень разбавленный растворъ амміака до появленія желтаго окрашиванія.

Конецъ нейтрализаціи долженъ быть достигнутъ приблизительно въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа.

Послѣ нейтрализаціи прибавляютъ большой избытокъ горячаго раствора щавелевокислаго аммонія, даютъ четыре часа <sup>1)</sup> постоять, фильтруютъ и промываютъ теплымъ 1%-нымъ растворомъ щавелевокислаго аммонія до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, подкисленный азотной кислотой, уже не будетъ давать осадокъ съ азотнокислымъ серебромъ.

Осадокъ, содержащій 0.1—0.2% магнія, сжигаютъ мокрымъ и взвѣшиваютъ (см. стр. 22).

Содержаніе магнія въ осадкѣ, впрочемъ, въ чрезвычайно маломъ количествѣ, уравнивается недостающимъ количествомъ кальція, который находится въ фильтратѣ вмѣстѣ съ магніемъ; такимъ образомъ эти ошибки взаимно уничтожаются.

Если въ фильтратѣ находится не слишкомъ много аммонійной соли, то можно осадить магній непосредственно фосфорнокислымъ натріемъ и амміакомъ (см. стр. 51), фильтровать черезъ 2—3 часа, послѣ чего по стр. 53 переводятъ его въ  $Mg_2P_2O_7$  и затѣмъ взвѣшиваютъ.

Но въ присутствіи значительныхъ количествъ аммоніевыхъ солей рекомендуется, выпаривъ растворъ въ платиновой или фарфоровой чашкѣ, прокаливаніемъ удалить аммоніевыя соли, полученный остатокъ растворить въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты, отфильтровать отъ выдѣлившагося углерода и, выдѣливъ магній по стр. 52, опредѣлить въ видѣ  $Mg_2P_2O_7$ .

**Отдѣленіе стронція отъ магнія.**

Это отдѣленіе находитъ практическое примѣненіе при анализѣ почти всѣхъ минеральныхъ водъ и минераловъ, содержащихъ стронцій. Но во всѣхъ этихъ случаяхъ стронцій находится въ относительно *маломъ количествѣ* наряду съ *большими* количествами кальція и мѣняющимися количествами магнія, такъ что задача всегда сводится къ *отдѣленію кальція и стронція отъ магнія.*

<sup>1)</sup> Четырехъ часовъ вполне достаточно для количественнаго выдѣленія щавелевокислаго кальція. Оставляютъ стоять болѣе продолжительное время, какъ это раньше рекомендовалось, не только излишне, но можетъ быть положительно вредно, потому что при долгомъ стояніи окклюдирруется щавелевокислымъ кальціемъ больше щавелевокислаго магнія.

Отдѣленіе производятъ путемъ осажденія кальція и стронція въ видѣ щавелевокислыхъ солей, какъ это описано на стр. 55 и 58

Фильтратъ, содержащій магній, можетъ еще содержать слѣды стронція, въ чемъ можно убѣдиться, если по удаленіи аммоніевыхъ солей полученный остатокъ растворить въ соляной кислотѣ, прибавить сѣрной кислоты и немного спирта и оставить стоять (12 часовъ). Образовавшійся осадокъ сѣрнокислаго стронція или барія отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ. Изъ фильтрата, содержащаго магній, послѣдній осаждаютъ (по стр. 52) въ видѣ фосфорнокислой аммоніево-магніевой соли и взвѣшиваютъ въ видѣ ипрофосфорнокислой соли.

### Отдѣленіе барія отъ магнія.

При отдѣленіи барія отъ магнія къ раствору, который не долженъ содержать азотной кислоты, прибавляютъ соляной кислоты и осаждаютъ барій изъ кипящаго раствора кипящей разбавленной сѣрной кислотой (см. стр. 58), а изъ фильтрата магній, какъ обыкновенно, въ видѣ фосфорнокислой аммоніево-магніевой соли. Большею частью приходится производить отдѣленіе Ca, Sr, Ba отъ магнія. Въ этомъ случаѣ три щелочно-земельныхъ металла осаждаютъ въ видѣ щавелевокислыхъ солей, находящіяся еще въ фильтратѣ стронцій и барій осаждаютъ сѣрной кислотой, и въ фильтратѣ, полученномъ послѣ отдѣленія барія и стронція, осаждаютъ обычнымъ путемъ магній.

### Отдѣленіе щелочно-земельныхъ металловъ другъ отъ друга.

Это отдѣленіе основано на томъ, что, при обработкѣ смѣси сухихъ азотнокислыхъ солей щелочно-земельныхъ металловъ смѣсью изъ эфира и алкоголя, въ послѣдней растворяется лишь азотнокислый кальцій; изъ воднаго же раствора остатка барій выдѣляютъ въ видѣ хромовокислой соли, а изъ полученнаго фильтрата—стронцій въ видѣ сѣрнокислой соли.

#### *Производство отдѣленія:*

а) Отдѣленіе кальція отъ стронція и барія по способу Rose-Stromeyer-Fresenius'a.

Допустимъ, что у насъ имѣется растворъ азотнокислыхъ солей этихъ трехъ металловъ. Растворъ выпариваютъ въ небольшой Эрленмейеровской колбѣ, какъ указано при литіи стр. 42, сначала въ масляной банѣ при постоянномъ просасываніи сухого, теплаго воздуха. Послѣ испаренія всей воды повышаютъ температуру до 140° C и, сохраняя эту температуру въ теченіе 1—2 часовъ, не прекращаютъ пропусканія сухого, теплаго воздуха. По охлажденіи прибавляютъ къ сухимъ солямъ 10 частей по вѣсу абсолютнаго алкоголя, закрываютъ колбу пробкой и оставляютъ стоять 1—2 часа, часто взбалтывая. Затѣмъ приливаютъ равный объемъ абсолютнаго эфира, закрываютъ и взбалтываютъ. Черезъ 12 часовъ фильтруютъ черезъ фильтръ, смоченный смѣсью эфира съ алкоголемъ, этой же смѣсью промываютъ до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель фильтрата, выпаренныхъ на платиновой пластинкѣ, не будутъ уже больше оставлять остатка.

Фильтратъ выпариваютъ на тепловатой водяной банѣ до-суха, растворяютъ азотнокислый кальцій въ водѣ, осаждаютъ его въ видѣ щавелевокислой соли и, переведа послѣднюю прокаливаніемъ въ известь, взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Если кальція было немного (до 0.5 гр.), то вышеописанное отдѣленіе будетъ полнымъ. При большемъ же количествѣ азотнокислаго кальція къ остатку (состоящему изъ азотнокислыхъ барія и стронція) почти всегда примѣшанъ азотнокислый кальцій. Въ этомъ случаѣ остатокъ снова растворяютъ въ водѣ, выпариваютъ, какъ выше указано, до-суха и обрабатываютъ такимъ же образомъ вторично алкоголемъ и эфиромъ. Отфильтровавъ азотнокислые стронцій и барій, кальцій выдѣляютъ изъ соединенныхъ фильтратовъ, какъ выше описано.

Этотъ способъ отдѣленія примѣняется при всякомъ анализѣ минеральной воды.

#### в) Отдѣленіе барія отъ стронція по способу Fresenius'a.

*Для этого необходимы слѣдующіе реактивы:*

1) растворъ  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (1 к. см. раствора содержитъ 0.1 гр. соли). Для полученія такого раствора прибавляютъ къ двухромовокислому аммонію, свободному отъ сѣрной кислоты, амміака до появленія желтой окраски. Растворъ долженъ быть скорѣе кислымъ, чѣмъ щелочнымъ.

2) Растворъ уксуснокислаго аммонія (1 к. см. содержитъ 0.31 гр. соли).

3) Уксусная кислота уд. в. 1.065.

4) Азотная кислота уд. в. 1.20.

*Производство отдѣленія.* Остатокъ, состоящій изъ азотнокислаго стронція и барія, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, разбавляютъ такъ, чтобы на каждый граммъ смѣси солей приходилось 300 к. с. жидкости, кипятятъ, прибавляютъ 6 капель уксусной кислоты и около 10 к. см. хромовокислаго аммонія (т. е. избытокъ его), даютъ часъ постоять и промываютъ затѣмъ декантированіемъ водой, содержащей хромовокислый аммоній, до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ давать больше осадка съ амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ; послѣ этого промываютъ чистой теплою водою до тѣхъ поръ, пока послѣдняя промывная вода будетъ давать съ нейтральнымъ азотнокислымъ серебромъ лишь весьма слабое красновато-бурое окрашиваніе. Находящійся на фильтрѣ осадокъ, содержащій еще стронцій, осторожно смываютъ въ чашку, оставшуюся часть осадка на фильтрѣ осторожно растворяютъ въ небольшомъ количествѣ теплой разбавленной азотной кислоты, фильтръ промываютъ надъ чашкой, содержащей хромовокислый барій, прибавляютъ по каплямъ столько азотной кислоты, чтобы хромовокислый барій при нагреваніи вполне растворился (для этого необходимо около 2 к. см. азотной кислоты). Разбавивъ все до 200 к. см., нагреваютъ и приливаютъ постепенно при постоянномъ помѣшываніи 6 к. см. уксуснокислаго аммонія, и затѣмъ хромовокислаго аммонія до исчезновенія запаха уксусной кислоты (около 10 к. см. послѣдняго реактива). Черезъ часъ

сливаютъ жидкость черезъ тигель *Gooch'a*, обрабатываютъ осадокъ въ чашкѣ горячей водой, даютъ охладиться, фильтруютъ и промываютъ холодной водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ давать съ нейтральнымъ растворомъ азотнокислаго серебра лишь слабую опалесценцію, послѣ чего взвѣшиваютъ высушенный и слегка прокаленный въ воздушной банѣ (см. стр. 59) осадокъ.

Этотъ способъ даетъ довольно удовлетворительные результаты. Опыты, произведенные въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума,<sup>1)</sup> вполне подтверждаютъ наблюденія Fresenius'a.

*Примѣчаніе.* Всѣ остальные методы отдѣленія щелочно-земельныхъ металловъ даютъ невѣрные результаты, и мы поэтому ихъ здѣсь не приводимъ.

### Металлы III группы.

Алюминій, хромъ, титанъ, желѣзо, уранъ, никкель  
кобальтъ, цинкъ и марганецъ.

#### А. ОТДѢЛЪ ПОЛУТОРНО-ОКИСНЫХЪ МЕТАЛЛОВЪ.

Алюминій, хромъ, желѣзо, титанъ и уранъ.

**Алюминій = Al. Ат. вѣсъ = 27.1.**

Соединеніе, въ видѣ котораго производится опредѣленіе алюминія:  $Al_2O_3$ .

Для опредѣленія алюминія въ этой формѣ его осаждаютъ амміакомъ въ видѣ гидрата окиси и переводятъ послѣдній прокаливаніемъ въ окись.

При этомъ слѣдуетъ вспомнить<sup>2)</sup>, что гидратъ окиси алюминія существуетъ въ растворимой (гидрозоль) и нерастворимой (гидрогель) формахъ, и что гидрозоль простымъ кипяченіемъ не вполне переходитъ въ нерастворимую, гидрогелевую форму. Такое превращеніе происходитъ въ присутствіи солей, лучше всего *аммоніевыхъ солей*. Никоемъ образомъ не слѣдуетъ долго кипятить растворъ, содержащій много аммонійной соли, потому что вслѣдствіе разложенія послѣдней жидкость будетъ имѣть кислую реакцію и поэтому въ растворъ перейдутъ замѣтныя количества гидрата окиси алюминія. Кромѣ того, необходимо принять во вниманіе, что гидрогель переходитъ на холоду частью въ гидрозоль, а именно тогда, когда растворъ бѣденъ солями.

На основаніи этого методъ опредѣленія алюминія сводится къ слѣдующему:

Къ раствору алюминіевой соли, который не долженъ содержать фосфорныхъ кислотъ или другихъ осаждаемыхъ амміакомъ веществъ, прибавляютъ большое количество *нашатыря* или *азотнокислаго аммонія*, нагреваютъ до кипѣнія въ платиновой или фар-

<sup>1)</sup> Такъ, 7 опытовъ дали слѣдующія числа для: а)  $BaCrO_4$ . 99.9—99.9—100.3—100.3—100.7—100.4—100.6, среднее=100.3%. б)  $SrSO_4$ . 100.0—99.73—99.86—99.84—99.47—99.77—99.61, среднее=99.75%. (H. Schmidt).

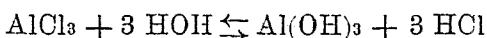
<sup>2)</sup> См. томъ I, стр. 71.

форовой чашкѣ и, прибавивъ *небольшой избытокъ* амміака, даютъ осадку осѣсть, растворъ сливаютъ черезъ фильтръ, находящійся въ воронкѣ съ платиновымъ конусомъ, не примѣняя пока для фильтрованія уменьшеннаго давления, 3 раза декантируютъ горячей водой, къ которой прибавляютъ каплю амміака и немного азотнокислаго аммонія, и переносятъ, наконецъ, осадокъ на фильтръ. Приставшія къ стѣнкамъ чашки небольшія количества осадка стираютъ маленькимъ кусочкомъ фильтровальной бумаги и бросаютъ ее въ воронку. Послѣ этого промываютъ, по возможности быстро, горячей промывной жидкостью (направляя такъ струю, чтобы осадокъ каждый разъ перемѣшивался) до исчезновенія реакціи на хлоръ въ фильтратѣ. Только теперь отсасываютъ, насколько только возможно, жидкость съ осадка посредствомъ водяного насоса и затѣмъ сжигаютъ осадокъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ. Послѣ полного озоленія фильтра нагреваютъ закрытый тигель около 10 минутъ на паяльномъ огнѣ и убѣждаются въ постоянствѣ вѣса повторнымъ накапываніемъ и взвѣшиваніемъ.

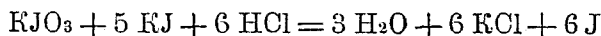
### I. Опредѣленіе алюминія по методу Alfred'a Stock'a <sup>1)</sup>.

Опредѣленіе алюминія въ растворѣ квасцовъ путемъ осажденія амміакомъ имѣетъ различныя недостатки. Во-первыхъ, осадокъ содержитъ всегда значительныя количества основного сѣрнокислаго алюминія, который лишь при продолжительномъ прокаливаніи отдаетъ, наконецъ, свою сѣрную кислоту, отчего методъ опредѣленія отнимаетъ много времени. Путемъ продолжительнаго промыванія осадка амміакомъ и содержащей азотнокислый аммоній водой удается, наконецъ, удалить сѣрную кислоту, но эта операція очень утомляетъ и требуетъ колоссальнаго количества промывной жидкости. Во-вторыхъ, этотъ методъ имѣетъ еще одинъ недостатокъ. Вслѣдствіе пливстой консистенціи осадка, отфильтровываніе его, также и въ отсутствіи сѣрной кислоты, затруднительно и требуетъ много времени.

При методѣ *Stock'a* все эти недостатки устраняются. Къ нейтральному раствору соли алюминія, который, вслѣдствіе гидролиза, показываетъ всегда кислую реакцію



прибавляютъ на холоду смѣсь изъ іодистаго калия и іодноватокислаго калия. Сдѣлавшаяся свободной кислота дѣйствуетъ на послѣднюю смѣсь, выдѣляя іодъ:



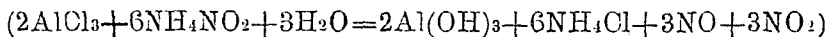
равновѣсіе нарушается и гидролизъ неразложившейся еще соли алюминія идетъ количественно до конца. Если теперь прибавить растворъ сѣрноватистокислаго натрія до обезцвѣчиванія и затѣмъ нагревать въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ, то осадокъ соберется въ комки и его очень легко тогда отфильтровать и промыть.

<sup>1)</sup> В. В. 1900, стр. 548.

*Производство опредѣленія.* Растворъ, въ которомъ опредѣляютъ алюминій, долженъ быть лишь очень слабо кислымъ. Если въ немъ находится много кислоты, то послѣднюю нейтрализуютъ ѣдкимъ натромъ до начинающагося появленія осадка, который затѣмъ снова растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ кислоты. Послѣ этого прибавляютъ избытокъ смѣси изъ равныхъ частей приблизительно 25%-наго раствора іодистаго калия и насыщеннаго раствора іодноватокислаго калия <sup>1)</sup>. Спустя около 5 минутъ растворъ обезцвѣчиваютъ 20%-нымъ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія и прибавляютъ еще небольшое количество смѣси изъ іодида и іодата, чтобы убѣдиться, не выдѣляются ли послѣдніе еще іода, т. е. достаточно ли прибавлено этой смѣси. Затѣмъ прибавляютъ еще 1—2 к. см раствора сѣрноватистокислаго натрія и нагреваютъ 1/2 часа на водяной банѣ. Осаждается вполне чисто бѣлый осадокъ, который отфильтровываютъ черезъ фильтръ съ большими порами, промываютъ кипящей водой, сжигаютъ мокрымъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Я очень рекомендую этотъ методъ, испытанный по моему предложенію.

*Примѣчаніе.* Присутствіе кальціевыхъ и магніевыхъ солей, а также борной кислоты не препятствуетъ опредѣленію по этому методу, но фосфорная кислота мѣшаетъ, такъ какъ она осаждается съ гидратомъ окиси алюминія въ видѣ фосфата. Само собою разумѣется, что этотъ методъ непримѣнимъ въ присутствіи органическихъ веществъ, какъ винная, лимонная кислоты, сахаръ и т. п.

*[Примѣчаніе переводчика.]* На томъ же принципѣ гидролитическаго расщепленія соли алюминія основанъ другой методъ Erik'a Schirm'a (Ch. Ztg. 1909, стр. 877). Къ слабоекислому раствору соли алюминія прибавляютъ по каплямъ амміакъ до появленія слабой мутн, которую затѣмъ растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ АСІ. Къ холодному нейтральному раствору приливаютъ 30 к. см. раствора азотистокислаго аммонія, кипятятъ, прикрывъ стаканъ часовымъ стекломъ, до удаленія окиси азота и прибавляютъ по каплямъ амміакъ до остающагося слабого запаха. Безъ прибавленія амміака не достигается полнота осажденія, потому что аммонійная соль, образующаяся въ значительномъ количествѣ во время реакціи



вслѣдствіе своего гидролитическаго расщепленія и слабо кислой реакціи препятствуетъ полнотѣ осажденія.

Осадокъ гидрата окиси алюминія декантируютъ трижды горячей водой, предварительно каждый разъ при сильномъ помѣшаніи дигерируя осадокъ съ 100 к. см. горячей воды, на водяной банѣ въ теченіе 5 минутъ, послѣ чего отфильтровываютъ черезъ обогрѣваемый фильтръ. Осадокъ сжигаютъ мокрымъ.

Химизмъ этой реакціи состоитъ въ томъ, что гидролитически расщепленная соль алюминія дѣйствуетъ какъ слабая кислота на нитритъ аммонія, выдѣляя изъ него свободную азотистую кислоту,

<sup>1)</sup> Онъ содержитъ 7% КІО<sub>2</sub>.

которая тотчасъ распадается; кислота же, связанная раньше съ алюминіемъ тотчасъ превращается въ аммоніевую соль, равновѣсіе нарушается и гидролизъ неразложившейся еще соли алюминія идетъ до конца.

Этотъ методъ, введенный въ учебный планъ занятій въ лабораторіи Берлинскаго университета, помимо всѣхъ преимуществъ предыдущаго метода, отличается тѣмъ, что онъ устраняетъ необходимость употребленія дорогихъ реактивовъ  $KJ$  и  $KJO_3$ . Необходимо только азотистокислый аммоній, не содержащій баріевой соли. *Kahlbaum* готовитъ для этого чистый 6 $\frac{3}{10}$ -ный растворъ азотистокислага аммонія].

Если алюминій находится въ растворѣ въ видѣ хлорида, нитрата или сульфата, то его можно опредѣлять путемъ выпариванія раствора въ платиновомъ тиглѣ на водяной банѣ по прибавленіи небольшого избытка сѣрной кислоты и удаленія послѣдней нагрѣваніемъ надъ голымъ огнемъ наклонно поставленнаго тигля; оставшійся сульфатъ алюминія сильнымъ прокаливаніемъ на пальномъ огнѣ превращаютъ въ окись.

Алюминіевы соли органическихъ кислотъ можно превратить нацѣло въ  $Al_2O_3$  путемъ осторожнаго озоленія ихъ въ платиновомъ тиглѣ.

## Желѣзо = Fe. Ат. вѣсъ = 55.9.

*Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется желѣзо:*

### Окись желѣза ( $Fe_2O_3$ ) и металлическое желѣзо.

#### 1. Опредѣленіе въ видѣ ( $Fe_2O_3$ ).

Этотъ способъ опредѣленія желѣза наиболѣе употребителенъ (за исключеніемъ объемнаго опредѣленія, о чемъ рѣчь будетъ ниже). При этомъ поступаютъ болѣею частью слѣдующимъ образомъ. Растворъ соли окиси желѣза, содержащій хлористый аммоній, нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ или въ стаканѣ изъ Ленскаго стекла приблизительно до 70°, осаждаютъ небольшимъ избыткомъ амміака, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, для чего пользуются промывалкой (шприцомъ)<sup>1)</sup>, сушатъ и сжигаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ, затѣмъ постепенно нагрѣваютъ въ закрытомъ тиглѣ и позже въ полуприкрытомъ тиглѣ на пламени полу-

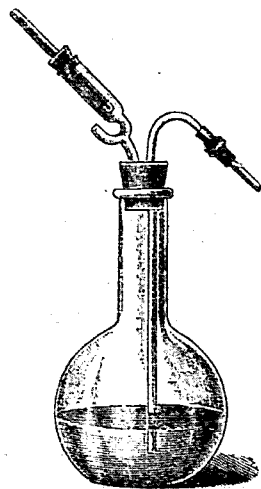


Рис. 26.

<sup>1)</sup> Такая промывалка изображена на рис. 26. Если дунуть через длинное коленнообразной U-образной трубки, снабженной Буизеновскимъ вентилемъ, и одновременно закрыть большимъ пальцемъ короткое колено, то изъ конца сточной трубки вытекаетъ непрерывная водяная струя, прерывающаяся, какъ только отнять палецъ отъ короткаго колѣна. Для полученія наконечника, изъ котораго вы-



открытой горѣлки Теклу<sup>1)</sup>. Полученная такимъ образомъ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имѣеть различный вышній видъ, смотря по степени нагрѣванія: слабо прокаленная окись желѣза красно-бураго цвѣта, сильно прокаленная окрашена почти въ цвѣтъ графита. Оба эти вида окиси желѣза очень трудно растворяются въ разбавленной соляной кислотѣ, но легко при нагрѣваніи на водяной банѣ въ концентрированной соляной кислотѣ.

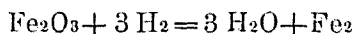
Если желѣзо находится въ растворѣ (въ видѣ соли окиси или закиси летучихъ кислотъ), то его легко перевести въ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путемъ выпариванія съ сѣрной кислотой и прокаливаніемъ остатка отъ выпариванія.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ металлическаго желѣза.

Желѣзо можно также выдѣлить электролитически. Но этотъ методъ не представляетъ никакого преимущества въ сравненіи съ вышеприведеннымъ и особенно съ нижеслѣдующимъ способомъ объемнаго опредѣленія, поэтому мы не останавливаемся здѣсь на описаніи электролитическаго метода.

При анализѣ желѣзныхъ окисныхъ рудъ или смѣси, состоящей изъ *большого* количества окиси желѣза и *малаго* количества гипнозема, *двуокиси цирконія* или *двуокиси кремнія*, пользуются слѣдующимъ методомъ Rivot<sup>2)</sup>, ведущимъ быстро и вѣрно къ цѣли.

Растертое въ очень тонкій порошокъ и взвѣшенное вещество<sup>3)</sup> въ фарфоровой лодочкѣ помѣщается въ трубку изъ тугоплавкаго стекла, гдѣ оно нагрѣвается до тѣхъ поръ въ сухой струѣ водорода до краснаго каленія, пока на передней холодной части трубки не перестанутъ осаждаться водяныя капли и содержимое лодочки станетъ *сѣрымъ*, а не *чернымъ*. При этомъ окись желѣза восстанавливается до металла:



Послѣ охлажденія въ струѣ водорода вытѣсняютъ послѣдній чистой, сухой двуокисью углерода и взвѣшиваютъ послѣ нѣкотораго пребыванія въ эксикаторѣ.

Величина (р), на которую уменьшается вѣсъ окиси желѣза, отвѣчаетъ вѣсу кислорода, находившагося въ окиси желѣза; по-

---

текаетъ вода, нагрѣваютъ одинъ конецъ короткой стеклянной трубки, вращая ее въ пламени паяльной горѣлки до тѣхъ поръ, пока конецъ не сплавится настолько, что діаметръ отверстия будетъ равенъ приблизительно  $\frac{1}{2}$  мм.

<sup>1)</sup> Сильное нагрѣваніе на паяльномъ огнѣ недопустимо, потому что Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превращается при этомъ частью въ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, отчего при вычисленіи содержанія желѣза, получается послѣдняго меньше истиннаго количества его.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. Ser. 3, 30 (1850), стр. 188.—Liebig's Ann. 78 (1851), стр. 211.

<sup>3)</sup> Такъ какъ растертая въ порошокъ и прокаленная окись желѣза очень гигроскопична, то лодочку съ веществомъ не слѣдуетъ взвѣшивать открытой на вѣсахъ. Прокаливъ вещество въ лодочкѣ, послѣднюю, по охлажденіи, помѣщаютъ въ эксикаторъ въ стаканчикъ для взвѣшиванія. При взвѣшиваніи стаканчикъ закрываютъ пробкой.

этому количество желѣза вычисляется на основаніи слѣдующаго уравненія:

$$3 O : Fe_2 = p : x$$

$$x = \frac{Fe_2}{3 O} \cdot p$$

Еще точнѣе производится опредѣленіе, если образовавшееся металлическое желѣзо послѣ возстановленія растворить безъ доступа воздуха въ разведенной сѣрной кислотѣ и затѣмъ произвести объемное опредѣленіе, какъ ниже указано, посредствомъ раствора марганцово-кислаго калия.

*Примѣчаніе.* При возстановленіи окиси желѣза водородомъ очень важно, чтобы окись была накалена до свѣтлокраснаго каленія. При темно-красномъ каленіи окись, правда возстановится до металла, но получится *черное пирофорное желѣзо*, которое не можетъ быть взвѣшено на воздухѣ безъ того, чтобы не произошло окисленія. Напротивъ, при прокаливаніи до свѣтло-краснаго каленія, желѣзо становится сѣрымъ и не пріобрѣтаетъ пирофорныхъ свойствъ; такое желѣзо, по охлажденіи въ струѣ водорода и по взвѣшеніи послѣдняго двуокисью углерода, можетъ быть безъ малѣйшаго окисленія взвѣшено на воздухѣ.

Хотя этотъ методъ чрезвычайно простъ, тѣмъ не менѣе долженъ замѣтить, что примѣненіе его требуетъ величайшей осторожности. Онъ пригоденъ для опредѣленія желѣза лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда окись желѣза количественно превосходить всѣ другія окиси; если количество послѣднихъ, хотя бы въ нѣкоторой степени, значительно, то полного возстановленія окиси желѣза не происходитъ, какъ это видно по работамъ *Daniel'я* и *Leberle* <sup>1)</sup> и что я вполне подтверждаю относительно смѣси окиси желѣза и окиси цирконія <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Ch. 34 (1903), стр. 393.

<sup>2)</sup> Для примѣра привожу здѣсь результаты, полученные моимъ ассистентомъ *E. Wegelin* омъ, при опредѣленіи по этому методу окиси желѣза наряду съ окисью цирконія:

	Взито Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взито ZrO <sub>2</sub>	Погоря O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по потерьѣ O	Разница въ мгг.	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по потерьѣ O	Потребле- но к. см. /10 KMnO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по титрованію	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по титрованію
1	0.2598	0.0887	0.0771	0.2567	— 3.1	98.81	32.93	0.2598	100.0
2	0.2672	0.0913	0.0793	0.2640	— 3.2	98.80	33.83	0.2669	99.93
3	0.2640	0.0904	0.0789	0.2627	— 1.3	99.51	33.44	0.2638	99.92
4	0.2689	0.0916	0.0804	0.2677	— 1.2	99.56	34.09	0.2689	100.0
5	0.1345	0.1835	0.0393	0.1508	— 3.7	97.25	16.43	0.1296	96.58
6	0.1281	0.1745	0.0374	0.1245	— 3.6	97.19	15.82	0.1248	97.42
7	0.1335	0.1818	0.0388	0.1292	— 4.3	96.78	16.34	0.1289	95.55
8	0.1337	0.1826	0.0389	0.1295	— 4.2	96.86	16.38	0.1291	96.56
9	0.0683	0.3721	0.0178	0.0093	— 9.0	86.82			
10	0.0670	0.3657	0.0174	0.0579	— 9.1	86.42			
11	0.0676	0.3685	0.0177	0.0589	— 8.7	87.21			
12	0.0671	0.3657	0.0173	0.0576	— 9.5	85.84			

Какъ показываютъ опыты 5—12, результаты получаются слишкомъ низкими. Кроме того, замѣчу, что желѣзо, получающееся при возстановленіи смѣси окиси

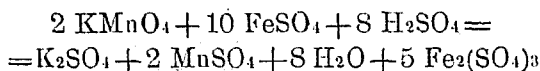
Еще точнѣе поступаютъ, если образовавшееся металлическое желѣзо растворить безъ доступа воздуха въ разбавленной сѣрной кислотѣ и произвести опредѣленіе желѣза объемнымъ путемъ, титруя перманганатомъ калия.

### 3. Объемное опредѣленіе желѣза по способу Margueritte <sup>1)</sup>.

Хотя объемное опредѣленіе элементовъ разсматривается во второй части этой книги, тѣмъ не менѣе я привожу здѣсь это важное опредѣленіе желѣза, потому что этимъ методомъ мы часто пользуемся для испытанія на чистоту полученной вѣсовымъ путемъ окиси желѣза.

*Принципъ метода:*

Соли закиси желѣза окисляются въ кислотѣ растворомъ марганцовокислымъ калиемъ въ соли окиси желѣза:

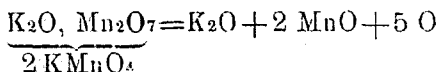


Если къ кислотому раствору соли закиси желѣза приливать растворъ марганцовокислаго калия опредѣленной крѣпости, то жидкость до тѣхъ поръ будетъ обезцвѣчиваться, пока въ ней еще будетъ находиться соль закиси желѣза. Какъ только послѣдняя окислится, растворъ окрашивается отъ послѣдующей капли перманганата въ *исчезающій* блѣдно-красный цвѣтъ и этотъ моментъ показываетъ конецъ реакціи.

#### Приготовление и установка титра раствора перманганата.

Въ большинствѣ случаевъ пользуются  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ марганцовокислаго калия, т. е. такимъ, въ литрѣ котораго находится количество идущаго на окисленіе кислорода, эквивалентное  $\frac{1}{10}$  граммъ-атома водорода ( $\text{H} = 1 \cdot 0 \text{ 8}$ ).

Такъ какъ двѣ молекулы марганцовокислаго калия въ кислотѣ растворомъ отдаютъ согласно уравненію:



5 атомовъ кислорода (= 10 атомамъ водорода), то  $\frac{2 \cdot \text{KMnO}_4}{10} = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158 \cdot 15}{5} = 31 \cdot 63 \text{ gr.}$  содержатъ  $\frac{1}{2}$  граммъ-атома кислорода (= 1 граммъ-атому водорода).

Поэтому мы должны растворить въ 1 литрѣ  $\frac{1}{50}$  граммъ-молекулы марганцово-кислаго калия (31.63 gr.), чтобы получить  $\frac{1}{10}$  нормальный растворъ.

ловъ желѣза и цирконія, чрезвычайно пирофорно, на что уже *Daniel* обратилъ вниманіе. Это свойство точнѣе сказывается, какъ только смѣсь оксидовъ желѣза и цирконія, обработанная водородомъ, будетъ выставлена на воздухъ. Но если водородъ вытѣснить, какъ выше упомянуто, двуокисью углерода, то смѣсь можетъ сохраняться въ эксикаторѣ въ теченіе многихъ дней безъ замѣненія въ вѣсъ.

<sup>1)</sup> Ann. de ch. et de phys. [3] 18 (1846), стр. 244.

Хотя марганцовокалиевая соль выпускается въ продажу въ высшей степени чистой, тѣмъ не менѣе мы не даемъ себѣ труда растворять и доводить до 1 литра точно теоретическое количество соли, такъ какъ растворъ, обладая даже вначалѣ вѣрнымъ титромъ, уже на слѣдующій день сильно пзмѣнился бы, потому что дистиллированная вода, въ которой мы растворяемъ марганцовую соль, содержитъ слѣды органическихъ веществъ, амміака и т. п., которые въ совокупности окисляются перманганатомъ. Поэтому мы отвѣшиваемъ на роговыхъ вѣсахъ приблизительно требуемое количество (3·1—3·2 гр.) марганцовокислаго калия, растворяемъ въ водѣ, разбавляемъ до 1 литра и оставляемъ растворъ стоять 8—14 дней. По истеченіи этого времени всѣ находящіеся въ водѣ окисляющіеся вещества окислятся и растворъ послѣ этого можетъ сохраняться почти неограниченно-долгое время, если только онъ хранится въ хорошо закрывающейся бутылкѣ. И только съ этого момента приступаютъ къ установкѣ титра.

Установка титра раствора марганцовокислаго калия.

Для установки титра раствора марганцовокислой соли пользуются весьма многими точными методами, о которыхъ мы подробнѣе поговоримъ при объемномъ анализѣ. Такъ какъ теперь рѣчь идетъ объ опредѣленіи желѣза, то титръ нашего раствора мы установимъ посредствомъ *химически чистаго желѣза*. Для этой цѣли отвѣшенную пробу химически чистаго желѣза растворяютъ безъ доступа воздуха въ разбавленной сѣрной кислотѣ и приливаютъ къ раствору изъ бюретки съ притертымъ крапомъ по каплямъ растворъ марганцовокислаго калия до появленія краснаго окрашивания, не исчезающаго въ теченіи  $\frac{1}{2}$  минуты.

Предположимъ, что для окисленія *a* гр. желѣза употреблено было *t* к. с. м. раствора перманганата; отсюда слѣдуетъ, что

$$1 \text{ к. с. м.} = \frac{a}{t} \text{ гр. желѣза.}$$

Числовую величину  $\frac{a}{t}$  мы называемъ титромъ раствора.

При этомъ опредѣленіи существенное затрудненіе представляетъ получение химически чистаго желѣза. Въ продажѣ такое не имѣется. Самое чистое желѣзо въ торговлѣ—это *фортепیانная проволока* съ переменнымъ содержаніемъ желѣза отъ 99·6—99·9%. До сихъ поръ удовлетворялся такимъ желѣзомъ, кладя въ основу опредѣленій *среднее содержаніе* въ 99·7% желѣза. Если бы фортепیانная проволока и содержала случайно 99·7% желѣза, то мы, все-таки, при нашихъ вычисленіяхъ не должны были бы пользоваться этимъ числомъ для точныхъ опредѣленій; мы всегда получали бы слишкомъ малую величину для титра раствора перманганата! Недостающіе до 100·03% состоятъ изъ углерода, серы, кремнія, фосфора, незначительныхъ слѣдовъ марганца и т. п. Названные элементы находятся въ фортепیانной проволоцѣ въ видѣ карбида, сульфида, силицида и фосфида, которые при раствореніи въ сѣрной кислотѣ выделяютъ углеводороды (отчасти жидкіе), стр-

нистый, кремнистый и фосфористый водородъ, слѣдовательно тѣла, которыя легко окисляются марганцовокислымъ калиемъ и которыя послѣ растворенія фортепанной проволоки отчасти еще остаются въ растворѣ.

Такимъ образомъ при установкѣ титра затрачивалось бы большее количество раствора марганцовокислаго калия, чѣмъ то, которое отвѣчаетъ дѣйствительному содержанию желѣза. Этимъ объясняется, почему титръ получается слишкомъ малымъ.

Ошибка, обусловливаемая этимъ, можетъ часто составлять 0.5—1.0%, какъ то видно изъ ниже приводимыхъ примѣровъ. Чтобы избѣгнуть ея, мы будемъ устанавливать титръ нашего раствора перманганата, по предложенію *A. Classen*'а<sup>1)</sup>, посредствомъ химически чистаго электролитическаго желѣза.

### Приготовление электролитическаго желѣза.

Исходнымъ матеріаломъ служитъ продажное хлорное желѣзо. Въ водный растворъ этой соли въ присутствіи соляной кислоты пропускаютъ сѣроводородъ до насыщенія, отфильтровываютъ выдѣлившуюся сѣру и могущіе присутствовать сульфиды металловъ сѣроводородной группы, послѣ чего кипяченіемъ удаляютъ сѣроводородъ изъ фильтрата. По окисленіи раствора хлорноватокислымъ калиемъ и соляной кислотой и по вытѣсненіи избытка хлора кипяченіемъ, нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ и осаждаютъ желѣзо посредствомъ углекислаго барія (см. *Barium-karbonatmethode*). Хорошо промытый осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и повторнымъ осажденіемъ посредствомъ амміака отдѣляютъ отъ барія. Послѣ этого сушатъ полученный гидратъ окиси желѣза, прокалываютъ и восстанавливаютъ въ струѣ водорода; по охлажденіи въ струѣ водорода, желѣзо растворяютъ въ вычисленномъ количествѣ чистой, разбавленной сѣрной кислоты безъ доступа воздуха (т. е. въ колбѣ при одновременномъ пропусканіи въ нее двуокиси углерода)<sup>2)</sup> и разбавляютъ водой такъ, чтобы 20 к. см. раствора содержало около 0.35 гр. желѣза.

Кромѣ этого раствора, нуженъ еще насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ щавелевокислаго аммонія.

Для производства электролиза готовятъ два платиновыхъ электрода<sup>3)</sup> К, для чего кусокъ платиновой пластинки, съ

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch der Ch. anal. Titrimethode, 7 Aufl. (1896), стр. 215.

<sup>2)</sup> Для выдѣленія двуокиси углерода употребляютъ такой же приборъ, какой изображенъ на рис. 30 съ той только разницей, что въ промывалкѣ А находится вода, въ В—растворъ марганцовокислаго калия, а въ цилиндрѣ С—пемза, пропитанная мѣднымъ купоросомъ. Сверху пемза прикрывается ватой.

Растворъ марганцовокислой соли служитъ для удерживанія сѣроводорода, часто выдѣляющагося изъ мрамора. Мраморъ, доставляемый намъ скульпторомъ имѣетъ часто изъины, исправленные гипсомъ, который болѣею частью содержитъ сѣрнистый кальцій (при обжиганіи гипса небольшою количества его всегда восстанавливается углемъ и окисью углерода въ сѣрнистый кальцій). Мѣдный купоросъ съ пемзой удерживаетъ послѣдніе слѣды сѣроводорода.

<sup>3)</sup> *Classen* производитъ электролизъ въ платиновыхъ чашкахъ. Чтобы съ увѣренностью избѣгнуть окисленія электролитически выдѣляющагося желѣза при раствореніи его впослѣдствіи въ сѣрной кислотѣ, я предпочитаю пользоваться вышеописанными цилиндрическими электродами.

поверхностью около 25 квадр. сант., прикрѣпляютъ къ не слишкомъ тонкой платиновой проволоки, какъ это изображено на рисункѣ 27, и сги-

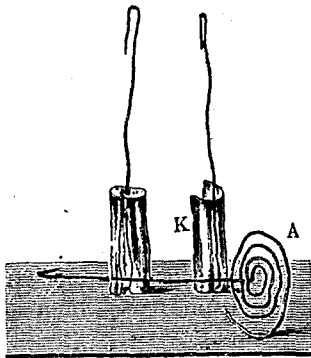


Рис. 27.

бають электроды такъ, чтобы они свободно проходили черезъ шейку литровой колбы. Для очистки, ихъ кипятятъ въ соляной кислотѣ, промываютъ водой и, наконецъ, прокалываютъ, повѣсивъ ихъ на толстой платиновой проволоки, въ несвѣтящемся пламени большой горѣлки Теклу (рис. 28)<sup>1)</sup>.

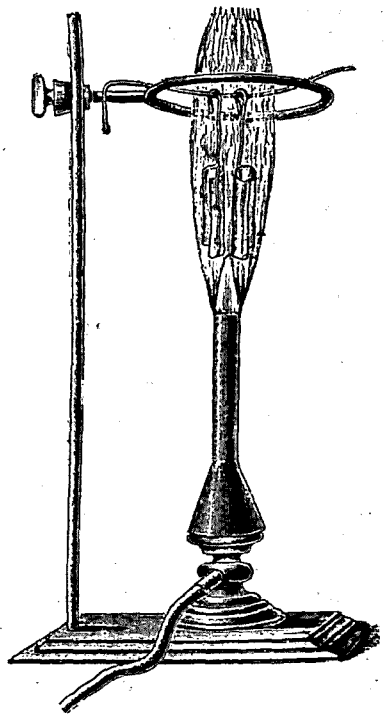


Рис. 28.

Послѣ прокалыванія ихъ охлаждають въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ самымъ точнымъ образомъ (по способу качанія вѣсовъ, см. стр. 8). Приготовивъ такимъ образомъ электроды, приступаютъ къ электролизу. Въ стаканъ, емкостью въ 400 *к. см.*, вливаютъ 350 *к. см.* раствора щавелевокислаго аммонія и затѣмъ 20 *к. см.* [=около 0.35 *гр.* Fe] раствора сѣрнокислой соли закиси жельза. Стаканъ прикрываютъ стеклянной пластинкой, имѣющей три отверстія (рис. 29); къ краямъ пластинки прикрѣплены двѣ пробки *k k*, на которыхъ покоятся двѣ толстыя платиновыя проволоки *a* и *b*. Черезъ два боковыя отверстія просовываютъ снизу загнутыя проволоки катодовъ *K* и вѣшаютъ ихъ на *a*; черезъ среднее отверстіе проходитъ конецъ загнутаго спиралью анода *A*, висящаго на проволоки *b*. Соединивъ теперь *a* съ отрицательнымъ, *b* съ положительнымъ полюсомъ батареи, подвергаютъ жидкость электролизу съ си-

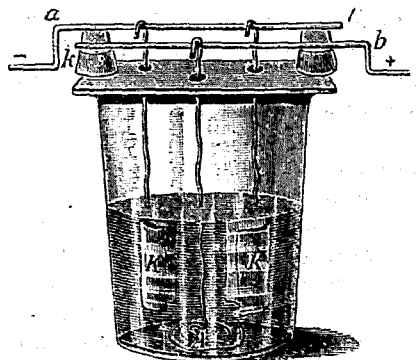


Рис. 29.

<sup>1)</sup> Платиновые электроды должны висѣть въ верхней части конуса пламени.

лой тока въ 0.5—0.7 ампера въ теченіе 1½—2 часовъ приблизительно при 60°. Въ теченіе этого времени на каждомъ катодѣ осаждается около 0.15—0.17 гр. желѣза въ видѣ прочно пристающаго совершенно чистаго, сѣро-стального цвѣта, слоя. По истеченіи указаннаго времени прерываютъ токъ, вынимаютъ одинъ изъ катодовъ и снова замыкаютъ токъ. Вынутый катодъ тотчасъ погружаютъ въ заготовленную для этого дистиллированную воду, къ нижнему краю пластинки прикасаются фильтровальной бумагой и тотчасъ обильно споласкиваютъ абсолютнымъ алкоголемъ, отогнаннымъ надъ известью. Поставивъ катодъ на мгновеніе на фильтровальную бумагу, обильно споласкиваютъ его эфиромъ, отогнаннымъ надъ поташомъ, на мгновеніе оставляютъ его въ сушильномъ шкафу до испаренія эфира [½ минуты], послѣ чего его ставятъ въ эксикаторъ. Лишь теперь вынимаютъ второй катодъ и подвергаютъ точно такой же обработкѣ. Черезъ ¼ часа оба катода вынимаютъ изъ эксикатора и взвѣшиваютъ.

Во время электролиза жидкости готовятъ растворитель для желѣза. Въ колбу К [рис. 30], емкостью въ 1 литръ, вливаютъ 500 к. см. дистиллированной воды и 50 к. см. самой чистой концентрированной сѣрной кислоты и нагреваютъ до кипѣнія, пропуская одновременно умеренную струю двуокиси углерода. Послѣ десяти-минутнаго энергичнаго кипѣнія жидкости, закрываютъ у *b*, удаляютъ пламя, колбу ставятъ въ холодную воду и во время охлажденія пропускаютъ CO<sub>2</sub>.

Такимъ путемъ мы получаемъ сѣрную кислоту, вполне свободную отъ воздуха, въ которой окисленіе соли закиси желѣза не можетъ произойти.

Одинъ изъ взвѣшенныхъ электродовъ вмѣстѣ съ осажденнымъ на немъ желѣзомъ, бросаютъ въ приготовленную такимъ образомъ сѣрную кислоту и, закрывъ тотчасъ колбу пробкой, снабженной трубкой для пропуска газа (рис. 30), медленно пропускаютъ двуокись углерода, одновременно слегка нагревая на водяной банѣ плл, что еще лучше, нагревая до кипѣнія. Черезъ нѣсколько минутъ желѣзо безъ остатка растворяется<sup>1)</sup>. Теперь закрываютъ у *b*, колбу ставятъ въ холодную воду, изъ бюретки со стекляннымъ краномъ приливаютъ по каплямъ, при постоянномъ вращеніи колбы, къ раствору сѣрнокислой соли закиси желѣза установленный на нулевой чертѣ посредствомъ поплавка *Rey*'я<sup>2)</sup> растворъ марганцовокислаго калия. Приливаютъ до тѣхъ поръ, пока не появится слабо-розовая окраска, не исчезающая въ теченіе ½ минуты, послѣ чего отмѣчаютъ уровень жидкости въ бюреткѣ. Это розовое окрашиваніе требуетъ небольшого избытка перманганата. Величину избытка опредѣляютъ параллельнымъ опытомъ, для чего приливаютъ къ 500 к. см. воды и 50 к. см. сѣрной кислоты, послѣ кипяченія и охлажденія жидкости въ струѣ двуокиси углерода, растворъ марганцовокислаго калия до появленія исчезающаго краснаго окрашиванія въ теченіе ½ минуты. Затрачен-

<sup>1)</sup> Иногда остаются минимальныя количества хлопьевъ угля. Но количество столь незначительно, что имъ можно спокойно пренебречь.

<sup>2)</sup> Объ этомъ см. при «Объемномъ анализѣ».

ное при этомъ количество марганцовокислаго калия вычитаютъ изъ числа кубическихъ сантиметровъ марганцовокислаго калия, затраченныхъ при титрованіи желѣза.

Получающіеся такимъ способомъ результаты безупречны<sup>1)</sup>.

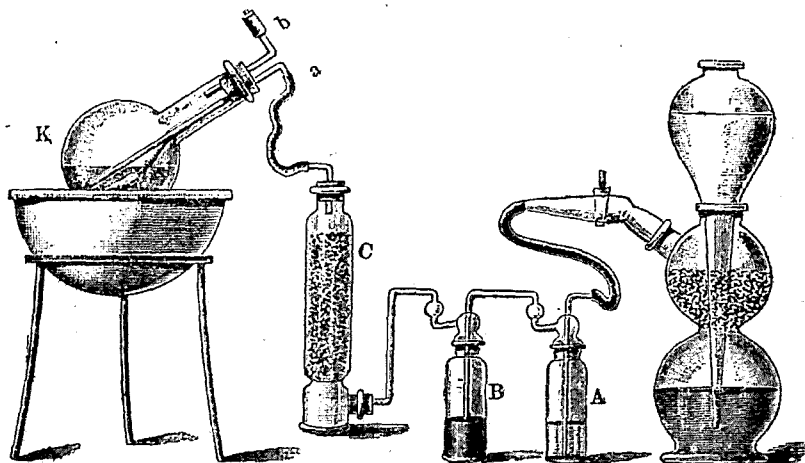


Рис. 30.

Установивши титръ раствора марганцовокалиевой соли, опредѣляютъ *нажущееся содержаніе желѣза* въ фортепiанной провололкѣ, которой запасъ имѣютъ наготовѣ и посредствомъ которой титръ раствора марганцовокалиевой соли можно контролировать во всякое время.

### Опредѣленіе нажудагося содержанія желѣза въ фортепiанной провололкѣ.

Проволоку очищаютъ наждачной бумагой до тѣхъ поръ, пока она не станетъ блестящей; затѣмъ вытираютъ фильтровальной бумагой до тѣхъ поръ, пока на ней не будетъ больше оставаться сѣрой черты. Послѣ этого проволоку наматываютъ въ видѣ спирали на стеклянную палочку и, отвѣсивъ около 0.15—0.2 гр. ея, растворяютъ въ колбѣ съ *бунзеновскимъ* вентиляемъ (см. Объемный анализъ) въ 55 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (50 к. см. воды + 5 к. см. чистой конц.  $H_2SO_4$ ), кипятятъ нѣсколько минутъ по раствореніи желѣза, даютъ охладиться и титруютъ растворомъ

<sup>1)</sup> Такъ, Dr. Schudl въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума нашелъ слѣдующій титръ для раствора перманганата, установленный имъ по тремъ различнымъ методамъ:

1 к. см.	$KMnO_4$	= 0.005485 гр. Fe	по электролитическому Fe
1 » »	»	= 0.005470 » »	по іоду
1 » »	»	= 0.005468 » »	по щавелевой кислотѣ.

Подобное согласованіе результатовъ было бы немислимо, если бы электролитическое желѣзо было нечисто, какъ это утверждаютъ многіе авторы. Я заявляю категорически, что электролитическое желѣзо, полученное по вышеописанному методу, не содержитъ *совсѣмъ* или же *самое большее* содержитъ *весьма незначительныя слѣды углерода*. Сравни также H. Verwers и F. Groll В. В. 32 (1899) стр. 64; H. Verwers Ch. Ztg. 25 (1901), стр. 792; далѣе A. Classen, Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), стр. 516.



марганцовокислого калия, установленнаго посредствомъ электролитическаго желѣза. Затѣмъ вычисляютъ кажущееся содержаніе желѣза въ фортепiанной проволоцѣ.

Какъ примѣръ, я привожу опредѣленіе, сдѣланное съ величайшей тщательностью *W. A. K. Christie* въ лабораторіи Цюрихскаго политехникума.

*Установка титра раствора марганцовокислаго калия посредствомъ электролитическаго желѣза.*

1 к. см. раствора = 0.005600 гр. желѣза.

*Опредѣленіе содержанія желѣза въ фортепiанной проволоцѣ.*

- |  |
|--|
| 1. 0.1486 гр. фортеп. пров. треб. 26.51 к. см. растворъ мар-кис. калия |
| 2. 0.1576 " " " " 28.14 " " " " "                                      |
| 3. 0.1430 " " " " 25.51 " " " " "                                      |

Такъ какъ 1 к. см. раствора марганцовокислаго калия отвѣчаетъ 0.005600 гр. чистаго желѣза, то:

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| 1. 0.1486 гр. фортеп. пров. : | 26.51.0.0056 = 0.1585 гр. желѣза = 99.93% |
| 2. 0.1576 " " " :             | 28.14.0.0056 = 0.1476 " " = 100.00%       |
| 3. 0.1430 " " " :             | 25.51.0.0056 = 0.1529 " " = 99.92%        |

Среднее 99.94%

*Кажущееся содержаніе желѣза въ фортепiанной проволоцѣ составляетъ поэтому 99.94%.*

*Если бы мы при нашихъ вычисленіяхъ приняли, что дѣйствительное содержаніе равно 99.7%, то мы получили бы совершенно невѣрные результаты.*

Поэтому я всегда рекомендую титръ долго стоявшаго раствора марганцовокислаго калия опредѣлять по нѣскольکو сложному методу посредствомъ электролитическаго желѣза и въ тотъ же день устанавливать кажущееся содержаніе желѣза въ фортепiанной проволоцѣ, чтобы можно было впродъ пользоваться послѣдней для установки титра. Передъ примѣненіемъ новаго запаса фортепiанной проволоки кажущееся содержаніе желѣза въ ней должно быть снова опредѣлено.

Гораздо удобнѣе и не менѣе точно можно устанавливать титръ раствора марганцовокислаго калия по *Sørensen*'у при помощи щавелевокислаго натрія. Ср. объемн. анализъ.

### **Опредѣленіе соединеній окиси желѣза по методу Margueritte.**

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что для титрованія посредствомъ раствора марганцовокислаго калия желѣзо должно находиться въ видѣ *закисной соли*. Поэтому, если бы мы пожелали по этому методу опредѣлить содержаніе желѣза въ *соединеніи окиси желѣза*, то послѣднее должно быть восстановлено въ *соль закиси желѣза*, и только послѣ этого приступаютъ къ титрованію посредствомъ перманганата.

Чтобы *произвести восстановленіе*, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Предположимъ, что у насъ имѣется растворъ *стрно-*

*кислой соли окиси желѣза.* Его вливаютъ въ небольшую колбочку, приблизительно емкостью въ 200 к. см., подкисляютъ чистой концентрированной сѣрной кислотой въ количествѣ, равномъ  $\frac{1}{10}$  объема всей жидкости, закрываютъ колбу пробкой, снабженной трубками для отвода и привода газа, нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ сѣководородъ до полного обезцвѣчиванія жидкости. Послеъ этого продолжаютъ кипяченіе, одновременно пропуская двуокись углерода <sup>1)</sup> до полного вытѣсненія сѣководорода, даютъ охладиться въ струѣ угольной кислоты точно такъ, какъ это описано при установкѣ титра, и затѣмъ титруютъ.

Если израсходованное число кубическихъ сантиметровъ перманганата равно *t* к. см., а 1 к. см. раствора перманганата отвѣчаетъ *a* гр. желѣза, то титрованный растворъ содержитъ *a . t* гр. желѣза.

Кромѣ сѣководорода, соль окиси желѣза можно возстановить цѣлымъ рядомъ другихъ веществъ, напр. *цинкомъ, стѣрнисной кислотой, хлористымъ оловомъ.* Къ примѣненію этихъ тѣлъ мы вернемся при объемномъ анализѣ

*Примѣчаніе къ объемному опредѣленію желѣза по способу Marguerite.*

Титрованіе надежнѣе всего производить въ сѣрнокисломъ растворѣ; въ солянокисломъ растворѣ заграчивается всегда слишкомъ много перманганата, вслѣдствіе чего получается слишкомъ большое содержаніе желѣза. Но если солянокислый растворъ содержитъ большой избытокъ сѣрнокислой соли закиси марганца, то получаютъ вѣрные числа. Срав. объемный анализъ

## Титанъ = Ti. Ат. вѣсъ = 48.1.

Когда титанъ находится въ большихъ количествахъ, его опредѣляютъ исключительно въ видѣ двуокиси титана (TiO<sub>2</sub>), напротивъ, при малыхъ количествахъ, какія встрѣчаются, напр., въ горныхъ породахъ и желѣзныхъ рудахъ, опредѣленіе его производится *колориметрически* путемъ.

### 1. Опредѣленіе въ видѣ двуокиси титана.

Титанъ выдѣляютъ изъ его растворовъ амміакомъ, или кипяченіемъ сильно подкисленнаго уксусной кислотой раствора, содержащаго уксуснокислый аммоній или, наконецъ, кипяченіемъ слабокислаго раствора сѣрнокислаго титана, въ видѣ титановой кислоты, и превращаютъ послѣднюю прокаливаніемъ въ TiO<sub>2</sub>.

Первые два способа — наилучшіе. Сравни отдѣленіе титана отъ алюминія.

### 2. Опредѣленіе титана колориметрическимъ путемъ по A. Weller'у <sup>2)</sup>.

(Примѣнимо для малыхъ количествъ титана).

Это опредѣленіе основано на томъ, что кислые растворы титановой кислоты даютъ съ церекисью водорода интенсивное жел-

<sup>1)</sup> Для пропусканія двуокиси углерода употребляютъ *новую* резиновую трубку, потому что трубки, черезъ которыя пропускали сѣководородъ, упорно удерживаютъ послѣдній и двуокись углерода очень медленно вытѣсняютъ его.

<sup>2)</sup> В. В. 15 (1882), S. 25, 92.

тое окрашивание, причемъ интенсивность окраски пропорціональна количеству титановой кислоты и отъ избытка перекиси водорода она не измѣняется. Въ присутствіи фтористаго водорода получаютъ неточные результаты (Hillebrand); поэтому въ качествѣ реактива нельзя пользоваться перекисью водорода, приготовленной изъ перекиси барія посредствомъ кремнефтористоводородной кислоты. Далѣе, не должны присутствовать хромовая, ванадиевая и молибденовая кислоты, которыя съ перекисью водорода также даютъ окраски. Присутствіе небольшихъ количествъ желѣза не мѣшаетъ реакціи, большія количества напротивъ, дѣлаютъ реакцію ненадежной, вслѣдствіе желтой окраски ихъ растворовъ. Но, если къ интенсивно желтымъ растворамъ соли окиси желѣза прибавить фосфорной кислоты, то происходитъ обезцвѣчиваніе растворовъ, и тогда титанъ въ нихъ уже можетъ быть безпрепятственно открытъ. Растворъ, подлежащій колориметрическому изслѣдованію, долженъ содержать, по меньшей мѣрѣ, 5% сѣрной кислоты; избытокъ кислоты не мѣшаетъ реакціи. Что же касается чувствительности реакціи, то 0.00005 гр.  $TiO_2$ , растворенныя въ видѣ сѣрнокислой соли въ 50 куб. с., даютъ еще ясно видимое желтое окрашивание.

Для *производства* опредѣленія необходимъ нормальный растворъ сѣрнокислаго титана. Его готовятъ, лучше всего, слѣдующимъ образомъ. 0.6003 гр. многократно перекристаллизованной и слабо прокаленной калиевой соли титанофтористоводородной кислоты, соответствующіе 0.2 гр.  $TiO_2$ , обрабатываютъ нѣсколько разъ въ платиновомъ тиглѣ концентрированной сѣрной кислотой, каждый разъ удаляя нагрѣваніемъ пары ея, прибавивъ предварительно немного воды; сухой остатокъ растворяютъ въ маломъ количествѣ концентрированной сѣрной кислоты и разбавляютъ до 100 к. см. 5%-ной холодной сѣрной кислотой.

1 к. см. такого раствора содержитъ 0.002 гр.  $TiO_2$ .

Самое опредѣленіе производится точно такъ же, какъ опредѣленіе амміака посредствомъ Несслеровскаго реактива, описанное на стр. 47.

50 к. см. доведенной до опредѣленнаго объема изслѣдуемой на титановую кислоту жидкости вливаютъ въ Несслеровскій цилиндръ и въ цѣлый рядъ такихъ же цилиндровъ вливаютъ извѣстныхъ количествъ нормальнаго раствора, разбавивъ послѣдній водой до марки. Въ каждый изъ цилиндровъ приливаютъ по 2 к. см. 3%-наго раствора перекиси водорода<sup>1)</sup>, несодержащей фтористаго водорода и сравниваютъ окраску, вызванную въ изслѣдуемомъ растворѣ, съ таковыми же въ нормальныхъ растворахъ. Этотъ методъ примѣнимъ лишь для опредѣленія малыхъ количествъ титановой кислоты, какъ напр., въ горныхъ породахъ, глинахъ и т. п. Сравненіе оттѣнковъ интенсивно окрашенныхъ растворовъ не даетъ надежныхъ результатовъ.

<sup>1)</sup> Растворъ перекиси водорода готовятъ незадолго передъ употребленіемъ, для чего растворяютъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ надуглекислый калий или перекись натрія.

## Хромъ = Сг. Ат. вѣсъ = 52.1.

Соединенія, въ видѣ которыхъ производится опредѣленіе хрома: окись хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), хромовокислый барій  $\text{BaCrO}_4$ .

а) Соединенія окиси хрома.

### Опредѣленіе въ видѣ окиси хрома.

#### 1. Путемъ осажденія амміакомъ или сѣрнистымъ аммоніемъ.

Если хромъ находится въ растворѣ въ видѣ *соединенія окиси*, то его точно такъ же опредѣляютъ, какъ и алюминій въ присутствіи большого количества аммонійныхъ солей и возможно малаго избытка амміака <sup>1)</sup> или, что еще лучше, его осаждаютъ въ видѣ гидрата окиси свѣже-приготовленнымъ сѣрнистымъ аммоніемъ при температурѣ кипѣнія, промываютъ водой, содержащей азотнокислый аммоній, мокрымъ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Получающіеся при этомъ результаты всегда выше теоретическихъ на нѣсколько десятыхъ долей процента, такъ какъ образуются небольшія количества хромовокислой соли щелочного металла, даже и въ томъ случаѣ, когда вся операція производится въ платиновой посудѣ. Щелочь получается изъ реактивовъ. Что окись хрома постоянно содержитъ хромовокислую соль, можно узнать по желтому окрашиванію водной вытяжки ея, которая съ азотнокислымъ серебромъ даетъ красный осадокъ хромовокислаго серебра.

Если присутствуетъ фосфорная кислота, то она также находится въ осадкѣ. Въ этомъ случаѣ сплавляютъ сухой осадокъ съ содой и селитрой въ платиновомъ тиглѣ, причѣмъ получаютъ хромовокислый и фосфорнокислый натрій. Для отдѣленія послѣднихъ другъ отъ друга, сплавъ растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ азотной кислотой, прибавляютъ избытокъ амміака и осаждаютъ фосфорную кислоту магnezіальной смѣсью, какъ указано въ главѣ „Фосфорная кислота“. Отдѣливъ фосфорномагнезиевоаммоніевую соль фильтрованіемъ, въ фильтрѣ, подкисленномъ уксусной кислотой, опредѣляютъ хромъ, по стр. 81, въ видѣ хромовокислаго барія.

#### 2. Путемъ осажденія смѣсью растворовъ іодистаго и іодноватокислаго калия.

По А. Stock'у и С. Massacci<sup>2)</sup>.

Это опредѣленіе производится совершенно аналогично опредѣленію алюминія (см. стр. 65). Къ находящемуся въ фарфоровой чашкѣ слабо кислomu <sup>3)</sup> раствору соли окиси хрома прибавляютъ

<sup>1)</sup> При употребленіи избытка амміака происходитъ неполное осажденіе гидрата окиси хрома; фильтратъ тогда окрашенъ въ розовый цвѣтъ. Въ такихъ случаяхъ слѣдуетъ кипятить фильтратъ до полного исчезновенія запаха амміака; при этомъ часть гидрата окиси хрома, находящаяся въ растворѣ, выпадаетъ, послѣ чего его отфильтровываютъ.

<sup>2)</sup> В. В. 1901, S. 467.

<sup>3)</sup> Если растворъ имѣетъ сильно кислую реакцію, то его нейтрализуютъ чистымъ растворомъ ѣдкаго кали, прибавляя послѣдній по каплямъ къ кислomu раствору соли хрома до небольшого, не исчезающаго осадка.

въ избытокъ смѣсь іодноватокислаго и іодистаго калия, черезъ нѣсколько минутъ обезцвѣчиваютъ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія и подогрѣваютъ, прибавивъ еще нѣсколько куб. сантим. раствора сѣрноватистокислаго натрія, въ теченіе получаса на водяной банѣ. Хлопьевидный осадокъ гидрата окиси хрома выпадаетъ и его лучше всего отфильтровать черезъ обогрѣваемую горячей водой воронку при умѣренномъ давленіи. Затѣмъ промываютъ горячей водой, мокрымъ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ и звѣшиваютъ <sup>1)</sup>).

в) Хромовокислыя соли.

Если хромъ находится въ видѣ хромовокислой щелочи въ растворѣ, не содержащемъ хлора и большихъ количествъ сѣрной кислоты, то его можно очень точно опредѣлить путемъ осажденія растворомъ азотнокислой соли закиси ртути въ видѣ хромовокислой соли закиси ртути, которую прокаливаніемъ переводятъ въ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и затѣмъ звѣшиваютъ.

*Производство опредѣленія.* Къ нейтральному или слабо подкисленному азотной кислотой раствору прибавляютъ чистаго раствора азотнокислой соли закиси ртути, причемъ образуется основная бурая хромовокислая соль закиси ртути ( $4\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $3\text{CrO}_3$ ). При нагрѣваніи раствора до кипѣнія, осадокъ окрашивается въ великолѣпный огненно-красный цвѣтъ, причемъ основная соль переходитъ въ нейтральную соль ( $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ ). Красная соль быстро осѣдаетъ и по безцвѣтности раствора, находящагося надъ осадкомъ, узнаютъ конецъ осажденія. По охлажденіи осадокъ фильтруютъ и тщательно промываютъ водой, содержащей азотнокислую соль закиси ртути, затѣмъ сушатъ его, переносятъ, насколько только возможно, въ платиновый тигель, фильтръ озолотятъ въ платиновой спирали, золу присоединяютъ къ главной массѣ, находящейся въ тиглѣ и, нагрѣвъ постепенно до сильнаго каленія подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ, получаютъ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , вѣсъ котораго и опредѣляютъ.

Передъ употребленіемъ азотнокислой соли закиси ртути нужно убѣдиться въ чистотѣ этой соли путемъ прокалыванія около 5 гр. послѣдней, причемъ не должно оставаться вѣсостаго остатка.

Этотъ прекрасный методъ опредѣленія хрома имѣетъ, однако, лишь ограниченное примѣненіе. Если растворъ хромовокислой соли содержитъ значительныя количества хлоридовъ, то вмѣстѣ съ хромовокислой солью закиси ртути выпадаютъ также большія количества хлористой ртути, отчего осадокъ становится неудобнымъ для обработки и самъ методъ неточнымъ.

Поэтому, когда нужно сдѣлать опредѣленіе хрома въ растворѣ, содержащемъ хлоридъ, то для этого имѣются въ нашемъ распоряженіи два пути. Хромовокислую соль восстанавливаютъ или

<sup>1)</sup> Хромъ можно осадить въ видѣ гидрата окиси такъ же, какъ алюминій посредствомъ азотистокислаго аммонія (см. мое примѣчаніе на стр. 66). Если хромъ находится въ видѣ хромата, то эту соль восстанавливаютъ сначала въ соль окиси посредствомъ раствора двуокиси сѣры въ присутствіи небольшого количества соляной кислоты. Кипяченіемъ удаляютъ избытокъ  $\text{SO}_2$ , нейтрализуютъ амміакомъ и въ дальнѣйшемъ поступаютъ, какъ при алюминіи. *Переводчикъ.*

путем кипяченія съ сѣрнистой кислотой, или выпариваніемъ съ сѣрною кислотой и алкоголемъ и поступаютъ въ дальнѣйшемъ, какъ описано при *a*, или, наконецъ, съ такою же точностью и большими удобствами хромъ выдѣляютъ въ видѣ *хромовокислаго барія* и, какъ таковой, взвѣшиваютъ послѣ слабого прокаливанія.

### Опредѣленіе въ видѣ хромовокислаго барія.

*Производство опредѣленія.* Нейтральный или слабый уксуснокислый растворъ осаждаютъ уксуснокислымъ баріемъ, прибавляемымъ по каплямъ <sup>1)</sup> при температурѣ кипѣнія, фильтруютъ спустя нѣкоторое время черезъ тигель Goosch'a (не примѣняя сильнаго давленія, въ противномъ случаѣ азбестовый фильтръ слишкомъ забьется и фильтрованіе будетъ происходить изъ-за этого чрезвычайно медленно). Осадокъ промываютъ разбавленнымъ алкоголемъ, сушатъ въ паровомъ сушильномъ шкафу, укрѣпляютъ тигель посредствомъ азбестоваго кольца въ большомъ фарфоровомъ тиглѣ (см. стр. 22) и медленно нагреваютъ сначала въ закрытомъ тиглѣ на голомъ огнѣ, а позже—на полномъ пламени хорошей бунзеновской горѣлки. Приблизительно черезъ 5 минутъ открываютъ тигель, продолжая нагреваніе до тѣхъ поръ, пока осадокъ не станетъ равномерно желтымъ, послѣ чего даютъ ему охладиться и взвѣшиваютъ.

Иногда осадокъ окрашивается у стѣнокъ тигля въ зеленый цвѣтъ, вслѣдствіе незначительнаго возстановленія (отъ пыли, слѣдовъ оставшагося въ немъ алкоголя) хромовой кислоты въ окись хрома. Послѣдняя, однако, при продолжающемся нагреваніи въ открытомъ тиглѣ, снова поглощаетъ кислородъ, что узнается по исчезновенію зеленой окраски.

Если количество анализированной хромово-кислой соли составляло *a* гр., количество взвѣшеннаго хромово-кислаго барія—*p* гр., то содержаніе хрома вычисляется слѣдующимъ образомъ:

$$\text{BaCrO}_4 : \text{Cr} = p : s$$

$$s = \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p$$

$$\text{и } a : \frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Cr.}$$

*Примѣръ для упражненія.* Двухромовокислый калий,  $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ , очищенный и высушенный по стр. 30.

Очень точно опредѣляется хромъ въ хромовокислыхъ соляхъ объемнымъ путемъ (см. Объемный анализъ).

<sup>1)</sup> Если слишкомъ быстро приливать уксуснокислый барій, то послѣдній будетъ захватываться хромовокислымъ баріемъ и результаты отъ этого получатся выше истинныхъ.

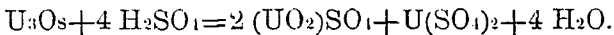
## Уранъ = U. Ат. вѣсъ = 238.5.

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется уранъ:  $U_3O_8$  и  $UO_2$ .

### 1. Опредѣленіе въ видѣ $U_3O_8$ .

Уранъ почти всегда выдѣляется амміакомъ въ видѣ урано-вокислаго аммонія, а послѣдній прокаливаніемъ на воздухѣ въ фарфоровомъ тиглѣ переводится въ  $U_3O_8$  и затѣмъ взвѣшивается. По *Zimmermann'у*<sup>1)</sup>, это переведеніе бываетъ полнымъ лишь при прокалываніи въ струѣ кислорода; но ошибка, обусловливаемая прокалываніемъ на воздухѣ настолько мала, что ея можно пренебречь.

$U_3O_8$ , смотря по степени нагрѣванія, выглядитъ грязно-зеленымъ или чернымъ и трудно растворяется въ разбавленной соляной или сѣрной кислотахъ; въ азотной кислотѣ постепенно растворяется. При долгомъ нагрѣваніи съ разбавленной сѣрной кислотой (1 объемъ конц.  $H_2SO_4$  + 6 объемовъ  $H_2O$ ) въ трубкѣ до  $150-175^\circ C$  (*W. Hillebrand*)  $U_3O_8$  совершенно растворяется, образуя сѣрнокислый уранилъ и сѣрнокислую соль урана:



Очень легко  $U_3O_8$  растворяется въ разбавленной сѣрной кислотѣ въ присутствіи двуххромовокислаго калия. Обоиими этими свойствами  $U_3O_8$  мы пользуемся при объемномъ опредѣленіи урана (см. объемное опредѣленіе урана).

### 2. Опредѣленіе въ видѣ $UO_2$ .

Сначала поступаютъ такъ, какъ указано при 1, затѣмъ полученный  $U_3O_8$  прокалываютъ въ струѣ водорода на хорошей горѣлкѣ Теклу или на паяльной горѣлкѣ до постояннаго вѣса, причемъ происходитъ количественное превращеніе въ  $UO_2$ . Этотъ способъ представляетъ собою самое точное опредѣленіе урана.

Полученный такимъ образомъ, въ видѣ бурого порошка,  $UO_2$  не растворяется въ разбавленныхъ соляной и сѣрной кислотахъ, напротивъ, растворяется при продолжительномъ нагрѣваніи въ концентрированной сѣрной кислотѣ, еще лучше при нагрѣваніи въ трубкѣ.  $UO_2$  растворяется также въ азотной кислотѣ.

### Отдѣленіе желѣза; алюминія, хрома, титана и урана отъ кальція, стронція, барія и магнія.

Къ раствору, *содержащему нашатырь*, въ колбѣ Эрленмейера прибавляютъ свободнаго отъ углекислаго аммонія свѣже-приготовленнаго сѣрнистаго аммонія, оставляютъ на ночь стоять, фильтруютъ и промываютъ водой, содержащей сѣрнистый аммоній. Въ осадкѣ желѣзо и уранъ находятся въ видѣ сульфидовъ, алюминій, хромъ и титанъ въ видѣ гидратовъ окисей. Кальцій, стронцій, барій и магній находятся въ фильтратѣ. При большихъ количе-

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Ph. 232 (1886), стр. 287.

ствахъ магнаія послѣдній въ незначительномъ количествѣ почти всегда находится въ осадкѣ, такъ что въ послѣднемъ случаѣ необходимо осадокъ послѣ фильтрованія растворить въ соляной кислотѣ и затѣмъ снова повторить осажденіе сѣрнистымъ аммоніемъ.

### Отдѣленіе желѣза отъ алюминія.

1. Къ раствору въ фарфоровой чашкѣ прибавляютъ чистаго раствора гидрата окиси калия до сильно-щелочной реакціи, кипятятъ, разбавляютъ горячей водой и фильтруютъ. Осадокъ содержитъ желѣзо въ видѣ гидрата окиси, между тѣмъ какъ фильтратъ—алюминій въ видѣ алюмината <sup>1)</sup>. Для опредѣленія желѣза осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, растворъ осаждаютъ амміакомъ <sup>2)</sup>, сушатъ, прокаливаютъ, какъ указано на стр. 62 и взвѣшиваютъ  $Fe_2O_3$ . Алюминій выдѣляютъ изъ фильтрата, для чего послѣдній подкисляютъ азотной кислотой и осаждаютъ амміакомъ.

2. Къ кислому раствору прибавляютъ винной кислоты (на одну часть окисловъ  $[Fe_2O_3 + Al_2O_3]$  три части винной кислоты), пропускаютъ сѣководородъ до насыщенія, приливаютъ небольшой избытокъ амміака и, давши сѣрнистому желѣзу осѣсть въ закрытой Эрленмейеровской колбѣ, фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей сѣрнистый аммоній, растворяютъ въ соляной кислотѣ, окисляютъ небольшимъ количествомъ хлорноватокислаго калия или азотной кислотой и осаждаютъ желѣзо амміакомъ въ видѣ гидрата окиси и т. д. Чтобы выдѣлить алюминій изъ фильтрата, послѣдній выпариваютъ съ небольшимъ количествомъ углекислаго натрія и азотнокислаго калия въ платиновой чашкѣ до-суха, слабо прокаливаютъ для разложенія винной кислоты, растворяютъ въ азотной кислотѣ, отфильтровываютъ отъ угля и осаждаютъ амміакомъ и т. д.

3. Оба металла осаждаютъ амміакомъ, фильтруютъ, промываютъ, сушатъ, прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ и опредѣляютъ вѣсъ суммы обоихъ окисловъ. Затѣмъ обрабатываютъ смѣсь концентрированной соляной кислотой съ небольшимъ количествомъ воды  $[10 HCl : 1 H_2O]$  въ закрытомъ тиглѣ до полного растворенія желѣза. Если въ смѣси окисловъ сильно преобладаетъ окись желѣза, какъ это бываетъ всегда въ минеральныхъ водахъ, то полное раствореніе происходитъ въ теченіе 1 — 2 часовъ, въ противномъ случаѣ процессъ этотъ протекаетъ *очень медленно*, часто крайне неполно, если окись алюминія находится въ нѣсколько большемъ количествѣ, что въ большинствѣ случаевъ бываетъ въ силикатахъ и что, впрочемъ, легко можетъ быть узнано по окраскѣ осадка, образованнаго амміакомъ.

Въ послѣднемъ случаѣ прокаленные окислы переводятся въ растворъ сплавленіемъ съ 12—15 частями пироксѣрноокислаго калия  $[K_2S_2O_7]$ . См. томъ I, стр. 74. Черезъ 2 — 4 часа разложеніе (пе-

<sup>1)</sup> При большомъ количествѣ осадка отдѣленіе при однократномъ осаженіи исполное. Поэтому отфильтрованный и промытый осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и повторяютъ обработку гидратомъ окиси калия.

<sup>2)</sup> Гидратъ окиси желѣза, осажденный гидратомъ окиси калия, уорно удерживаетъ ѣдкое кали и поэтому онъ непригоденъ для взвѣшиванія.



реведение въ растворимое состояніе) большею частью заканчивается<sup>1)</sup>. Тигель вмѣстѣ съ крышкой кладутъ въ стаканъ, прибавляютъ воды, къ которой предварительно приливаютъ немного сѣрной кислоты, пропускаютъ струю воздуха черезъ жидкость, чтобы держать послѣднюю въ постоянномъ движеніи, и слегка нагреваютъ. Растворъ, содержащій всегда незначительныя количества платины (происходящей отъ тигля), нагреваютъ до кипѣнія (вынувъ предварительно тигель и крышку) и пропускаютъ до насыщенія сѣрводородъ, фильтруютъ въ колбу, черезъ которую проходитъ угольная кислота, кипятятъ въ струѣ СО<sub>2</sub> до полного удаленія сѣрводорода, охлаждаютъ въ струѣ угольной кислоты, поставивъ колбу въ холодную воду и титруютъ растворомъ марганцовокислаго калия, какъ указано на стр. 74. Алюминій опредѣляется изъ разницы. Для опредѣленія желѣза въ силикатахъ только что описанный методъ наилучшій (*Hillebrand*). Возстановленіе соли окиси желѣза въ соль закиси посредствомъ сѣрводорода имѣетъ то громадное преимущество, по сравненію съ возстановленіемъ посредствомъ цинка, что въ растворъ не вносится посторонній металлъ и что почти всегда имѣющаяся въ силикатныхъ породахъ титановая кислота не возстановляется, что именно при цинкѣ и происходитъ и отчего получается слишкомъ большой процентъ содержанія желѣза.

Послѣ того какъ при вышеописанномъ извлеченіи соляной кислотой все желѣзо переходитъ въ растворъ, выпариваютъ досуха, высушенный остатокъ обливаютъ нѣсколькими куб. сантиметрами разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ, насколько только возможно, нагреваютъ на голомъ огнѣ до удаленія главной массы паровъ сѣрной кислоты, по охлажденію растворяютъ въ водѣ и возстановляютъ сѣрнокислую соль окиси желѣза въ соль закиси, для чего бросаютъ кусокъ свободнаго отъ желѣза цинка въ тигель и прикрываютъ послѣдній часовымъ стекломъ<sup>2)</sup>. Черезъ 20—30 минутъ возстановленіе заканчивается; отфильтровываютъ отъ черной платины<sup>3)</sup> и избытка цинка въ колбу, выполненную угольной кислотой, промываютъ фильтръ прокипяченной холодной водой и титруютъ желѣзо марганцовокислымъ калиемъ.

Послѣдній способъ специально примѣнимъ въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится опредѣлять небольшія количества желѣза, какія встрѣчаются въ минеральныхъ водахъ.

Нѣсколько быстрее, хотя и не такъ точно, какъ по вышеописанному методу, приходятъ къ цѣли слѣдующимъ образомъ:

<sup>1)</sup> Разложеніе смѣси окисей слѣдовало бы производить путемъ сплавленія съ  $\text{FK}$ ,  $\text{FH}$ . Платина при этомъ не пострадаетъ и разложеніе происходитъ быстрее. Ср. E. Deussen, *Z. f. angewandte Chemie* 1905, S. 815.

<sup>2)</sup> Въ присутствіи титана соль окиси желѣза возстановляютъ въ соль закиси посредствомъ сѣрводорода, какъ описано на стр. 76.

<sup>3)</sup> При продолжительной обработкѣ хлорнаго желѣза въ платиновомъ тиглѣ, платина замѣтно принимаетъ участіе въ реакціи, такъ какъ она возстановляетъ хлорное желѣзо въ хлористое и само переходитъ въ растворъ;



но цинкомъ снова осаждается.

Растворъ, въ которомъ должны быть опредѣлены желѣзо и алюминій доводятъ до опредѣленнаго объема, (напр. до 250 к. см.) и отъ послѣдняго отбираютъ пипеткой двѣ пробы по 100 к. см. каждая.

Въ одной пробѣ опредѣляютъ сумму обѣихъ окисловъ путемъ осажденія амміакомъ, другая же служитъ для опредѣленія желѣза титрованіемъ. Если растворъ содержитъ соляную кислоту, что большею частью бываетъ, то осаждаютъ сначала амміакомъ, фильтруютъ, промываютъ, растворяютъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ, возстанавляютъ и т. д. и затѣмъ титруютъ, какъ выше указано <sup>1)</sup>.

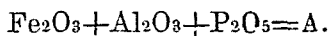
### **Отдѣленіе другъ отъ друга желѣза, алюминія и фосфорной кислоты.**

Хотя объ опредѣленіи фосфорной кислоты мы еще не говорили, тѣмъ не менѣе мы теперь же опишемъ методъ опредѣленія ея въ присутствіи желѣза и алюминія, потому что это въ высшей степени важное опредѣленіе должно производиться при анализѣ почти всѣхъ желѣзо и алюминій содержащихъ минераловъ и многихъ минеральныхъ водъ. При этомъ различаютъ два случая:

1. *Анализируемый растворъ содержитъ лишь небольшія количества (нѣсколько сантиграммовъ или еще меньше) желѣза, алюминія и фосфорной кислоты.*

2. *Растворъ содержитъ большія количества этихъ тѣлъ.*

1) Въ первомъ случаѣ всѣ три составныя части должны быть опредѣлены въ *одной* пробѣ, въ противномъ случаѣ опредѣляемые количества были бы слишкомъ малы и дали бы поэтому ошибочные результаты. Растворъ осаждаютъ сначала амміакомъ, отчего выпадаютъ все желѣзо, алюминій и фосфорная кислота <sup>2)</sup>. Осадокъ прокалываютъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ:



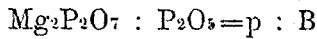
Къ осадку прибавляютъ теперь шесть частей смѣси, состоящей изъ четырехъ частей безводнаго углекислаго калия и одной части чистой кремневой кислоты, сплавляютъ на паяльномъ пламени, сплавъ выщелачиваютъ водою, къ которой прибавляютъ немного углекислаго аммонія, и затѣмъ фильтруютъ. Въ фильтратѣ содержится вся фосфорная кислота и очень мало кремневой кислоты, въ остаткѣ же находится вся окись желѣза и алюминія, а также много кремневой кислоты.

Для опредѣленія фосфорной кислоты фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ съ соляной кислотой до-суха; чтобы выдѣлить изъ него кремневую кислоту, смачиваютъ нѣсколькими каплями соляной кислоты, обрабатываютъ небольшимъ количествомъ воды, фильтруютъ и осаждаютъ магnezіальной смѣсью фосфорную кислоту въ видѣ фосфорно-магnezіевоаммонійной соли, послѣднюю пе-

<sup>1)</sup> Соляную кислоту необходимо совершенно удалить, потому что титрованіе перманганатомъ въ солянокисломъ растворѣ даетъ невѣрные результаты. Ср. объемное опредѣленіе желѣза.

<sup>2)</sup> Фосфорная кислота находится почти всегда въ столь незначительныхъ количествахъ, что имѣющіяся количества желѣза и алюминія болѣе чѣмъ достаточны, чтобы превратить ее въ фосфорпокислыя соли.

реводятъ прокаливаниемъ въ пирофосфорную соль, которую гзвѣ- шиваютъ и изъ ея вѣса  $p$  вычисляютъ количество  $P_2O_5 (=B)$ :



$$B = \frac{P_2O_5}{Mg_2P_2O_7} \cdot p.$$

Вытя  $B$  изъ  $A$ , получаютъ сумму окисей желѣза и алюминія, въ которой желѣзо опредѣляютъ объемнымъ путемъ, а глиноземъ — изъ разницы. Для опредѣленія желѣза обрабатываютъ нерастворимый въ водѣ остатокъ соляной кислотой въ небольшомъ фарфоровомъ тиглѣ до полного растворенія окиси желѣза, къ полученному раствору прибавляютъ разбавленной сѣрной кислоты, насколько только возможно выпариваютъ на водяной банѣ и затѣмъ нагреваютъ на голомъ огнѣ до обильнаго выдѣленія паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи приливаютъ воды, продолжительное время нагреваютъ въ закрытомъ тиглѣ на водяной банѣ, отфильтровываютъ отъ кремневой кислоты, восстанавливаютъ сѣрководородомъ, какъ указано на стр. 76 въ § 3 и титруютъ желѣзо послѣ удаленія сѣрководорода растворомъ марганцовокислаго калия. Если найденное такимъ путемъ количество окиси желѣза обозначить черезъ  $C$ , то количество окиси алюминія равно:

$$A - (B + C) = Al_2O_3.$$

2) Въ томъ случаѣ, когда растворъ содержитъ большія количества желѣза, алюминія и фосфорной кислоты, его дѣлятъ на три порціи и опредѣляютъ въ первой сумму  $A$  посредствомъ осажденія амміакомъ; во второй порціи опредѣляютъ фосфорную кислоту путемъ осажденія ея молибденовокислымъ аммоніемъ [см. фосфорную кислоту] и, наконецъ, въ третьей—желѣзо титрованіемъ.

### Отдѣленіе желѣза отъ хрома.

1) Окисляютъ хромъ въ щелочномъ растворѣ *хлоромъ* или *бромомъ* въ растворимую хромовокислую соль щелочнаго металла и отфильтровываютъ гидратъ окиси желѣза.

*Производство отдѣленія.* Къ раствору хлоридовъ, находящемуся въ фарфоровомъ тиглѣ, или въ Эрленмейеровской колбѣ изъ Иенскаго стекла, черезъ пришлифованную пробку которой проходить трубки для привода и отвода газа, прибавляютъ ѣдкаго кали до сильно щелочной реакціи и пропускаютъ, одновременно нагревая на водяной банѣ, хлоръ или прибавляютъ крѣпкій растворъ бромной воды до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ чисто желтый цвѣтъ и гидратъ окиси желѣза не приметъ характерной бурой окраски. Если окисленіе производятъ пропусканіемъ хлорнаго газа, то при 0.5 гр. смѣси окисловъ реакція заканчивается въ 15—20 минутъ. По окончаніи реакціи растворъ разбавляютъ водой, фильтруютъ, фильтратъ осторожно подкисляютъ уксусной кислотой, хромъ осаждаютъ уксуснокислымъ баріемъ въ видѣ хромовокислаго барія, дальнѣйшая обработка котораго производится, какъ указано на стр. 81. Окись желѣза

растворяютъ въ соляной кислотѣ, осаждаютъ амміакомъ и опредѣляютъ желѣзо въ видѣ его окиси.

*Примѣчаніе.* Если желаютъ опредѣлить хромъ въ видѣ хромовокислаго барія, то растворъ не долженъ содержать сѣрной кислоты, въ противномъ случаѣ, хромовую кислоту необходимо восстановить путемъ выпариванія съ хлористоводородной кислотой и алкоголемъ въ соль окиси хрома, затѣмъ осадить амміакомъ и опредѣлить въ видѣ окиси хрома.

Если имѣется *осадокъ*, состоящій изъ окисей желѣза и хрома, то его сплавляютъ съ углекислымъ натріемъ, прибавивъ немного хлорноватокислаго калия, сплавъ выщелачиваютъ водой и опредѣляютъ хромъ, какъ выше описано, въ видѣ хромовокислаго барія. *Остатокъ*, не растворяющійся въ водѣ, растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, осаждаютъ амміакомъ и опредѣляютъ желѣзо въ видѣ окиси.

Хромъ можно также выдѣлить въ видѣ хромовокислой соли закиси ртути. Для этого осадокъ сплавляютъ съ содой и селитрой (но не съ хлорноватокислымъ калиемъ), сплавъ выщелачиваютъ водой, почти нейтрализуютъ растворъ разбавленной азотной кислотой и осаждаютъ растворомъ азотнокислой соли закиси ртути (см стр. 80 в.).

2) Было также предложено въ смѣси, состоящей изъ окисей хрома и желѣза, опредѣлить послѣднее путемъ нагрѣванія такой смѣси въ струѣ водорода. При этомъ исходили изъ того положенія, что, будто, при такихъ условіяхъ окись желѣза восстанавливается до металла, а окись хрома остается безъ измѣненія. Желѣзо по этому способу вычисляется на основаніи уменьшенія въ вѣсѣ. Этотъ методъ, однако, какъ показываютъ опыты, произведенные въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, совершенно непригоденъ, потому что желѣзо настолько обволакивается окисью хрома, что большая часть окиси желѣза не восстанавливается до металла, даже и при прокалываніи на паяльномъ пламени.

3) Желѣзо можетъ быть отдѣлено отъ хрома путемъ осажденія перваго изъ раствора, содержащаго виннокислый аммоній, сѣрководородомъ точно такъ, какъ при алюминіи (стр. 83, § 2).

### Отдѣленіе алюминія отъ хрома.

Если хромъ находится въ видѣ окисной соли, то растворъ, сдѣланный сильно щелочнымъ посредствомъ фѣдкаго кали, окисляютъ *хлоромъ* или *бромомъ*, слабо подкисляютъ азотной кислотой, осаждаютъ алюминій амміакомъ въ видѣ гидрата окиси, фильтруютъ и опредѣляютъ его въ видѣ *окиси алюминія*. Изъ фильтра, при отсутствіи сѣрной кислоты, выдѣляютъ хромъ въ видѣ хромовокислаго барія (стр 81). Въ присутствіи сѣрной кислоты — восстанавливаютъ соляной кислотой и алкоголемъ, осаждаютъ амміакомъ и опредѣляютъ въ видѣ окиси.

Если же хромъ уже находится въ видѣ хромовокислой соли, то алюминій осаждаютъ непосредственно амміакомъ въ видѣ гидрата окиси.

### Отдѣленіе желѣза отъ титана.

Часто приходится опредѣлять титанъ и желѣзо въ образованномъ амміакомъ осадкѣ, представляющемъ собою смѣсь окисловъ обонхъ этихъ металловъ, но чаще всего приходится опредѣлять титанъ въ присутствіи желѣза, алюминія и фосфорной кислоты, каковыя тѣла могутъ встрѣтиться при анализѣ горныхъ породъ въ осадкѣ, образованномъ посредствомъ амміака.

Отдѣленіе титана отъ желѣза, *въ отсутствіи глинозема*, ведутъ по одному изъ нижеприводимыхъ методовъ:

1) Осадокъ, образованный амміакомъ, послѣ прокаливанія нагрѣваютъ съ 15—20 частями предварительно обезвоженнаго пиросѣрнокислаго калия на *маленькомъ* пламени до полнаго растворенія. Послѣ охлаждения сплавъ растворяютъ въ холодной водѣ, содержащей сѣрную кислоту, причемъ, пропуская въ воду воздухъ, держать ее въ постоянномъ движеніи.

Полученный такимъ путемъ растворъ доводятъ до опредѣленнаго объема и, тщательно, перемѣшавъ его, дѣлятъ на двѣ части: въ одной изъ нихъ опредѣляютъ желѣзо, а въ другой — титанъ. Для опредѣленія желѣза кислый растворъ насыщаютъ *на холоду* сѣрководородомъ, нагрѣваютъ до кипѣнія, фильтруютъ для отдѣленія выдѣлившейся сѣрнистой платины, сѣры и небольшихъ количествъ титановой кислоты въ колбу, выполненную угольной кислотой, и вполнѣ промываютъ осадокъ горячей водой. Фильтратъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и пропускаютъ въ него двуокись углерода до полнаго вытѣсненія сѣрководорода, послѣ чего, охладивъ растворъ въ струѣ двуокиси углерода, титруютъ желѣзо марганцовокислымъ калиемъ. Для опредѣленія титана прибавляютъ ко второй отмѣренной пробѣ раствора до тѣхъ поръ растворъ углекислаго натрія, пока не появится небольшой осадокъ. Растворивъ послѣдній въ возможно маломъ количествѣ разбавленной сѣрной кислоты, насыщаютъ сѣрководородомъ на холоду, прибавляютъ 5 *гр.* уксуснокислаго натрія, нейтрализованнаго уксусной кислотой, пропускаютъ угольную кислоту, нагрѣваютъ до кипѣнія, фильтруютъ растворъ горячимъ и промываютъ сѣрководородъ содержащей водой, послѣ чего сушатъ, прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $TiO_2$ .

*Примѣчаніе.* Въ присутствіи большого количества желѣза, получающаяся такимъ путемъ окись титана, часто содержитъ желѣзо. Нечистую окись переводятъ снова въ растворъ посредствомъ сплавленія съ пиросѣрнокислымъ калиемъ и повторяютъ отдѣленіе, причемъ получается двуокись титана, безусловно свободная отъ желѣза.

2) Довольно точенъ методъ *Chancel-Stromeyer'a*. По этому методу прибавляютъ къ раствору пиросѣрнокислаго сплава, послѣ нейтрализованія его содой, избытокъ сѣрноватистокислаго натрія и, разбавивъ растворъ до 400—500 *к. см.*, кипятятъ продолжительное время. При этомъ выдѣляются метатитановая кислота и сѣра, желѣзо же остается въ растворѣ. При фильтрованіи черезъ фильтръ проходятъ всегда мельчайшія частицы сѣры и поэтому предпочтительнѣе вышеописанный методъ (1).

Въ присутствіи большихъ количествъ желѣза, полученная метатитановая кислота всегда содержитъ желѣзо, почему отдѣленіе титана отъ желѣза должно быть повторено.

### Отдѣленіе алюминія отъ титана.

Было предложено слабо-кислый растворъ пироксѣрнокалиеваго сплава сильно разбавлять и продолжительное время кипятить, чтобы такимъ путемъ выдѣлить метатитановую кислоту, а глиноземъ оставить въ растворѣ.

Но этотъ методъ непригоденъ, такъ какъ изъ слишкомъ слабо-кислаго раствора глиноземъ всегда выпадаетъ вмѣстѣ съ метатитановой кислотой; если же растворъ содержитъ достаточно кислоты, чтобы воспрепятствовать гидролизу сѣрнокислаго алюминія, то значительныя количества титановой кислоты остаются въ растворѣ.

Отдѣленіе этихъ элементовъ лучше всего производится по методу Gosch'a. Онъ состоитъ въ томъ, что при кипяченіи *кряж-наго уксуснокислаго раствора* обобщъ металловъ, *содержащаго уксуснокислую соль щелочнаго металла*, весь титанъ выдѣляется въ видѣ основной уксусно кислой соли, глиноземъ же остается въ растворѣ. Если же количество глинозема велико, какъ это бываетъ почти всегда въ горныхъ породахъ, то въ осадкѣ всегда содержатся незначительныя количества алюминія, вслѣдствіе чего отдѣленіе должно быть повторено. Но при этомъ никогда нѣтъ основанія опасаться неполнаго осажденія титана.

Такъ какъ на практикѣ почти никогда не приходится отдѣлять титанъ только отъ одного алюминія, но всегда одновременно и отъ желѣза, то для такого случая я привожу здѣсь методъ Gosch'a.

Къ раствору пироксѣрнокалиеваго сплава прибавляютъ три части по вѣсу пмѣющихся окисловъ винной кислоты, насыщаютъ сѣрводородомъ и затѣмъ дѣлаютъ растворъ посредствомъ амміака *очень слабо-щелочнымъ*. Все желѣзо выпадаетъ въ видѣ сѣрнистаго соединенія, въ растворѣ же остаются алюминій и титанъ. Сѣрнистое желѣзо отфильтровываютъ, фильтратъ подкисляютъ сѣрной кислотой, нагреваютъ до кипѣнія и отфильтровываютъ отъ сѣры и почти всегда присутствующей двусѣрнистой платины. Фильтратъ освобождаютъ отъ сѣрводорода кипяченіемъ и для разложенія винной кислоты постепенно приливаютъ марганцовокислаго каля въ количествѣ, превышающемъ въ 2½ раза количество примѣненной винной кислоты. Послѣ этого къ горячему раствору прибавляютъ столько сѣрнистой кислоты, сколько необходимо для растворенія выдѣлившагося гидрата двуокиси марганца, затѣмъ небольшой избытокъ амміака; подкисляютъ ледяной уксусной кислотой (на 100 ж. см. раствора 7—10 ж. см. ледяной уксусной кислоты), кипятятъ въ теченіе 1 минуты, даютъ осадку осѣсть, декантируютъ черезъ фильтръ Schleicher'a и Schüll'a № 589, переносятъ на фильтръ осадокъ, промываютъ послѣдній 7%-ной уксусной кислотой, затѣмъ горячей водой, сушатъ, прокалываютъ на пламени Бунзеновской горѣлки (15—20 минутъ) и звѣшиваютъ.

Сухой осадокъ, еще содержащій алюминій и марганецъ, сплавляютъ съ тройнымъ количествомъ соды и выщелачиваютъ зеленый, содержащій марганецъ сплавъ *холодной* водой, приче́мъ метатитановокислый натрій и немного глинозема остаются нерастворенными. Осадокъ собираютъ на маленькомъ фильтръ, сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ и сплавляютъ съ очень малымъ количествомъ углекислаго натрія. Послѣ охлажденія остатокъ растворяютъ въ тиглѣ въ 1.9 к. см. сѣрной кислоты (1 объемъ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 объемъ воды), разбавляютъ водой приблизительно до 150—200 к. см, прибавляютъ 5 гр. уксуснокислаго натрія и затѣмъ  $\frac{1}{10}$  часть по объему уксусной кислоты, кипятятъ въ теченіе 1 минуты, фильтруютъ, промываютъ 7% -ной уксусной кислотой, затѣмъ водой, сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Такъ какъ осадокъ всегда содержитъ еще немного алюминія, то его снова сплавляютъ съ содой и обрабатываютъ сплавъ точно такъ, какъ только что было описано, приче́мъ на этотъ разъ получается титановая кислота, практически свободная отъ глинозема.

Вся эта операція въ глинозема въ непродолжительное время, такъ какъ всегда приходится имѣть дѣло лишь съ небольшими количествами, такъ что осадки можно очень быстро отфильтровывать и промывать.

При очень малыхъ количествахъ титановой кислоты рекомендуется опредѣлять послѣднюю по *Weller'y* колориметрическимъ путемъ.

Примѣръ такого анализа приведенъ при анализѣ силиката (см. тамъ).

### Отдѣленіе урана отъ желѣза и алюминія.

Къ слабо-кислому, богатому аммоніевыми солями раствору прибавляютъ избытокъ углекислаго и затѣмъ сѣрнистаго аммонія, въ закрытой колбѣ оставляютъ стоять въ умеренно тепломъ мѣстѣ, послѣ чего фильтруютъ и промываютъ теплой, содержащей сѣрнистый аммоній водой.

Осадокъ содержитъ желѣзо въ видѣ сѣрнистаго желѣза, алюминія въ видѣ гидрата окиси; въ фильтратѣ находится уранъ въ видѣ  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$ . Осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, растворъ освобождаютъ отъ сѣроводорода кипяченіемъ, затѣмъ окисляютъ соль закиси желѣза хлорноватокислымъ калиемъ въ соль окиси и опредѣляютъ желѣзо и алюминій по одному изъ методовъ, приведенныхъ на стр. 83.

Фильтратъ, содержащій уранъ, выпариваютъ почти до-суха, подкисляютъ соляной кислотой, кипятятъ и осаждаютъ уранъ амміакомъ въ видѣ урановокислаго аммонія, фильтруютъ, промываютъ 2% -нымъ растворомъ азотнокислаго аммонія, къ которому предварительно прибавляютъ немного амміака, послѣ чего сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Для контроля нагреваютъ нѣсколько разъ въ струѣ водорода въ тиглѣ *Rose* (см. опредѣленіе мѣди) до постоянного вѣса и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{UO}_2$ .

$\text{U}_3\text{O}_8$  можетъ быть изслѣдована на чистоту еще и объемнымъ путемъ (см. при объемномъ анализѣ: Опредѣленіе урана).

**В. ОТДѢЛЪ ОДНООКИСЕЙ.**

Марганецъ, никкель, кобальтъ, цинкъ.

**Марганецъ = Mn. Ат. вѣсъ = 55.0**

Соединенія, въ видѣ которыхъ опредѣляется марганецъ:



**I. Опредѣленіе марганца въ видѣ сѣрноокислой соли закиси марганца.**

Этотъ методъ опредѣленія марганца, предложенный впервые *Volhard'омъ*<sup>1)</sup>, былъ въ послѣднее время провѣренъ *Goosch'омъ* и *Austin'омъ*<sup>2)</sup>, и найденъ ими весьма точнымъ. Опыты, производившіеся въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума *Schudel'емъ* вполне подтверждаютъ наблюденія *Goosch'а*. Этотъ методъ въ настоящее время является наилучшимъ изъ извѣстныхъ способовъ опредѣленія марганца.

*Производство опредѣленія.* Окись марганца, получающуюся при прокалываніи карбоната, манганита закиси марганца (марганцоватистоокисл. соль) или сѣрнистаго марганца, растворяютъ, по возможности въ небольшомъ избыткѣ сѣрной кислоты<sup>3)</sup> въ фарфоровомъ тиглѣ, выпариваютъ на водяной банѣ, насколько только возможно и удаляютъ избытокъ сѣрной кислоты осторожнымъ нагрѣваніемъ на воздушной банѣ. Въ качествѣ послѣдней служить фарфоровый тигель, снабженный азбестовымъ кольцомъ (см. стр. 22, рис. 11). Разстояніе дна и стѣнокъ внутренняго тигля отъ вѣшняго составляетъ около 1 см. По удаленіи сѣрной кислоты, закрываютъ оба тигля и нагрѣваютъ на хорошей Бунзеновской горѣлкѣ до краснаго каленія и взвѣшиваютъ затѣмъ послѣ охлажденія въ эксикаторѣ. Количество марганца вычисляется изъ вѣса  $\text{MnSO}_4$  слѣдующимъ образомъ:

$$\text{MnSO}_4 : \text{Mn} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Mn}}{\text{MnSO}_4} \cdot p.$$

**а) Выдѣленіе марганца въ видѣ карбоната.**

Этотъ способъ осажденія марганца находитъ весьма ограниченное примѣненіе, такъ какъ наряду съ марганцомъ не должно быть никакого другого металла, также осаждающагося углекислой щелочью. Поэтому способъ этотъ примѣнимъ только для опредѣленія марганца въ чистыхъ растворахъ марганцовыхъ солей, въ которыхъ могутъ находиться только еще щелочныя и аммонійныя соли.

Осажденіе лучше всего производить по *H. Timm'у*<sup>4)</sup> посредствомъ углекислаго аммонія. Для этой цѣли къ нейтральному

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 198, стр. 328.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. (1898), 17, стр. 264.

<sup>3)</sup> Манганитъ закиси марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) растворяется въ сѣрной кислотѣ только въ присутствіи восстановителей (лучше всего  $\text{SO}_2$ ) или въ присутствіи чистой перекиси водорода.

<sup>4)</sup> Ch. News 26 (1872), стр. 37 и Zeitschr. f. anal. Ch. XI (1872) стр. 425.



раствору, который, между прочимъ, можетъ содержать аммоніевую соль, прибавляютъ небольшой избытокъ углекислаго аммонія, слабо нагреваютъ и до тѣхъ поръ оставляютъ на тепловатой водяной банѣ, пока осадокъ не осядетъ и жидкость надъ нимъ не прояснится.

Отфильтровавъ и промывъ осадокъ горячей водой, его сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ, переведа его въ сульфатъ по 1 способу, или въ  $Mn_2O_4$ —по 3 способу.

*Примѣчаніе.* Если осажденіе углекислаго марганца производится посредствомъ углекислаго калия или натрія, то въ осадкѣ всегда находится *углекислая щелочная соль*, которая не можетъ быть удалена промываніемъ, и только послѣ прокалыванія осадка эта соль выщелачивается водой. Но, помимо этого, нужно еще принять во вниманіе слѣдующее обстоятельство. Осажденіе при этомъ не бываетъ вполне количественнымъ: въ фильтратѣ всегда находится незначительныя количества марганца. Чтобы избѣжать потери послѣднихъ, разбавленный растворъ выпариваютъ до-суха, причемъ растворенная углекислая соль закиси марганца расщепляется вполне гидrolитически на угольную кислоту и гидратъ закиси марганца, который на воздухѣ переходитъ въ бурые манганиты закиси марганца (марганцоватистокислыя соли закиси марганца,  $Mn_2O_3$  и т. д.). Остатокъ послѣ прокалыванія обрабатываютъ водой, отфильтровываютъ незначительный бурый остатокъ и, прокаливъ его, прибавляютъ къ главной массѣ осадка.

#### б) Осажденіе марганца въ видѣ сульфида.

Этотъ методъ примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо произвести отдѣленіе марганца отъ кальція, стронція, барія и магнія

При этомъ мы отличаемъ два различныхъ случая:

а) Растворъ, кромѣ марганца содержитъ еще большія количества щелочно-земельныхъ металловъ или магнія.

б) Растворъ, кромѣ марганца, содержитъ лишь незначительныя количества щелочно-земельныхъ металловъ или магнія.

а) Въ присутствіи большихъ количествъ щелочно-земельныхъ металловъ или магнія сѣрнистый марганецъ долженъ быть осажденъ на холоду, въ присутствіи большого количества аммонійной соли.

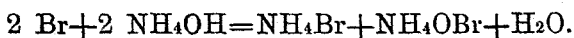
Къ раствору въ Эрленмейеровской колбѣ изъ Іенскаго стекла прибавляютъ около 5 гр. хлористаго или азотнокислаго аммонія, затѣмъ, въ случаѣ, если растворъ показываетъ кислую реакцію, амміаку до слабо-щелочной реакціи и свѣже-приготовленнаго безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія въ небольшомъ избыткѣ, послѣ чего колбу почти до верху наполняютъ прокипяченной холодной дестиллированной водой, закрываютъ ее пробкой и оставляютъ стоять въ теченіе 24 часовъ или, что еще лучше, на болѣе продолжительное время. По истеченіи этого срока мяскокрасный осадокъ вполне осаждается. Прозрачный растворъ осторожно сливаютъ съ осадка не взбалтывая послѣдній, черезъ фильтръ (Schleicher'a и Schüll'я) № 590, причемъ необходимо, чтобы фильтръ во время фильтрованія былъ всегда полнымъ.

Осадокъ, если только онъ обилень, декантируютъ 3 раза 5%-нымъ растворомъ азотнокислаго аммонія, къ которому прибавляютъ 1 к. см. сѣрнистаго аммонія, послѣ чего его переносятъ на фильтръ, на которомъ его промываютъ разбавленнымъ воднымъ растворомъ сѣрнистаго аммонія до тѣхъ поръ, пока 20 капель фильтрата, выпаренныхъ на крышкѣ фарфороваго тигля, не будутъ оставлять никакого осадка послѣ слабого прокаливанія. Только съ этого момента даютъ жидкости совершенно стечь съ фильтра, сушатъ и въ *тонкостенный*, по возможности, небольшой фарфоровый тигель переносятъ столько осадка, сколько только возможно, озолотятъ фильтръ въ платиновой спирали, полученную золу присоединяютъ къ главной массѣ и затѣмъ нагреваютъ открытый тигель на маленькомъ пламени до тѣхъ поръ, пока не сгоритъ большая часть сѣры, послѣ чего увеличиваютъ пламя и, наконецъ, нагревъ *сильно* на пламени горѣлки Теклу до постоянного вѣса, взвѣшиваютъ въ видѣ  $Mn_2O_4$ . (Срав. стр. 94, подъ цифрой 3). Переведеніе сѣрнистаго марганца въ  $Mn_2O_4$  удается вполнѣ, если только количество сѣрнистаго марганца не слишкомъ велико. При количествахъ, превышающихъ 0.2 гр., рискуешь получить слишкомъ высокіе результаты, такъ какъ остатокъ послѣ прокаливанія содержитъ еще не разложившійся сѣрнокислый марганецъ. Въ этомъ случаѣ рекомендуется промытый осадокъ растворить въ соляной кислотѣ, растворъ выпарить до-суха, чтобы удалить сѣроводородъ, остатокъ послѣ выпариванія растворить въ небольшомъ количествѣ воды и осадить марганецъ углекислымъ аммоніемъ по способу указанному при *a* и т. д., или опредѣлить его въ видѣ *сульфида* (см. стр. 94).

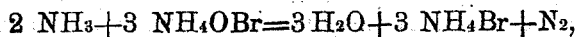
*β) Въ присутствіи незначительныхъ количествъ щелочно-земельныхъ металловъ* поступаютъ слѣдующимъ образомъ. По возможности нейтральный растворъ нагреваютъ до кипѣнія, пересыщаютъ его амміакомъ и прибавляютъ затѣмъ сѣрнистаго аммонія; послѣ чего продолжаютъ кипяченіе, пока сѣрнистый марганецъ не окрасится въ грязно-зеленый цвѣтъ. Осѣвшій черезъ нѣсколько минутъ осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ горячей водой, къ которой прибавляютъ немного сѣрнистаго аммонія. Въ остальномъ поступаютъ съ осадкомъ такъ, какъ указано при *α*.

### с) Осажденіе марганца въ видѣ двуокиси марганца

Если къ слабо-кислому или нейтральному раствору соли закиси марганца прилить бромной воды до появленія интенсивно-бурой окраски, а затѣмъ амміаку до щелочной реакціи и нагревъ до кипѣнія, то марганецъ выдѣляется въ формѣ бураго манганита закиси марганца колеблющагося состава, избытокъ же брома соединяется съ амміакомъ, образуя бромистый и бромноватистокислый аммоній:



Но бромноватистокислый аммоній тотчасъ окисляетъ амміакъ причѣмъ происходитъ обильное выдѣленіе азота:



вслѣдствіе чего стаканъ во время кипяченія долженъ быть прикрытъ.

Какъ только осадокъ соберется въ комки большихъ хлопьевъ, кипяченіе приостанавливаютъ, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ и промываютъ, не взбалтывая осадка, горячей водой, сушатъ и, переведа прокаливаніемъ въ  $Mn_2O_4$ , взвѣшиваютъ.

Вмѣсто брома, можно пользоваться въ качествѣ окислителя хлоромъ, перекисью водорода, хлорноватистокислыми солями и т. п.; но они не обладаютъ никакими преимуществами по сравненію съ бромомъ.

Методъ выдѣленія марганца въ видѣ манганита закисп марганца имѣеть, вообще, недостатки, которые часто дѣлають его совершенно непригоднымъ. Если именно растворъ, *кроль марганца*, содержитъ еще кальцій, цинкъ и т. д., то осаждаются манганиты этихъ металловъ, такъ что отдѣленіе марганца становится сомнительнымъ. Въ этомъ случаѣ приходится осадокъ растворить въ соляной кислотѣ и многократно повторять вышеуказанныя операціи, не достигая при этомъ, однако, полного освобожденія осадка отъ этихъ металловъ. Если же количество послѣднихъ *очень незначительно*, то этотъ методъ даетъ удовлетворительные результаты. Осажденіе марганца въ видѣ сѣрнистаго марганца всегда надежно и его слѣдовало бы всегда употреблять въ присутствіи другихъ металловъ.

## 2. Опредѣленіе марганца въ видѣ сульфида.

Если марганецъ былъ осажденъ въ видѣ сульфида, какъ описано на стр. 92, то большую часть высушеннаго осадка переносятъ въ тигель Rose (изъ неглазурованного фарфора), фильтръ сжигаютъ и присоединяють золу къ главной массѣ въ тиглѣ, прибавляють немного чистой выкристаллизованной изъ  $CS_2$  сѣры, нагревають какъ указано при полусѣрнистой мѣди (см. опредѣленіе мѣди въ видѣ полусѣрнистой мѣди) въ струѣ водорода на Бунзеновской горѣлкѣ до тѣхъ поръ, пока избытокъ сѣры не возгонится и не сгоритъ, затѣмъ охлаждаютъ въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ  $MnS$ .

## 3. Опредѣленіе марганца въ видѣ $Mn_2O_4$ .

Такъ какъ всѣ окиси марганца, а равно и всѣ его соединенія, переходящія при прокалываніи въ окись (соли закиси марганца летучихъ органическихъ и неорганическихъ кислотъ, за исключеніемъ галогидныхъ и фосфорныхъ соединеній), переходять при прокалываніи на воздухѣ въ  $Mn_2O_4$ , то этотъ методъ опредѣленія имѣеть весьма широкое примѣненіе. Онъ, правда, не такъ точенъ, какъ опредѣленія по 1 и 2 методамъ, потому что составъ прокаленного продукта не совсемъ постояненъ: онъ содержитъ то  $MnO_2$ , то  $Mn_2O_3$ , причеьмъ тѣмъ больше  $MnO_2$ , чѣмъ ниже температура, при которой происходило нагреваніе, и, напротивъ, онъ содержитъ  $Mn_2O_3$ , если нагреваніе производилось при высокой температурѣ, при обильномъ доступѣ кислорода. Вполнѣ пригодные результаты получаютъ, если фарфоровый тигель (съ углекислымъ марганцемъ, манганитомъ закиси марганца или его

сѣрнистымъ соединеніемъ) по *Gooch'y*<sup>1)</sup> совѣмъ окружить окислительнымъ пламенемъ горѣлки Теклу, вслѣдствіе чего будетъ получаться умѣренно-высокій жаръ при умѣренномъ доступѣ воздуха<sup>2)</sup>.

Послѣ прокаливанія охлаждають въ эксикаторѣ, затѣмъ взвѣшиваютъ и на основаніи найденнаго вѣса (р) вычисляютъ количество марганца по уравненію:

$$\text{Mn}_2\text{O}_4 : 3 \text{Mn} = \text{p} : \text{x}$$

$$\text{x} = \frac{3 \text{Mn}}{\text{Mn}_2\text{O}_4} \cdot \text{p}$$

#### 4. Опредѣленіе марганца въ видѣ пирофосфата.

Этотъ прекрасный методъ, для опредѣленія марганца, впервые предложенный *W. Gibbs'омъ*<sup>3)</sup> былъ позже подробно изслѣдованъ *Gooch'емъ* и *Austin'омъ*<sup>4)</sup>. Опредѣленіе по этому методу производится слѣдующимъ образомъ:

Къ слабокислому раствору, въ 200 к. см. котораго не должно содержаться марганца больше того количества, какое отвѣчаетъ 0.5 гр. пирофосфорнокислой соли его и въ которомъ не должно быть никакихъ другихъ металловъ, кромѣ щелочныхъ, прибавляютъ 20 гр. хлористаго аммонія, 5—10 к. см. насыщеннаго на холоду раствора фосфорнокислаго натрія и затѣмъ приливаютъ по каплямъ избытокъ амміака. Только послѣ этого нагреваютъ растворъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ (3—4 минуты), пока осадокъ не сдѣлается кристаллическимъ и блестящимъ какъ шелкъ. По охлажденіи осадокъ отфильтровываютъ черезъ *Gooch-Neubauer'*овскій платиновый тигель, промываютъ холодной, слабо-амміачной (около 0.5%,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) водой, сушатъ, прокалываютъ въ электрической печи и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Если нѣтъ *Gooch-Neubauer'*овскаго платинового тигля, то фильтруютъ черезъ обыкновенный фарфоровый *Gooch'*евскій тигель съ азбестовымъ фильтромъ и прокалываютъ надъ пламенемъ горѣлки Тесла осадокъ, предварительно просушенный, вставивъ тигель въ другой большой платиновый или фарфоровый тигель.

Результаты, полученные у меня въ лабораторіи, не оставляютъ жалать ничего лучшаго.

*Объемнымъ путемъ* марганецъ также можетъ быть опредѣленъ очень точно. (См. во II части „Объемный анализъ“).

*Колориметрически* марганецъ опредѣляется очень точно и быстро, если количество его незначительно. Колориметрической способъ примѣняется главнымъ образомъ при опредѣленіи мар-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. XVII. (1898), стр. 268.

<sup>2)</sup> Чтобы дать представленіе о точности описанныхъ трехъ методовъ, я привожу слѣдующія числа: *H. Weitauer* нашелъ въ среднемъ изъ 6 опытовъ путемъ осажденія 500 к. см. раствора чистаго сѣрниокислаго марганца углекислымъ аммоніемъ и затѣмъ превращеніемъ карбоната въ сульфатъ: 0.1025 гр. Mn, осажденіемъ въ видѣ сульфида: 0.1027 гр. Mn; и превращеніемъ сульфида въ  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ : 0.1029 гр. Mn.

<sup>3)</sup> Amer. Journ. Sc. (Sill) 46, стр. 216.—Z. f. analyt. Ch. 7 (1868), стр. 101.

<sup>4)</sup> Z. f. anorg. Ch. 18 (1898), стр. 339.

ганца въ различныхъ сортахъ желѣза. При содержаніи марганца, превышающемъ 1·5%, результаты ненадежны. Этотъ методъ основанъ на окисленіи марганца въ марганцовую кислоту, окраска раствора которой, доведеннаго до опредѣленнаго объема, сравнивается съ окраской другого раствора, содержащаго извѣстное количество перманганата. Если растворы имѣютъ одинъ и тотъ же оттѣнокъ, то заключаютъ о содержаніи въ нихъ равныхъ количествъ марганца.

*Производство опредѣленія.* Сначала готовятъ нормальный растворъ марганцовокислаго калия, для чего растворяютъ 0·072 гр. кристаллической соли въ 500 к. с.м. воды. 1 к. с.м. такого раствора содержитъ 0·05 мгр. Mn.

Затѣмъ растворяютъ точно 0·2 гр. изслѣдуемаго желѣза въ колбѣ съ мѣткой на 100 куб. с. въ 15—20 к. с.м. азотной кислоты (уд. в. 1·2), нагреваютъ до кипѣнія, даютъ охладиться, разбавляютъ водой до мѣтки, взбалтываютъ и отбираютъ пипеткой 10 к. с.м. жидкости, которую вливаютъ въ небольшой стаканъ, прибавляютъ 2 к. с.м. азотной кислоты (уд. в. 1·2), нагреваютъ до начинающагося кипѣнія, удаляютъ пламя, прибавляютъ 0·5 гр. перекиси свинца, взбалтываютъ и кипятятъ 2 минуты. Послѣ нѣкотораго стоянія фильтруютъ еще теплый фіолетовый растворъ черезъ маленькій азбестовый фильтръ<sup>1)</sup> и фильтратъ собираютъ въ пробирку, приблизительно въ 20 с.м. вышиной, раздѣленную на кубическіе сантиметры и снабженную стеклянной пробкой. Фильтръ промываютъ, по возможности, малымъ количествомъ воды, закрываютъ пробирку пробкой и взбалтываютъ для полученія равномерной смѣси. Во вторую пробирку, такихъ же размѣровъ, вливаютъ 1—5 к. с.м. нормального раствора, осторожно разбавляютъ водой до тѣхъ поръ, пока въ *проходящемъ свѣтѣ* обѣ жидкости не будутъ имѣть одного и того же оттѣнка, послѣ чего отмѣчаютъ себѣ уровень жидкости въ обоихъ цилиндрахъ.

Предположимъ, что 1 к. с.м. нормального раствора былъ разбавленъ въ цилиндрѣ водой до объема въ T к. с.м. для полученія такого же оттѣнка, какой имѣютъ t к. с.м. испытуемаго раствора. Такъ какъ высоты обѣихъ жидкостей прямо пропорціональны количеству марганца въ нихъ, то

$$T : t = 0\cdot05 \text{ мгр.} : x$$

$$x = \frac{t \cdot 0\cdot05 \text{ мгр.}}{T}$$

Это количество марганца содержится въ 0·02 гр. желѣза, поэтому процентное содержаніе его будетъ:

$$0\cdot02 : \frac{t \cdot 0\cdot00005}{T} = 100 : x$$

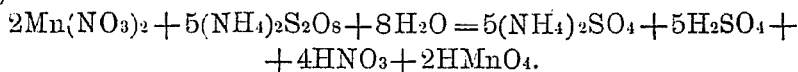
$$x = \frac{t}{4T} = \% \text{ марганца}$$

<sup>1)</sup> Для фильтрованія употребляютъ прокаленный азбестъ, который промываютъ растворомъ марганцовокислаго калия и затѣмъ водой.

Болѣе точные результаты получаются, если вмѣсто нормальнаго раствора марганцовокислаго калия, имѣть запасъ пробъ жѣлѣза съ извѣстнымъ содержаніемъ марганца и каждый разъ подвергать обработкѣ 0·2 гр. нормальной пробы наряду съ таковымъ же количествомъ изслѣдуемой пробы и сравнивать, какъ выше описано, окраски полученныхъ обоихъ растворовъ.

Другой еще лучшій колориметрической способъ опредѣленія марганца принадлежитъ *Marshall'у*<sup>1)</sup> и *H. E. Walters'у*<sup>2)</sup>.

Этотъ способъ основанъ на томъ, что марганецъ осаждается надсѣрнокислыми щелочными металлами изъ слабыхъ азотнокислыхъ или сѣрнокислыхъ растворовъ въ марганцоватистой кислотѣ, которая при одновременномъ присутствіи переносчика кислорода, напр.,  $\text{AgNO}_3$ , въ короткое время окисляется въ марганцовую кислоту:



*Производство опредѣленія.* Растворяютъ на холоду въ 20 к. см. азотной кислоты (уд. в. 1·2) въ колбочкѣ, емкостью въ 100 к. см., 0·2 гр. стали. Затѣмъ прибавляютъ 10 к. см. азотнокислаго серебра (1·38 гр.  $\text{AgNO}_3$  въ 1 литрѣ воды), доливаютъ водой до марки и перемѣшиваютъ. 10 к. см. полученнаго раствора вливаютъ въ реактивный цилиндрикъ съ дѣлениями и съ шлифованной пробкой, прибавляютъ 2·5 к. см. надсѣрнокислаго аммонія (200 гр. въ 1 литрѣ воды), смѣшиваютъ и оставляютъ цилиндрикъ въ водѣ, нагрѣтой до 80—90°, до тѣхъ поръ, пока поднимающіеся вверхъ пузырьки не станутъ многочисленнѣе и не будутъ оставаться на поверхности въ теченіе нѣсколькихъ секундъ. Послѣ этого жидкость охлаждають, поставивъ цилиндрикъ въ холодную воду и сравниваютъ затѣмъ окраску, какъ выше указано, съ окраской раствора марганцовокислаго калия опредѣленнаго содержанія<sup>3)</sup>.

## Никкель = Ni. Ат. вѣсъ = 58·7.

Никкель опредѣляется въ видѣ: закиси никкеля (NiO) и металлическаго никкеля (Ni).

### 1. Опредѣленіе въ видѣ закиси никкеля.

а) Растворъ никкелевой соли нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ до кипѣнія, осаждаютъ *избыткомъ* чистаго ѣдкаго кали послѣ прибавленія бромной воды, отчего никкель выдѣлится въ видѣ грубо-хлопьевиднаго буро-чернаго гидрата окиси  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ ; осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ, декантируя горячей водой, сушатъ, прокалываютъ послѣ озоненія фильтра и взвѣшиваютъ какъ NiO. Полученный такимъ путемъ сѣрозеленый окисель за-

1) Chem. News 83, стр. 76 (1904).

2) Chem. News 84, стр. 239 (1904).

3) Еще лучше сравнивать съ окраской, которую даетъ нормальная сталь и въ которой содержаніе марганца опредѣлено совершенно безошибочно. (Срав. Объемный анализъ).

ключаетъ въ видѣ примѣси незначительные слѣды кремневой кислоты (но не щелочи)<sup>1)</sup>, которую необходимо опредѣлить и вычесть изъ закиси никкеля + кремневая кислота. Для этого окисель обрабатываютъ въ фарфоровомъ тиглѣ соляной кислотой, выпариваютъ совершенно до-суха, смачиваютъ сухой остатокъ нѣсколькими каплями концентрированной соляной кислоты и затѣмъ горячей водой, фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ, промываютъ горячей водой и сжигаютъ фильтръ вмѣстѣ съ кремневой кислотой мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ.

Еще удобнѣе можно опредѣлить никкель въ загрязненномъ кремневой кислотой окислѣ, если взвѣшенную смѣсь нагрѣвать въ струѣ водорода на паяльномъ огнѣ; при этомъ образуется металлическій никкель, кремневая же кислота не восстанавливается. Охладивши въ струѣ водорода, взвѣшиваютъ; потеря въ вѣсѣ отвѣчаетъ количеству кислорода, который содержался въ закиси никкеля. Если эта потеря составляетъ  $p$  гр., то соответственное количество никкеля вычисляется слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{aligned} & \text{O} \quad \text{Ni} \\ & 16 : 58.7 = p : x \\ & x = \frac{58.7}{16} \cdot p \end{aligned}$$

б) Если никкелевую соль осадить ѣдкимъ кали безъ прибавленія брома, то осаждается яблочно-зеленый, плохо отфильтровывающійся гидратъ закиси никкеля, который послѣ продолжительнаго промыванія проходитъ черезъ фильтръ, чего не бываетъ при гидратѣ окиси никкеля. Кромѣ того, гидратъ закиси никкеля содержитъ всегда, наряду съ кремневой кислотой, также и щелочь, которая не можетъ быть удалена промываніемъ. Поэтому осадокъ прокаливаетъ, щелочь извлекаютъ водой, послѣ чего снова прокаливаютъ, взвѣшиваютъ и опредѣляютъ кремневую кислоту, какъ указано при *a*.

## 2. Электролитическое опредѣленіе никкеля въ видѣ металла.

Никкель не осаждается изъ *кислаго* раствора токами въ 1—2 ампера.

Изъ *нейтральнаго* раствора не происходитъ полное осажденіе, что можетъ быть устранено прибавленіемъ незначительнаго количества кислоты, даже уксусной.

Изъ *аммиачнаго* раствора никкель очень легко выдѣляется и я предпочитаю этотъ способъ всѣмъ другимъ, вслѣдствіе его простоты, точности и удобства, которыя онъ представляетъ при его выполненіи.

### а) Методъ Gibbs'a.

Растворяютъ *сѣрнистый* или *глористый* никкель, но не *азотно-кислый*, въ *аммиачномъ* растворѣ сѣрнистаго аммонія и подвергаютъ электролизу. Никкель выдѣляется на взвѣшенномъ катодѣ,

<sup>1)</sup> Или съ примѣсью, самое большее, слѣдовъ щелочи. Аугербаш нашелъ въ осадкахъ вѣсомъ въ 0.1—0.2 гр. maximum  $\frac{1}{10}$  мгр. щелочи.

увеличение въ вѣсѣ котораго по окончаніи электролиза даетъ количество никкеля.

*Приборы, необходимыя для опыта и производство самого опыта.* Для выполненія всѣхъ аналитическихъ операций электролитическимъ путемъ можно пользоваться слѣдующими приборами, расположенными въ порядкѣ, представленномъ на рис. 31.

Въ представляетъ батарею аккумуляторовъ, которая въ настоящее время имѣется, вѣроятно, во всякой лабораторіи. Токъ пропускаютъ сначала черезъ сопротивление  $W$ , отсюда — черезъ сосудъ для разложенія  $Z$ , затѣмъ черезъ извѣстное сопротивление  $S$  [удобнѣе всего, если эта катушка будетъ представлять точно сопротивление въ 1 омъ] и, наконецъ, обратно къ батарее. Чтобы во всякое время электролиза можно было измѣрять силу тока, токъ отвѣтвляютъ отъ зажимовъ сопротивления  $S$  къ чашечкамъ со ртутью  $aa'$  рычажнаго коммутатора  $Q$ , а отсюда токъ проводятъ къ чашечкамъ  $bb'$  и черезъ чувствительный вольтметръ  $V$ . Такъ какъ по закону Ома сила тока =  $\frac{\text{электровозбудительная сила,}}{\text{сопротивленіе}}$

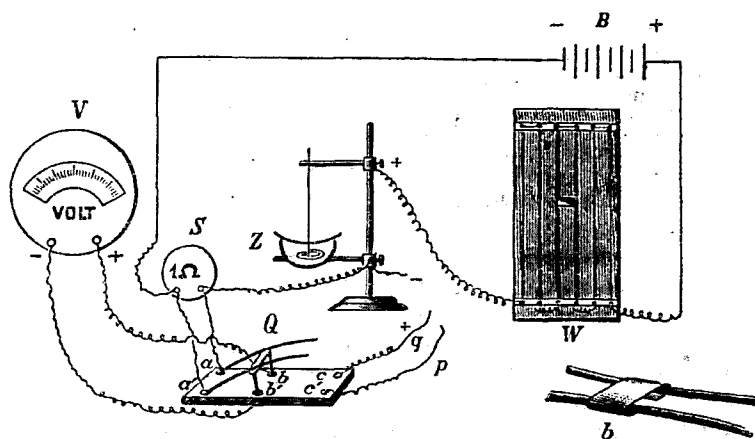


Рис. 31.

причемъ сила тока выражается въ *амперахъ*, электровозбудительная сила — въ *вольтахъ*, а сопротивление въ *омахъ*, то

$$A = \frac{E}{S}$$

при нашемъ веденіи опыта  $S=1$  ому, поэтому

$$A = E$$

или, иначе говоря, нашъ вольтметръ показываетъ силу тока (амперы)<sup>1)</sup>. Если мы желаемъ измѣрить величину напряженія на зажимахъ сосуда для разложенія, то мы соединяемъ проволоки  $q$  и  $p$  съ анодомъ и катодомъ сосуда  $Z$ , съ одной стороны и съ

<sup>1)</sup> Чтобы при малой силѣ тока сдѣлать возможнымъ отсчетываніе по вольтметру, целесообразно сдѣлать  $S$  равнымъ 10  $\Omega$ , отчего уголъ отклоненія будетъ въ 10 разъ большій.



чашечкамъ со ртутью съ параффиновой доски, съ другою, и поворачиваемъ рычажный коммутаторъ такъ, чтобы проволочные концы его погружались въ сс'. Отклоненіе стрѣлки вольтметра указываетъ величину напряженія на зажимахъ.

Сопротивленіе  $W$  <sup>1)</sup> готовятъ слѣдующимъ образомъ. На деревянную доску натягиваютъ никкеллиновую проволоку; длиною приблизительно въ 10 м., съ поперечнымъ разрѣзомъ около  $\frac{1}{2}$  м.м. Каждую пару смежныхъ проволокъ соединяютъ широкимъ латуннымъ крючкомъ. На рисунокѣ изображенъ только одинъ такой крючекъ. Передвиженіемъ такого крючка можно, насколько угодно, увеличивать или уменьшать включаемое сопротивленіе.

Сосудъ для разложенія, по предложенію Classen'a, представляетъ собою платиновую въ 200 к. см. чашку, внутренняя сторона которой сдѣлана матовой. Чашка служитъ катодомъ. Въ качествѣ анода употребляютъ въ большинствѣ случаевъ проволочную спираль (подобно изображенной на рис. 27 А, стр. 73) или же Classen'овскій электродъ въ видѣ диска, представляющаго круглую платиновую пластинку, около 3·5—4 см. въ діаметрѣ, укрѣпленную на толстой платиновой проволокѣ.

Опредѣленіе никкеля производятъ слѣдующимъ образомъ. На каждые 0·25—0·3 гр. никкеля въ видѣ сульфата или хлорида (но не нитрата) прибавляютъ растворъ 5—10 гр. сѣрнокислаго аммонія и 30—40 к.-см. концентрированнаго амміака, разбавляютъ дистиллированной водою до 150 к. см. и подвергаютъ электролизу при обыкновенной комнатной температурѣ, пропуская токъ въ 0·5—1·5 ампера, при напряженіи на зажимахъ въ 2·8—3·3 вольта. Черезъ три часа осажденіе закончено. При нагреваніи до 50—60° С электролизъ заканчивается приблизительно черезъ часъ. Но я предпочитаю работать на холоду. Полученный металлъ, прочно пристающій къ платинѣ, совершенно блестящъ и почти обладаетъ цвѣтомъ платины. Послѣ того какъ токъ проходилъ около 3 часовъ черезъ сосудъ для разложенія, необходимо убѣдиться въ полнотѣ выдѣленія металла; для этого посредствомъ тонкаго капилляра отбираютъ нѣсколько капель раствора и прибавляютъ къ пробѣ сѣрнистаго аммонія. Непоявленіе чернаго осадка служитъ признакомъ отсутствія никкеля.

Послѣ этого прерываютъ токъ, жидкость сливаютъ и чашку промываютъ сначала водою, затѣмъ абсолютнымъ (надъ известью отогнаннымъ) алкоголемъ и наконецъ эфиромъ. Просушивъ въ сушильномъ шкафу при 98° С въ теченіе одной минуты, опредѣляютъ вѣсъ чашки. Результаты, получающіеся при этомъ, безупречны.

#### в) Методъ Classen'a.

Въ качествѣ электролита Classen употребляетъ щавелевокислый никкель-аммоній.

На каждые 0·25—0·3 гр. металла въ видѣ сѣрнокислой соли прибавляютъ 5—6 гр. щавелевокислаго аммонія въ 150 к. см. ра-

<sup>1)</sup> Очень практичными оказались маленькія проволочныя сопротивленія, изготовляемыя Вр. *Ruhrstrat* въ Göttingen'ѣ. Цѣна ихъ 15 марокъ.

створа и подвергаютъ электролизу съ сплой тока въ 1 амперъ при 50—60°, съ напряженіемъ на зажимахъ въ 2·8—3·3 вольтъ. Черезъ четыре часа выдѣленіе заканчивается; при обыкновенной температурѣ для этого необходимо около 6 часовъ. Выдѣленіе металла удается также и при болѣе слабыхъ токахъ, только къ концу слѣдуетъ токъ усилить на 1—1·5 ампера, чтобы осадить остатокъ металла, который слабымъ токомъ вполнѣ не осаждаются.

Получающійся металлъ блестящъ, сѣро-стального цвѣта съ красноватымъ отливомъ. Промываніе и сушеніе металла производится, какъ указано при *a*. Результаты отличные.

## Кобальтъ = Со. Ат. вѣсъ = 59·0.

Опредѣляется въ видѣ Со, СоSO<sub>4</sub>.

### 1. Определеніе въ видѣ металла.

Растворъ кобальтовой соли нагреваютъ до кипѣнія въ фарфоровой чашкѣ и осаждаютъ кобальтъ ѣдкимъ кали и бромной водой въ видѣ гидрата окиси кобальта. Осадокъ отфильтровываютъ <sup>1)</sup>, сушатъ, прокалываютъ, послѣ охлажденія выщелачиваютъ водой для удаленія всегда задерживаемой осадкомъ щелочи, наконецъ прокалываютъ въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ полученный металлъ. Послѣ взвѣшиванія металлъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, выпариваютъ до-суха, смачиваютъ сухую массу соляной кислотой, прибавляютъ воды и отфильтровываютъ выдѣлившуюся кремневую кислоту, которую взвѣшиваютъ послѣ прокалыванія и вѣсъ ея вычитаютъ изъ вѣса продукта, полученнаго возстановленіемъ путемъ прокалыванія въ струѣ водорода. Кобальтъ можетъ быть осажденъ также однимъ ѣдкимъ кали, но полученный осадокъ не такъ легко отфильтровывается и промывается, какъ гидратъ окиси кобальта. При помощи углекислаго натрія осажденіе не вполнѣ удается.

При прокалываніи получающихся окисловъ кобальта на воздухѣ образуется смѣсь СоО и Со<sub>2</sub>О<sub>4</sub> мѣняющагося состава, вслѣдствіе чего ею нельзя воспользоваться для количественнаго определенія кобальта.

### 2. Электролитическое определеніе кобальта.

Кобальтъ можетъ быть осажденъ изъ раствора щавелево-кислаго кобальтъ-аммонія по Classen'у точно такъ же, какъ указано при никкелѣ, но не изъ амміачныхъ растворовъ.

### 3. Определеніе въ видѣ сульфата

производится точно такъ, какъ указано при марганцѣ (стр. 91).

<sup>1)</sup> Гидратъ окиси кобальта при промываніи даетъ мутный фильтратъ (въ противоположность гидрату окиси никкеля). Но если применять фильтры Schleichera и Schüll'a № 589 (подъ синей бандеролью), то фильтратъ получается прозрачный, — осадокъ черезъ фильтръ не проходитъ.

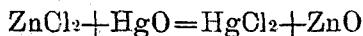
Цинкъ = Zn. Ат. вѣсъ = 65·4.

Цинкъ опредѣляется въ видѣ ZnO; ZnS; Zn.

### 1. Опредѣленіе въ видѣ окиси цинка.

Углекислый, азотнокислый, уксуснокислый и щавелевокислый цинкъ легко могутъ быть превращены количественно въ окись цинка путемъ прокаливанія на воздухѣ; напротивъ, сѣрнокислый цинкъ, если только количество его замѣтно велико, съ трудомъ переходитъ въ окись, небольшія же количества образуютъ послѣднюю при прокаливаніи на паяльномъ огнѣ. Всегда можно посоветовать, если цинкъ находится въ видѣ сѣрнокислой соли, выдѣлять его въ видѣ сѣрнистаго цинка и, какъ таковой, опредѣлять его по способу, приведенному подъ цифрой 2, или растворивъ его на фильтрѣ въ разбавленной хлористоводородной кислотѣ, растворъ собрать въ платиновую чашку, выпарить на водяной банѣ до-суха и превратить *хлоридъ*, какъ ниже указано, по *Volhard'y* въ окись, вѣсъ которой затѣмъ опредѣляютъ.

*Хлористый цинкъ* можетъ быть легко превращенъ по *Volhard'y* количественно въ окись путемъ слабого прокаливанія съ чистой окисью ртути. Для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Въ находящемся въ взвѣшенной платиновой чашкѣ *нейтральному* раствору хлористаго цинка прибавляютъ большой избытокъ взмученной въ водѣ чистой желтой окиси ртути <sup>1)</sup> и выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, причемъ образуются хлорная ртуть и окись цинка,



которыя обѣ окрашены въ бѣлый цвѣтъ. Необходимо прибавить большой избытокъ окиси ртути, чтобы выпаренная масса была еще рѣзко желтой.

Сухую массу умѣренно нагреваютъ подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ (въ виду ядовитости ртутныхъ паровъ), затѣмъ сильно прокалываютъ и взвѣшиваютъ. При этомъ получаютъ отличные результаты.

Если въ растворѣ, кромѣ цинка, находятся еще и щелочи, то цинкъ выдѣляютъ въ видѣ углекислой соли и переводятъ послѣднюю прокаливаніемъ въ окись. Для осажденія углекислаго цинка прибавляютъ *на холоду* къ слабо-кислому, свободному отъ аммонійной соли, раствору цинковой соли въ фарфоровой чашкѣ по каплямъ растворъ углекислаго натрія до появленія муты и нагреваютъ до кипѣнія, причемъ большая часть цинка выпадаетъ въ видѣ зернистаго углекислаго цинка. Прибавивъ затѣмъ двѣ капли раствора фенолфталеина, приливаютъ растворъ соды до появленія розоваго окрашиванія. Такимъ путемъ получаютъ углекислый цинкъ, свободный отъ щелочи, чего не бываетъ, если горячий

<sup>1)</sup> Окись ртути приготовляютъ посредствомъ осажденія хлорной ртути чистымъ ѣдкимъ кали. Осадку даютъ осѣсть, промываютъ его, декантируя водою до исчезновенія реакціи на хлоръ, и окись сохраняютъ взмученной въ водѣ въ бутылкѣ съ широкимъ горломъ. Довольно большое количество взмученной въ водѣ окиси ртути (5—10 гр.) не должно при прокалываніи оставлять вѣсомый остатокъ.

растворъ тотчасъ осадить избыткомъ углекислаго натрія<sup>1)</sup>. Полученный осадокъ фильтруютъ горячимъ, промываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока 20 капель промывной воды не будутъ больше оставлять при выпариваніи остатка, сушатъ, переносятъ большую часть осадка во взвѣшенный фарфоровый тигель, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спираль (стр. 18), золу прибавляютъ къ главной массѣ, послѣ чего прокалываютъ сначала легко, а затѣмъ сильно на горѣлкѣ Теклу и взвѣшиваютъ послѣ охлажденія<sup>2)</sup>.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ сѣрнистаго цинка.

Этотъ способъ опредѣленія примѣняется тогда, когда цинкъ необходимо выдѣлить изъ растворовъ, содержащихъ аммонійную соль, или отдѣлить его отъ щелочно-земельныхъ и щелочныхъ металловъ или металловъ этой группы. Полученіе сѣрнистаго цинка можетъ быть при этомъ произведено въ амміачномъ или *уксуснокисломъ*, *муравьинокисломъ*, *лимоннокисломъ* или *роданистокисломъ* растворахъ.

Осажденіе сѣрнистаго цинка въ амміачномъ растворѣ.

Къ слабо-кислomu раствору въ колбѣ Эрленмейера прибавляютъ углекислый натрій до появленія исчезающей мути. Послѣднюю растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ амміака, прибавляютъ на каждые 100 к. см. жидкости по 5 гр. уксусно-кислаго или, лучше, роданистокислаго аммонія и затѣмъ небольшой избытокъ свѣже-приготовленнаго, безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія, наполняютъ колбу почти до верха прокипяченной водой закрываютъ пробкой и оставляютъ на 12—24 часа. Не взбалтывая осадка, сливаютъ съ послѣдняго прозрачную жидкость черезъ фильтръ Schleicher'a и Schüll'я, № 590. Осадокъ обливаютъ растворомъ, содержащимъ въ 100 к. см. 5 гр. уксуснокислаго или роданистаго аммонія и 2 к. см. сѣрнистаго аммонія, взбалтываютъ, даютъ осѣсть и сливаютъ съ осадка мутный растворъ черезъ фильтръ, собирая фильтратъ въ чистомъ стаканѣ. Если фильтратъ получается мутный, то его снова пропускаютъ черезъ фильтръ. Послѣ трехкратнаго декантированія осадокъ переносятъ на фильтръ и сначала промываютъ промывной жидкостью, держа во все время этой операціи фильтръ полнымъ, и, наконецъ, водой, содержащей сѣрнистый аммоній. Промытый и затѣмъ высушенный осадокъ переносятъ, сколько возможно, во взвѣшенный тигель Rose, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спираль и золу присоединяютъ къ главной массѣ въ тиглѣ. Смѣшавъ осадокъ посредствомъ платиновой проволоки съ  $\frac{1}{3}$  его количества чистой сѣры, покрываютъ его тонкимъ слоемъ сѣры, нагрѣваютъ, какъ указано при марганцѣ

<sup>1)</sup> Въ присутствіи большого количества аммонійной соли осадокъ можетъ совсѣмъ не образоваться. Въ этомъ случаѣ прибавляютъ соды до слабо-щелочной реакціи и кипятятъ до исчезновенія амміака.

<sup>2)</sup> Если растворъ содержитъ сульфаты, то углекислый цинкъ, образованный углекислымъ натріемъ, всегда содержитъ основной сѣрнокислый цинкъ, вслѣдствіе чего можетъ получиться слишкомъ большое содержаніе цинка. Въ присутствіи сульфатовъ рекомендуется цинкъ выдѣлять въ видѣ сульфида и, какъ таковой, опредѣлять по способу, приведенному подъ цифрой 2.

(стр. 94), въ струѣ водорода, взвѣшиваютъ послѣ охлажденія въ струѣ водорода и на основаніи вѣса сѣрнистаго цинка вычисляютъ количество цинка:

$$\text{ZnS} : \text{Zn} = p : s$$

$$s = \frac{\text{Zn} \cdot p}{\text{ZnS}}$$

Если  $a$ —взятое для анализа вещество, то процентное содержаніе цинка вычисляется на основаніи уравненія:

$$a : \frac{\text{Zn}}{\text{ZnS}} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \text{ Zn}}{\text{ZnS}} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ цинка.}$$

### 3. Электролитическое опредѣленіе цинка.

Цинкъ можетъ быть электролитически осажденъ, какъ изъ раствора комплексныхъ цинкосинеродистыхъ щелочей въ присутствіи ѣдкаго кали, такъ и изъ раствора двойной щавелевокислой соли аммонія и цинка. Подробнѣе объ этомъ читатель найдетъ въ „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“ von B. Neumann, Halle a. d. S., 1897.

### Отдѣленіе марганца, никкеля, кобальта и цинка отъ щелочно-земельныхъ металловъ.

Это отдѣленіе основано на нерастворимости сульфидовъ этой группы, съ одной стороны и на растворимости сульфидовъ щелочно-земельныхъ металловъ, съ другой.

*Производство отдѣленія.* Къ нейтральному раствору хлоридовъ въ Эрленмейеровской колбѣ прибавляютъ хлористаго аммонія, если послѣдній уже не имѣется въ растворѣ, и затѣмъ по каплямъ свѣже-приготовленнаго безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія до тѣхъ поръ, пока выдѣленіе осадка не прекратится и жидкость не будетъ явственно пахнуть сѣрнистымъ аммоніемъ. Наполнивъ почти до верха колбу прокипяченной водой, закрываютъ пробкой и оставляютъ на двѣнадцать часовъ. По истеченіи этого времени осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ точно такъ, какъ указано при сѣрнистомъ цинкѣ (стр. 103).

Если количество щелочно-земельныхъ металловъ невелико и сѣрнистый аммоній свободенъ отъ углекислаго аммонія, то отдѣленіе бываетъ полнымъ большею частью послѣ перваго осажденія; въ присутствіи же большого количества кальція, стронція, барія или магнія, часть послѣднихъ всегда находится въ сѣрнистомъ осадкѣ. Въ такихъ случаяхъ необходимо произвести повторное осажденіе. Для этого высушиваютъ промытый осадокъ, переносятъ, сколько возможно, въ фарфоровую чашку, озолотятъ фильтръ въ платиновой спирали и присоединяютъ золу къ главной массѣ въ чашкѣ; прикрывъ послѣднюю часовымъ стекломъ и обработавъ

содержимое чашки сначала разбавленной соляной кислотой, нагревают, по прекращении выделения сероворода, до кипения, чтобы окончательно вытеснить серовородъ, прибавляют очень малое количество концентрированной азотной кислоты и нагревают до полного растворения. Выпаривъ растворъ до-суха, прибавляют немного концентрированной соляной кислоты и снова выпариваютъ до-суха, чтобы превратить могущія образоваться азотнокислыя соли въ хлористыя. Сухую массу смачиваютъ 2—3 каплями концентрированной соляной кислоты, прибавляют горячей воды и отфильтровываютъ отъ выдѣлившейся серы, которая, въ случаѣ присутствія барія, всегда содержитъ небольшія количества сернокислаго барія, затѣмъ промываютъ горячей водой, сушатъ, прокалываютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ оставшіяся сернокислый барій. Фильтратъ-же, какъ выше описано, еще разъ осаждаютъ сернистымъ аммоніемъ.

Въ присутствіи никкеля нужно обратить вниманіе на то, чтобы при осажденіи не былъ употребленъ большой избытокъ сернистаго аммонія, въ противномъ случаѣ никкель легко переходитъ въ растворъ. (Срав. Т. I, стр. 123).—Во всѣхъ случаяхъ слѣдуетъ фильтратъ изслѣдовать на присутствіе никкеля, для чего, подкисливъ его уксусной кислотой, нагреваютъ его до кипения и пропускаютъ серовородъ. Если при этомъ образуется небольшой черный осадокъ, то его отфильтровываютъ и, соединивъ его съ главнымъ осадкомъ, подвергаютъ вмѣстѣ съ послѣднимъ дальнѣйшей обработкѣ. (Сравн. стр. 106 и сл.). Фильтратъ, содержащій щелочно-земельные металлы, освобождаютъ отъ аммонійныхъ солей выпариваніемъ до-суха и слабымъ прокалываніемъ, остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и обрабатываютъ дальше по стр. 60 и сл.

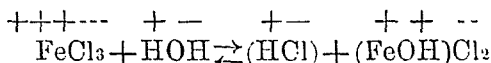
*Примѣчаніе.* Необходимый для этого отдѣленія сернистый аммоній долженъ быть свободенъ отъ углекислаго аммонія. Но такъ какъ углекислый аммоній содержится въ продажномъ амміакѣ, то послѣдній не можетъ быть непосредственно примѣняемъ для приготовленія сернистаго аммонія: его необходимо предварительно освободить отъ угольной кислоты. Для этого прибавляютъ приблизительно къ 500 г. с. л. концентрированного амміака въ литровой колбѣ, снабженной холодильникомъ, около 10 гр. свѣжегашеной извести, холодильникъ закрываютъ трубкой съ натронею известью и, часто перемѣшивая, оставляютъ стоять въ теченіе одного дня. Затѣмъ кипятятъ въ колбѣ 300—400 куб. с. воды, одновременно пропускавая воздухъ, сначала проходящій черезъ концентрированный растворъ ѣдкаго кали и затѣмъ черезъ выполненный натронею известью цилиндръ. Прокипяченную воду охлаждаютъ въ струѣ воздуха. Поставивъ колбу съ амміакомъ на водяную баню такъ, чтобы холодильникъ былъ направленъ косо вверхъ, соединяютъ его съ приводящей трубкой колбы, въ которой находится прокипяченная вода. Эта колба служитъ приемникомъ для амміака, который перегоняется изъ нагреваемой на водяной банѣ колбы и вполне поглощается водой. Полученный такимъ путемъ амміакъ служитъ для приготовленія сернистаго аммонія, для чего часть его насыщаютъ серовородомъ.

## Отдѣленіе двухвалентныхъ отъ многовалентныхъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія.

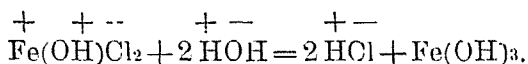
Это отдѣленіе часто называютъ отдѣленіемъ одноокисей отъ полуторныхъ окисей; такое обозначеніе этого отдѣленія непримѣнимо для титана и производныхъ уранила.

### I. Отдѣленіе посредствомъ углекислаго барія (Bariumkarbonat-Methode).

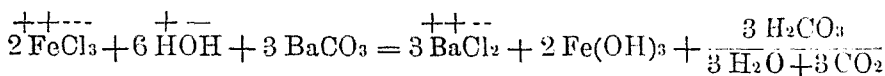
Этотъ методъ основанъ на осаждаемости солей окисей желѣза, алюминія и окисей хрома (а также титановыхъ и ураниловыхъ солей) углекислымъ баріемъ *на холоду* и на неосаждаемости солей марганца, никкеля, кобальта, цинка и закиси желѣза. Трехвалентныя металлическія соли въ водѣ сильно гидролитически диссоціируютъ:



Образуется свободная кислота и основная соль, составъ которой зависитъ отъ дѣйствующей массы воды и температуры. Если устранить свободную кислоту прибавленіемъ углекислаго барія, то равновѣсіе нарушится и гидролитическое дѣйствіе воды будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, не образуется нерастворимый гидратъ окиси:



Углекислый барій только нейтрализуетъ освободившуюся, благодаря гидролизу, кислоту, и весь ходъ реакціи можетъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ:



Двухвалентныя металлическія соли не расщепляются *на холоду* гидролитически и поэтому онѣ не осаждаются углекислымъ баріемъ. Напротивъ, при нагреваніи онѣ претерпѣваютъ замѣтное гидролитическое расщепленіе и тогда онѣ также осаждаются углекислагой солью.

*Производство отдѣленія.* Къ слабо-кислотному раствору хлоридовъ или нитратовъ, но не сульфатовъ, прибавляютъ въ Эрленмейеровской колбѣ по каплямъ растворъ углекислаго натрія до появленія исчезающей слабой муты, которую растворяютъ, прибавивъ нѣсколько капель разбавленной соляной кислоты. Затѣмъ прибавляютъ взмученный въ водѣ чистый углекислый барій<sup>1)</sup> до тѣхъ поръ, пока послѣ продолжительнаго взбалтыванія не станетъ замѣтнымъ на днѣ колбы небольшой избытокъ его. Закрывъ колбу пробкой, даютъ постоять нѣсколько часовъ, часто взбалтывая, послѣ чего прозрачную жидкость сливаютъ, къ остатку приливая

<sup>1)</sup> Углекислая соль должна быть свободна отъ углекислой щелочи.

иотъ воды и декантируютъ. Повторивъ 3 раза декантированіе, осадокъ переносятъ, наконецъ, на фильтръ и промываютъ его окончательно холодной водой. Въ осадкѣ содержится все желѣзо, алюминій, хромъ, титанъ и уранъ наряду съ избыткомъ углекислаго барія; *фильтратъ* содержитъ двухвалентные металлы наряду съ хлористымъ баріемъ.

Растворивъ осадокъ въ разбавленной соляной кислотѣ, прокипятивъ для полнаго удаленія угольной кислоты, отдѣляютъ желѣзо, алюминій и хромъ (титанъ и уранъ) отъ барія <sup>1)</sup> путемъ двукратнаго осажденія сѣрнистымъ аммоніемъ, по стр. 104, послѣ чего приступаютъ къ отдѣленію желѣза, алюминія и хрома (титана и урана) другъ отъ друга, какъ указано на стр. 38 и 86.

Фильтратъ, содержащій одноокиси, наряду съ хлористымъ баріемъ, освобождаютъ отъ барія посредствомъ осторожнаго осажденія сѣрною кислотой <sup>2)</sup> кипящаго подкисленнаго соляной кислотой раствора, фильтруютъ и отдѣляютъ одноокиси, какъ указано на стр. 109.

*Примѣчаніе.* Вышеприведенный способъ отдѣленія полуторныхъ оксидовъ отъ одноокисей не вполне точенъ въ присутствіи никкеля и кобальта. Въ этомъ случаѣ, особенно въ присутствіи большого количества желѣза, осадокъ, образованный углекислымъ баріемъ, содержитъ всегда небольшія количества никкеля и кобальта. Но если къ раствору прибавить нашатыря (около 3—5 гр. на каждые 100 к. с. м. жидкости) и затѣмъ углекислаго барія, то и при такихъ условіяхъ происходитъ полное отдѣленіе.

## Отдѣленіе желѣза, алюминія, титана, (но не хрома и урана) отъ марганца, никкеля, кобальта и цинка.

### 2. Отдѣленіе посредствомъ уксуснокислой щелочи (Acetatmethode) <sup>3)</sup>.

Къ слабо-кислому раствору *хлоридовъ* въ большомъ стаканѣ прибавляютъ на холоду растворъ углекислаго натрія до появленія не исчезающей опалесценціи, затѣмъ прибавляютъ нѣсколько капель разбавленной соляной кислоты до исчезновенія муты и, наконецъ, около 5 гр. уксуснокислаго натрія <sup>4)</sup> или аммонія, разбавляютъ горячей водой до 600—700 к. с. м. на каждые 0.3—0.5 гр. Fe, кипятятъ 1 минуту и удаляютъ пламя (при долгомъ кипяченіи осадокъ становится слизистымъ, не отфильтровываемымъ), даютъ осадку осѣсть, тотчасъ фильтруютъ горячимъ и трижды промы-

<sup>1)</sup> Большею частью совѣтуютъ сначала осадить барій сѣрною кислотой и затѣмъ приступать къ отдѣленію желѣза, алюминія и т. д. Но такъ какъ съ сѣрнокислымъ баріемъ всегда осаждаются небольшія количества тяжелыхъ металловъ, то я считаю вышеприведенный способъ болѣе правильнымъ.

<sup>2)</sup> Или лучше, какъ выше указано, путемъ двукратнаго осажденія сѣрнистымъ аммоніемъ.

<sup>3)</sup> Ср. W. Funk, Z. f. angew. Chem. 18 (1905) S. 16-7 и O. Brunk, Ch. Ztg. 1904. S. 511.

<sup>4)</sup> Уксуснокислый натрій часто содержитъ угленатріевую соль, вслѣдствіе чего показываетъ щелочную реакцію. Передъ употребленіемъ его слѣдуетъ всегда въ этомъ убѣдиться. Если реакція щелочная, то его подкисляютъ очень слабо уксусной кислотой.



вають декантрованіємъ горячей водой, къ которой прибавлено немного уксунокислаго аммонія или натрія. Растворивъ затѣмъ осадокъ, по возможности, въ маломъ количествѣ соляной кислоты, повторяють снова осажденіе уксунокислымъ аммоніемъ или натріемъ, какъ только что было описано <sup>1)</sup> Отфильтрованный и промытый осадокъ растворяють въ соляной кислотѣ и отдѣляютъ желѣзо отъ алюминія по стр. 83. Къ соединеннымъ филътраатамъ, содержащимъ одноокиси, приливають 10—20 г. см. концентрированной соляной кислоты <sup>2)</sup>, выпариваютъ почти до-суха, растворяють въ маломъ количествѣ воды, осаждаютъ марганецъ, никкель, кобальтъ и цинкъ посредствомъ сѣрнистаго аммонія, по стр. 107, и отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга, по стр. 109.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ требуетъ упражненія. Онъ особенно примѣнимъ для отдѣленія желѣза и титана отъ одноокисей; выдѣленіе алюминія большею частью неполно. Поэтому въ присутствіи большого количества глинозема предпочтеніе нужно отдать методу осажденія углекислымъ баріемъ.

### Отдѣленіе желѣза и алюминія отъ марганца, никкеля, кобальта и цинка.

#### 3. Отдѣленіе посредствомъ янтарнокислаго натрія (Natriumsuccinatmethode).

Этотъ методъ примѣняется въ томъ случаѣ, когда имѣется много соли окиси желѣза наряду съ малымъ количествомъ марганца, никкеля и проч. Онъ основанъ на томъ, что окисное желѣзо осаждается количественно изъ *нейтральнаго* раствора растворомъ янтарнокислой щелочи въ видѣ свѣтло-бурой янтарнокислой соли окиси желѣза, между тѣмъ какъ марганецъ, никкель и т. п. остаются въ растворѣ.

*Производство отдѣленія.* Къ раствору, содержащему соль окиси желѣза, прибавляютъ, въ случаѣ присутствія свободной кислоты, амміакъ до красно-бурого окрашиванія. Затѣмъ прибавляютъ нейтральный уксунокислый натрій или аммоній до темно-буро краснаго окрашиванія и, наконецъ, растворъ янтарнокислаго натрія; умѣренно нагревъ, даютъ охладиться, филътрируютъ и промываютъ сначала четыре раза *холодной*, затѣмъ теплой водой, содержащей амміакъ, до тѣхъ поръ, пока 20 капель филътрата при выпариваніи на платиновой пластинкѣ не будутъ больше оставлять остатка. При промываніи амміакомъ янтарнокислая соль окиси желѣза переходитъ въ гидратъ окиси желѣза, вѣсъ котораго и опредѣляется послѣ просушки и прокалпванія въ фарфоровомъ тиглѣ. Если одновременно присутствуетъ алюминій, то послѣдній опредѣляютъ въ прокаленномъ остаткѣ по стр. 83 и сл. Находящіяся въ филътраатѣ двухвалентные металлы осаждаютъ, лучше

<sup>1)</sup> По А. Mittasch'y (Zeitschr. f. anal. Ch. 42 (1903), стр. 492) марганецъ можетъ быть отдѣленъ отъ желѣза путемъ однократнаго осажденія, если только позаботятся, чтобы было достаточно свободной уксуной кислоты.

<sup>2)</sup> Чтобы воспрепятствовать выдѣленію трудно-растворимой перекиси марганца.

всего, сѣрнистымъ аммоніемъ и отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга слѣдующимъ образомъ.

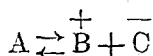
## Отдѣленіе другъ отъ друга двухвалентныхъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія.

### Отдѣленіе цинка отъ никкеля, кобальта и марганца.

Всѣ относящіяся сюда методы отдѣленія основаны на небольшой растворимости сѣрнистаго цинка и на легкой растворимости всѣхъ остальныхъ сульфидовъ въ моментъ ихъ образования<sup>1)</sup>. Для лучшаго пониманія этихъ методовъ мы предположимъ имъ нѣсколько замѣчаній относительно процесса растворенія электролитовъ.

### Произведеніе растворимости.

Такъ какъ никакое тѣло не бываетъ совершенно нерастворимо въ водѣ, то всякій растворъ, въ которомъ выдѣлился осадокъ, насыщенъ послѣднимъ, причемъ (по *Оствальду*) растворенная часть практически цѣликомъ электролитически диссоціирована. Тѣло А, состоящее изъ одновалентныхъ элементовъ В и С, распадается въ водномъ растворѣ по схемѣ:



Если обозначить концентрацію іоновъ В и С черезъ [В] и [С] и концентрацію недиссоціированной части черезъ [А], то для опредѣленной температуры, на основаніи закона дѣйствія массъ, имѣетъ силу уравненіе:

$$\frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \text{const.}$$

Всякое увеличеніе [В] или [С] обуславливаетъ увеличеніе [А] и, такъ какъ растворъ уже насыщенъ тѣломъ А, новое выдѣленіе этого тѣла.

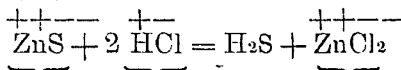
Произведеніе ([В]·[С]), которое, будучи увеличено, обуславливаетъ пересыщеніе раствора тѣломъ А и поэтому выдѣленіе послѣдняго, называютъ *произведеніемъ растворимости*. Такимъ образомъ, если въ жидкости перейдено за предѣлъ произведенія растворимости твердаго тѣла, то жидкость относительно послѣдняго пересыщена; когда же произведеніе растворимости не достигнуто, жидкость дѣйствуетъ на твердое тѣло растворяющимъ образомъ.

### Процессъ, происходящій при раствореніи сульфидовъ въ кислотахъ.

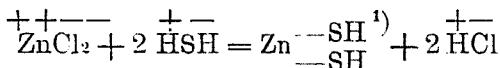
На основаніи вышесказаннаго раствореніе какой-либо сѣрнистой соли въ кислотѣ, напр., сѣрнистаго цинка, можно объяснить слѣдующимъ образомъ:

<sup>1)</sup> Уже образовавшіеся сѣрнистые никкель и кобальтъ не растворяются въ разбавленныхъ кислотахъ. Предполагаютъ, что эти сульфиды существуютъ въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ, изъ которыхъ одна растворима, другая нерастворима. Растворимая форма не была изолирована.

Объемъ сульфидъ водой. Часть его при этомъ будетъ переходить въ растворъ до тѣхъ поръ, пока произведеніе растворимости не будетъ достигнуто. Большая часть той, чаще всего весьма небольшой доли, которая перешла въ растворъ, расщепляется на іоны. Если теперь къ раствору прибавить какой-нибудь кислоты, то *положительные іоны водорода* послѣдней соединяются съ *отрицательными іонами сѣры*, образуя *неэлектрическій сѣроводородъ*, который, какъ весьма слабая кислота, только въ очень незначительной степени диссоціируетъ; результатомъ будетъ уменьшеніе количества іоновъ сѣры,



вслѣдствіе чего произведеніе растворимости сѣрнистаго цинка уменьшается; жидкость снова дѣйствуетъ растворяюще на твердый сѣрнистый цинкъ, поэтому еще большее количество послѣдняго переходитъ въ растворъ и вышеуказанное соединеніе іоновъ водорода и сѣры въ неэлектрическій H<sub>2</sub>S снова происходитъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока весь сѣрнистый цинкъ не растворится. *Поэтому растворимость какого-нибудь сульфида въ кислотѣ тѣмъ болшая, чѣмъ больше его произведеніе растворимости и чѣмъ болше концентрація водородныхъ іоновъ.* Такимъ образомъ, если мы желаемъ выдѣлить цинкъ изъ нейтральнаго раствора какого-нибудь изъ его неорганическихъ соединеній посредствомъ сѣроводорода, то мы этого достигаемъ, сообразуясь съ слѣдующими обстоятельствами. При пропусканіи сѣроводорода въ растворъ минеральной соли цинка, послѣдній, правда, выдѣляется, но съ увеличеніемъ количества сѣрнистаго цинка происходитъ *накопленіе водородныхъ іоновъ*:



Осажденіе, вслѣдствіе этого, неполное. Мы его можемъ сдѣлать полнымъ, если воспрепятствуемъ накопленію водородныхъ іоновъ. Это достигается путемъ замѣщенія освобождающейся, по мѣрѣ пропусканія сѣроводорода, минеральной кислоты слабой кислотой, которая лишь мало электролитически диссоціируетъ и которая поэтому даетъ растворъ съ малымъ количествомъ іоновъ водорода.

На этомъ принципѣ основанъ

### Методъ Smith'a и Brunner'a<sup>2)</sup>.

*Производство отдѣленія.* Къ солянокислому раствору четырехъ металловъ прибавляютъ до тѣхъ поръ растворъ углекислаго натрія, пока не образуется небольшая исчезающая муть, которую снова растворяютъ путемъ прибавленія нѣсколькихъ капель очень разбавленной хлористоводородной кислоты. Въ такой почти нейтральный растворъ пропускаютъ на холоду въ теченіе пяти ми-

<sup>1)</sup> Zn (SH)<sub>2</sub> тотчасъ распадается на ZnS и H<sub>2</sub>S.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1895, 26.

путь сѣководородъ, прибавляютъ затѣмъ нѣсколько капель очень разбавленнаго нейтральнаго раствора уксуснокислаго натрія или аммонія и снова пропускаютъ сѣководородъ до насыщенья, даютъ постоять въ теченіе ночи, фильтруютъ, промываютъ сѣководородной водой, содержащей на каждые 100 к. см. 2 гр. аммонійной соли (хлористаго, сѣрнокислаго или роданистаго аммонія) и опредѣляютъ цинкъ или въ видѣ окиси или въ видѣ сульфида по одному изъ методовъ, приведенныхъ на стр. 102 или 103.

*Примѣчаніе.* Такъ какъ количество освободившейся минеральной кислоты неизвѣстно, то нельзя также точно знать количество уксуснокислой щелочи, которое необходимо прибавить, и въ этомъ заключается слабое мѣсто описаннаго метода. Если прибавить слишкомъ много уксуснокислой щелочи, то легко выпадаетъ немного сѣрнистаго никкеля или кобальта (что узнается по сѣрой окраскѣ сѣрнистаго цинка). При слишкомъ маломъ количествѣ уксуснокислой щелочи цинкъ легко остается въ растворѣ. Воиѣе точно даетъ намъ возможность произвести это отдѣленіе

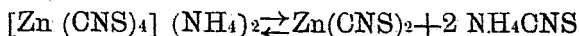
### Методъ Сl. Zimmermann'a <sup>1)</sup>.

*Производство отдѣленія.* Къ слабо-кислomu раствору прибавляютъ растворъ углекислаго натрія до образованія остающейся мути, которую растворяютъ, приливъ нѣсколько капель очень разбавленной хлористоводородной кислоты, затѣмъ прибавляютъ на каждые 80 к. см. 10, самое большее, 15 капель двунормальной соляной кислоты <sup>2)</sup>, 10 к. см. раствора роданистаго аммонія (1:5), нагреваютъ приблизительно до 70°C и пропускаютъ сѣководородъ до насыщенья. *Сначала происходитъ лишь небольшое помутнѣніе раствора <sup>3)</sup>, но спустя нѣкоторое время выдѣляется чисто-бѣлый сѣрнистый цинкъ въ видѣ все болѣе уплотняющихся облачковъ.* Послѣ насыщенья раствора сѣководородомъ стаканъ закрываютъ и оставляютъ его въ умѣренно-тепломъ мѣстѣ до тѣхъ поръ, пока осадокъ совершенно не осядетъ и жидкость надъ нимъ не станетъ

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 199 (1879), стр. 3; далѣе, 204 (1880), стр. 226.

<sup>2)</sup> Прибавленіе хлористоводородной кислоты безусловно необходимо, потому что, въ противномъ случаѣ, *сѣрнистый никкель* осадится вмѣстѣ съ *сѣрнистымъ цинкомъ*. G. H. Kramers, подвергшій этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума тщательному изслѣдованію, нашелъ, что отдѣленіе, безъ прибавленія минеральной кислоты, особенно въ присутствіи большого количества никкеля и малаго количества цинка, неполное.

<sup>3)</sup> Такъ какъ при дѣйствіи сѣводорода на растворъ, содержащій много роданистаго аммонія, цинкъ лишь постепенно осаждается въ видѣ сульфида, то въ растворѣ сначала можетъ быть только весьма небольшое количество свободныхъ *іоновъ цинка*. Все четыре металла растворены частью въ видѣ комплексныхъ роданистыхъ солей, состава  $[R(CNS)_4]$   $(NH_4)_2$ . Незначительное количество цинковой соли (а также и остальныхъ солей) будетъ, подобно карналиту (см. Т. I, стр. 9), распадаться по схемѣ:



и роданистый цинкъ превратится, благодаря дѣйствію сѣрнистаго водорода, въ нерастворимый сульфидъ, который и выдѣлится. Вслѣдствіе этого нарушится равновѣсіе, тотчасъ снова восстанавливающееся и т. д. до тѣхъ поръ, пока весь цинкъ не выпадетъ въ видѣ сульфида.

прозрачной; осадок отфильтровывают и промывают, какъ указано при Smith-Brunner'овскомъ методѣ.

Изъ фильтрата выдѣляютъ никкель, кобальтъ и марганецъ посредствомъ сѣрнистаго аммонія и отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга послѣ фильтрованія и растворенія въ царской водкѣ по одному изъ нижеслѣдующихъ методовъ.

*Примѣчаніе.* Какую роль играетъ роданистый аммоній при этомъ отдѣленіи? Конечно, не ту, какую играетъ уксуснокислый аммоній при вышеописанномъ Smith Brunner'овскомъ методѣ, такъ какъ роданистоводородная кислота, въ противоположность уксусной, очень сильная кислота, почти такой же силы, какъ и хлористоводородная, а слѣдовательно нейтральныя соли ея не могутъ оказать значительное вліяніе на диссоціацію.

Вѣроятно, роданистый аммоній дѣйствуетъ исключительно *высаливающимъ образомъ* (aussalzend). (См. Т. I, стр. 71).

При дѣйствіи сѣроводорода на цинковую соль образуется сѣрнистый цинкъ въ гидрогельной и гидрозольной формахъ; послѣдняя изъ нихъ превращается роданистымъ аммоніемъ въ нерастворимый гидрогель. Если такое объясненіе дѣйствія роданистаго аммонія правильно, то отдѣленіе цинка отъ никкеля и пр. можетъ быть произведено такъ же успѣшно въ растворѣ, содержащемъ хлористый или сѣрнокислый аммоній, какъ и въ растворѣ, содержащемъ роданистый аммоній, что въ дѣйствительности и происходитъ (см. нижеслѣдующій „Методъ высаливанія“).

### Методъ высаливанія.

Такъ какъ отдѣленіе цинка отъ никкеля и кобальта возможно въ слабо-минеральноокисломъ растворѣ въ присутствіи роданистаго аммонія, то явилось предположеніе, что такое отдѣленіе съ успѣхомъ можетъ быть произведено въ слабо-минеральноокисломъ растворѣ какой-либо другой аммонійной соли сильной кислоты<sup>1)</sup>. Это предположеніе оправдалось опытами, которые, по моему предположенію, производилъ Г. Н. Gramers.

*Производство опыта.* Къ нейтральному раствору<sup>2)</sup>, содержащему никкель и цинкъ въ видѣ сѣрнокислыхъ или хлористыхъ солей (причемъ сумма окисловъ должна составлять около  $\frac{1}{4}\%$  раствора), прибавляютъ на каждые 80—100 к. см. 8—10 капель двуормальной соляной кислоты и около 2 гр. сѣрнокислаго или хлористаго аммонія и пропускаютъ приблизительно при 50° С сѣроводородъ до насыщенія; затѣмъ даютъ чисто-бѣлому сѣрнистому цинку осѣсть въ теломъ мѣствъ и въ дальнѣйшемъ поступаютъ такъ, какъ указано при методѣ Zimmermann'a.

*Доказательства.* Для производства нижеслѣдующихъ отдѣленій былъ употребленъ растворъ сѣрнокислаго цинка съ 5.890 гр. цинка и сѣрнокислый никкель съ 5.320 гр. никкеля въ 1 литрѣ.

<sup>1)</sup> Или какой-нибудь другой соли, напр., калиевой и т. п.

<sup>2)</sup> Если растворъ кислый, то его нейтрализуютъ содой, какъ было указано при описаніи предыдущаго метода.

	Число куб. с. ZnSO <sub>4</sub>	Число куб. с. NiSO <sub>4</sub>	Куб. с. воды	Капли 2 1 <sup>n</sup> HCl	Куб. с. NH <sub>4</sub> CNS 1 : 5	Куб. с. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 : 5	Куб. с. NH <sub>4</sub> Cl 1 : 5	Найдено Zn	Вычислено Zn	Найдено Ni	Вычислено Ni
NH <sub>4</sub> CNS	20	20	—	3	5	—	—	0.1188	0.1178	0.1072	0.1064
	60	20	—	3	5	—	—	0.3553	0.3534	0.1051	0.1064
	20	60	—	10	10	—	—	0.1184	0.1178	0.3206	0.3192
	20	60	—	15	10	—	—	0.1182	0.1178	—	—
	20	60	—	30	10	—	—	0.1189	0.1178	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	—	5	—	5	—	0.1173	0.1178	—	—
	60	20	—	6	—	10	—	0.3536	0.3534	0.1082	0.1064
	20	60	—	12	—	10	—	0.1184	0.1178	—	—
	20	60	—	12	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
	20	60	60	8	—	5	—	0.1184	0.1178	0.1064	0.1064
	60	20	110	8	—	10	—	0.3542	0.3534	—	—
	20	60	100	24	—	20	—	0.1168	0.1178	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	20	20	60	8	—	—	5	0.1182	0.1178	0.1074	0.1064
	60	20	110	8	—	—	10	0.3552	0.3534	—	—
	20	60	100	34	—	—	20	0.1190	0.1178	—	—

### Отдѣленіе марганца отъ никкеля и кобальта.

Къ раствору хлоридовъ или сульфатовъ прибавляютъ избытокъ углекислаго натрія, сильно подкисляютъ уксусной кислотой, прибавляютъ на каждый граммъ никкеля или кобальта по 5 гр. уксуснокислаго аммонія, жидкость (въ количествѣ 100—200 к. см.) нагрѣваютъ до 70—80°C и пропускаютъ сѣроводородъ до насыщения, фильтруютъ и промываютъ горячей водой. Въ растворѣ находится марганецъ, а въ осадкѣ—никкель и кобальтъ.

*Примѣчаніе.* Фильтратъ часто содержитъ еще незначительныя количества никкеля и кобальта. Для отдѣленія послѣднихъ фильтратъ концентрируютъ, прибавляютъ немного безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія и, подкисливъ слегка уксусной кислотой, нагрѣваютъ и затѣмъ фильтруютъ. Въ случаѣ выдѣленія небольшихъ количествъ чернаго сѣрнистаго никкеля или кобальта, фильтратъ отъ послѣднихъ снова изслѣдуютъ такимъ же образомъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока появленія черныхъ хлопьевъ уже нельзя будетъ больше констатировать.

### Отдѣленіе кобальта отъ никкеля.

а) Посредствомъ азотистокислаго калия по Fischer'у <sup>1)</sup> (Kaliumnitrit-Methode).

Къ концентрированному раствору обѣихъ солей прибавляютъ чистаго ѣдкаго кали до щелочной реакціи, слабо подкисляютъ уксусной кислотой, и къ полученному такимъ образомъ уксуснокислому раствору приливаютъ концентрированный, слегка подкисленный уксусной кислотой растворъ самаго чистаго азотисто-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 72, стр. 477; далѣе, Fresenius Quant. Anal., 6 Aufl. стр. 582.

кислаго калия <sup>1)</sup>, тщательно перемѣшиваютъ и оставляютъ стоять закрытымъ 24 часа въ умеренно тепломъ мѣстѣ. Передъ фильтрованіемъ слѣдуетъ убѣдиться въ полнотѣ осажденія кобальта, для чего отбираютъ пипеткой часть прозрачнаго раствора, прибавляютъ къ нему нѣсколько больше азотистокислаго калия и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ. При этомъ осадокъ не долженъ образоваться. Если же осадокъ появляется, то прибавляютъ ко всей послѣдуемой жидкости еще больше азотистокислаго калия, даютъ опять постоять продолжительное время и т. д. до полного осажденія. Послѣ этого фильтруютъ и промываютъ 5%-нымъ очень слабо-уксуснокислымъ растворомъ <sup>2)</sup> азотистокислаго калия, пока 1 ж. с.м. послѣдней промывной воды послѣ кипяченія съ хлористоводородной кислотой и прибавленія ѣдкаго кали и бромной воды не перестанетъ давать черный осадокъ гидрата окиси никкеля. Осадокъ переносятъ посредствомъ шпателя въ фарфоровую чашку, накрываютъ ее и постепенно прибавляютъ хлористоводородной кислоты до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе окиси азота, послѣ чего нагрѣваютъ до кипѣнія, осаждаютъ кобальтъ ѣдкимъ кали и бромной водой и опредѣляютъ, какъ таковой, по стр. 101.

Фильтратъ, содержащій никкель, обрабатываютъ хлористоводородной кислотой до полного разложенія нитритовъ и осаждаютъ затѣмъ никкель ѣдкимъ кали и бромной водой въ видѣ чернаго гидрата окиси никкеля, который послѣ фильтрованія и промыванія переводится въ металлъ (см. стр. 97) и взвѣшивается.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ весьма удовлетворительные результаты, при условіи, чтобы растворъ не содержалъ щелочно-земельныхъ металловъ, такъ какъ въ присутствіи послѣднихъ никкель также осаждается. Срав. т. I, стр. 125.

#### в) Посредствомъ ціанистаго кали по Liebig'у <sup>3)</sup> (Cyankalinm-Methode).

Этотъ методъ основанъ на различномъ отношеніи комплексныхъ ціанистыхъ соединеній обихъ металловъ къ брому или хлору въ щелочномъ растворѣ. См. т. I, стр. 124 и 129.

*Производство отдѣленія.* Къ нейтральному раствору, который, кромѣ никкеля, кобальта и щелочныхъ металловъ, не долженъ содержать никакихъ другихъ металловъ, прибавляютъ избытокъ самаго чистаго 98<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-наго ціанистаго калия, 5 гр. чистаго гидрата окиси калия и затѣмъ, при постоянномъ перемѣшиваніи, бромной

<sup>1)</sup> Продажный 95%-ный азотистокислый калий содержитъ часто небольшія количества кремнекислаго калия, который, однако, прибавляемой уксусной кислотой разлагается съ выдѣленіемъ хлопьевъ кремневой кислоты. Послѣднюю отфильтровываютъ.

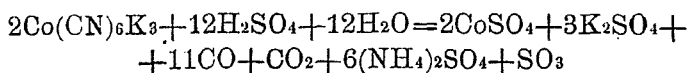
<sup>2)</sup> Большею частью совѣтуютъ осадокъ промывать 10%-нымъ растворомъ уксуснокислаго калия, къ которому прибавляютъ немного азотистокислаго калия. Выбираютъ для промыванія уксуснокислый калий, потому что послѣдній потомъ долженъ быть удаленъ путемъ промыванія алкоголемъ, съ цѣлью опредѣленія по методу Brauner'a, Zeitschr. f. an. Ch. 16, 395 (уксуснокислый калий легко растворяется въ алкоголь, азотистокислый—очень трудно). Но если работать, какъ выше описано, то нѣтъ необходимости въ удаленіи избытка калиевой соли.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 65, стр. 244, далѣе 87, стр. 128.

воды до полного осаждения гидрата окиси никкеля. Необходимо заботиться о томъ, чтобы растворъ до конца оставался сильно щелочнымъ; отъ этого зависитъ удачное выполнение этого прекраснаго метода.

Когда осаждение закончено, разбавляютъ холодной водой, фильтруютъ и опредѣляютъ никкель въ видѣ металла, какъ указано на стр. 98.

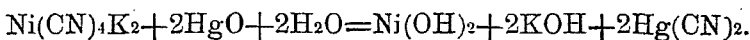
Въ фильтратѣ находится кобальтъ въ видѣ кобальтосинеродистаго калия. Жидкость, къ которой прибавляютъ разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ, прибавляютъ еще концентрированной сѣрной кислоты и нагреваютъ на голомъ огнѣ до удаленія плотныхъ бѣлыхъ паровъ и прекращенія шипѣнія:



Охлажденную массу растворяютъ въ водѣ, осаждаютъ кобальтъ, послѣ прибавленія бромной воды, ѣдкимъ кали, фильтруютъ и опредѣляютъ по стр. 101 въ видѣ металла:

с) Посредствомъ окиси ртути по Liebig'у (Mercurioxyd-Methode).

Этотъ методъ основанъ на томъ, что никкельсинеродистый калий, какъ почти всѣ остальные комплексныя цианистыя соединения, разлагается окисью ртути, кобальтосинеродистый же калий, напротивъ, не разлагается:



*Производство отдѣленія.* Къ нейтральному раствору прибавляютъ небольшой избытокъ чистаго цианистаго калия, нагреваютъ въ закрытой чашкѣ, по меньшей мѣрѣ, въ теченіе часа на водяной банѣ, чтобы кобальтисинеродистый калий перевести въ кобальтосинеродистый калий. (См. т. I, стр. 129). Затѣмъ къ раствору прибавляютъ чистой, влажной, суспендированной въ водѣ желтой окиси ртути и нагреваютъ продолжительное время на водяной банѣ при частомъ помѣшиваніи. Спустя 1—2 часа обмѣнное разложеніе нужно считать законченнымъ; разбавивъ немного горячей водой, остатокъ, состоящій изъ гидрата закиси никкеля и избытка окиси ртути, сушатъ, прокалываютъ подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ (въ виду ядовитости ртутныхъ паровъ) и переводятъ остающуюся закись никкеля, какъ указано на стр. 97, въ металлъ, всѣхъ котораго и опредѣляютъ. Фильтратъ, содержащій кобальтосинеродистый калий и цианистую ртуть, обрабатываютъ точно такъ, какъ указано при b, сѣрной кислотой и опредѣляютъ кобальтъ въ видѣ металла.

Мною былъ также изслѣдованъ методъ *Илинскаго и Кюорре* (В. В. 18, стр. 669). Хотя этотъ методъ хорошъ, но, на мой взглядъ, онъ не представляетъ никакихъ преимуществъ сравнительно съ вышеприведенными методами; я ограничиваюсь поэтому только упоминаніемъ о немъ.



Въ послѣднее время *Rosenheim* и *Huldschinsky*<sup>1)</sup> примѣнили качественную реакцію *Vogel*'я на кобальтъ (см. т. I, стр. 130) для количественнаго отдѣленія этого металла отъ никкеля. Результаты, полученные ими, очень удовлетворительны.

## Металлы II группы.

Ртуть, свинецъ, висмутъ, мѣдь, кадмій, мышьякъ, сурьма и олово.

(Платина, золото, селенъ, теллуръ, молибдѣнъ, германій, вольфрамъ и ванадій).

### А. ОТДѢЛЪ СУЛЬФООСНОВАНІЙ :

Ртуть, свинецъ, висмутъ, мѣдь, кадмій.

**Ртуть = Hg. Ат. вѣсъ = 200.0.**

Опредѣляется въ видѣ  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}$ .

### 1. Определеніе въ видѣ сульфида.

а) Посредствомъ осажденія сѣроводородомъ.

Растворъ, который не долженъ содержать никакихъ окисляющихъ веществъ ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cl}$ , много  $\text{HNO}_3$  и т. п.), а ртуть—только въ видѣ соли окиси ртути, насыщаютъ на холоду сѣроводородомъ, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ черезъ тигель *Goosch*'а, промываютъ холодной водой, сушатъ при  $105-110^\circ \text{C}$  и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ великолѣпные результаты и имъ слѣдовало-бы, поскольку только это возможно, пользоваться. Къ сожалѣнію, это не всегда выполнимо, такъ какъ въ большинствѣ случаевъ приходится имѣть дѣло съ *кряжкими азотно-кислыми* растворомъ, полученнымъ путемъ растворенія неочищенной сѣрнистой ртути въ царской водкѣ или путемъ разложенія органическихъ ртутныхъ соединений (по *Каріусу*), или, наконецъ, путемъ окисленія солей закиси ртути. Въ такихъ случаяхъ удаленіе азотной кислоты посредствомъ выпариванія раствора съ хлористоводородной кислотой недопустимо, такъ какъ при этомъ *вмѣстѣ съ парами воды улетучиваются значительныя количества хлорной ртути*. Такъ, 50 к. см. раствора хлорной ртути съ 0.5235 гр. соли послѣ прибавленія 10 к. см. азотной кислоты и пятикратнаго выпариванія, каждый разъ съ 50 к. см. концентрированной соляной кислоты, почти до-суха на водяной банѣ, дали одинъ разъ 0.3972 гр. сѣрнистой ртути = 88.56% и другой разъ—0.3695 гр. сѣрнистой ртути, что отвѣчаетъ 82.39% хлорной ртути, *такимъ образомъ потеря равна 11—17%!*

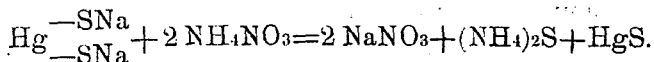
Въ такихъ случаяхъ ртуть выдѣляютъ лучше всего по *Volhard*'у.

<sup>1)</sup> В. В. 34 (1901), стр. 2050.

б) посредством осаждения сѣрнистымъ аммоніемъ.

Кислый растворъ соли окиси ртути почти нейтрализуютъ чистымъ углекислымъ натріемъ и затѣмъ прибавляютъ свѣже-приготовленный сѣрнистый аммоній въ небольшомъ избыткѣ. Прибавивъ послѣ этого самаго чистаго раствора ѣдкаго натра (свободнаго отъ  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) при взбалтываніи до начинающагося освѣтленія темной жидкости, нагреваютъ до кипѣнія и до тѣхъ поръ прибавляютъ ѣдкаго натра, пока жидкость не станетъ совершенно прозрачной. Растворъ содержитъ ртуть въ видѣ сульфосоли  $\text{Hg} \begin{matrix} -\text{SNa} \\ -\text{SNa} \end{matrix}$ . Къ нему прибавляютъ азотнокислаго аммонія

кипятятъ почти до полного удаленія амміака, затѣмъ даютъ осадку осѣсть въ тепломъ мѣстѣ, что совершается значительно быстрѣе, чѣмъ при осажденіи сѣрводородомъ. При кипяченіи съ азотнокислымъ аммоніемъ сульфосоли разлагается согласно уравненію:



Жидкость затѣмъ сливаютъ черезъ тигель Goosch'a и промываютъ до тѣхъ поръ, декантируя горячей водой, пока промывная вода уже не будетъ больше реагировать съ растворомъ серебра. Только послѣ этого осадокъ переносятъ въ тигель, сушатъ при  $110^\circ \text{C}$  и взвѣшиваютъ. Если опасаются загрязненія осадка сѣрой, то прибавляютъ немного сѣрнистоокислаго натрія <sup>1)</sup>, короткое время кипятятъ и лишь затѣмъ фильтруютъ.

*H. Rauschenbach* нашелъ по этому методу при анализѣ чистой хлорной ртути, къ которой была прибавлена азотная кислота, въ среднемъ изъ двухъ опытовъ  $73.80\%$  Hg, вмѣсто вычисленнаго количества  $73.85\%$ .

Осадокъ можетъ быть еще лучше освобожденъ отъ сѣры посредствомъ извлеченія послѣдней сѣрнистымъ углеродомъ. Для этого сѣрнистую ртуть вмѣстѣ съ сѣрой отфильтровываютъ черезъ тигель Goosch'a промываютъ вполнѣ водой и затѣмъ три раза алкоголемъ. Затѣмъ тигель ставятъ, по *Fridheim'у* и *Michaelis'у* <sup>2)</sup> на стеклянномъ треножникѣ въ стаканъ (рис. 32), въ которомъ находится немного сѣрнистаго углерода, стаканъ ставятъ на посуду съ горячей водой и закрываютъ его круглой колбой, содержащей холодную воду и дѣйствующей подобно обратному поставленному холодильнику. Приблизительно черезъ часъ извлеченія

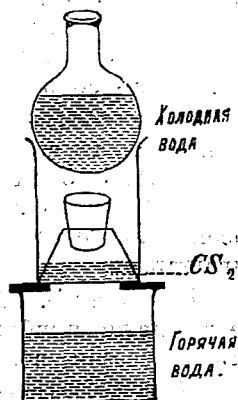
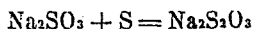


Рис. 32.

<sup>1)</sup> При кипяченіи осадка, содержащаго сѣру, съ сѣрнистоокислымъ натріемъ, послѣдній превращается въ сѣрноватистокислый натрій:



<sup>2)</sup> Z. f. anal. Ch. 34 (1895), S. 526, далѣе *G. Vortmann*: Uebungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, Wien 1899, стр. 28.

сѣры закончено, послѣ чего остающійся еще въ осадкѣ сѣрнистый углеродъ удаляютъ промываніемъ одинъ разъ алкоголемъ и затѣмъ одинъ разъ эфиромъ. Эфиръ удаляютъ умереннымъ нагреваніемъ, остатокъ сушатъ при  $110^{\circ}$  С и взвѣшиваютъ.

*H. Rauschenbach* нашелъ при анализѣ чистой хлорной ртути по только что описанному методу въ среднемъ изъ восьми опытовъ 73·79%, Hg, вмѣсто 73·85%, и въ среднемъ изъ слѣдующихъ восьми опытовъ, при которыхъ сѣра не была удалена, — 74·17% Hg, вмѣсто теоретическаго числа 73·85%.

Если желаютъ опредѣлить ртуть въ органическомъ не-электролитѣ, то разлагаютъ органическое соединеніе въ трубкѣ по *Karlsruhe* (см. элементарный анализъ) и выдѣляютъ по *Volhard'у* ртуть въ видѣ сульфида; или къ кислому раствору прибавляютъ чистаго раствора ѣдкаго натра до щелочной реакціи, затѣмъ цинстаго калия до растворенія окиси ртути, пропускаютъ водородъ до насыщенія, прибавляютъ уксуснокислаго аммонія, кипятятъ до тѣхъ поръ, пока амміакъ почти весь не испарится, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ и промываютъ сначала горячей водой, затѣмъ горячей разбавленной соляной кислотой и, наконецъ, водой. Высушивъ при  $110^{\circ}$  С, взвѣшиваютъ.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ хлористой ртути (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Если анализу подлежитъ *растворъ соли закиси ртути*, то, прибавивъ къ нему хлористаго натрія, сильно разбавляютъ водой и фильтруютъ спустя 12 часовъ черезъ тигель *Goosch'a*, сушатъ при  $105^{\circ}$  С и взвѣшиваютъ. Въ случаѣ содержанія въ растворѣ соли окиси ртути, послѣднюю восстанавливаютъ по *H. Rose* въ присутствіи хлористоводородной кислоты посредствомъ фосфористой кислоты въ соль закиси ртути.

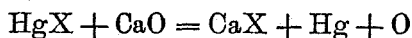
*Производство опыта.* Къ раствору, почти всегда содержащему азотную кислоту, приливаютъ хлористоводородной кислоты, сильно разбавляютъ водой и прибавляютъ избытокъ фосфористой кислоты, даютъ 12 часовъ постоять на холоду, фильтруютъ черезъ тигель *Goosch'a*, промываютъ горячей водой, сушатъ при  $105^{\circ}$  С и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Результаты, получающіеся по этому методу, всегда ниже приблизительно на 0·4%, чѣмъ слѣдовало бы ожидать по теоріи, но, всетаки, этотъ методъ можно рекомендовать.

Примѣняемую фосфористую кислоту получаютъ путемъ окисленія фосфора на влажномъ воздухѣ или путемъ разложенія треххлористаго фосфора водой, выпариваніемъ до удаленія соляной кислоты и раствореніемъ осадка въ водѣ.

## 3. Опредѣленіе въ видѣ металла.

Почти всѣ ртутныя соединенія, нагрѣтыя съ известью, разлагаются по уравненію:



Только съ іодистой ртутью реакція не протекаетъ такъ просто.

Для опредѣленія ртути въ видѣ металла въ стеклянную открытую съ обоихъ концовъ трубку, длиною въ 50 см., діаметромъ въ 1.5 см., вставляютъ сначала азбестовую пробку, затѣмъ насыпаютъ слой чистой извести въ 8 см., далѣе, тщательно приготовленную смѣсь изъ взвѣшеннаго анализируемаго вещества съ известью и, наконецъ, слой извести въ 30 см. и закрываютъ азбестовой пробкой. Наполнивъ такимъ образомъ трубку, конецъ ея позади послѣдней азбестовой пробки оттягиваютъ въ кончикъ, діаметромъ въ 4 мм., загибаютъ его подъ прямымъ угломъ и соединяютъ посредствомъ каучуковой трубки съ пустымъ узкимъ колѣномъ очень маленькой трубки Péligot. Широкое колѣно трубки Péligot не туго выполнено листовымъ золотомъ. Послѣ этого пропускаютъ черезъ трубку для сжигенія въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа медленную струю свѣтильнаго газа (двуокись углерода для этого менѣе пригодна), нагрѣваютъ сначала известковый въ 30 см., слой до слабого краснаго каленія и постепенно переходятъ съ нагрѣваніемъ къ задней части трубки, пока, наконецъ, вся трубка не будетъ слабо накалена. Во время всей этой операціи слѣдуетъ пропускать черезъ трубку струю свѣтильнаго газа со скоростью 3—4 пузырьковъ въ секунду. Большая часть ртути собирается въ нижней пустой части трубки Péligot, между тѣмъ какъ увлекаемые впередъ ртутные пары задерживаются золотомъ, съ которымъ ртуть образуетъ амальгаму. Небольшая часть ртути конденсируется въ оттянутомъ концѣ трубки. По охлажденіи всего прибора (въ струѣ свѣтильнаго газа) оттянутый конецъ трубки отрѣзаютъ справа и слѣва отъ капелекъ ртути и взвѣшиваютъ, послѣ чего нагрѣваютъ этотъ отрѣзокъ трубки, одновременно пропуская воздухъ, и, по охлажденіи, снова взвѣшиваютъ. Разница между первымъ и вторымъ взвѣшиваніемъ даетъ вѣсъ того количества ртути, которое находилось въ узкой трубкѣ. Трубка Péligot бываетъ большею частью влажной; поэтому передъ взвѣшиваніемъ черезъ нее пропускаютъ продолжительное время сухой воздухъ.

Результаты, полученные по этому методу, предложенному первоначально Erdmann'омъ и Marchand'омъ <sup>1)</sup>, не оставляютъ желать ничего лучшаго. Winteler нашелъ при анализѣ чистой хлорной ртути 73.81, 73.88, 73.74 ртути, вмѣсто теоретическаго числа 73.85%.

Опыты, производившіеся съ цѣлью конденсировать ртуть подъ водой, давали всегда слишкомъ малыя числа (на 1—2% ниже теоретическихъ).

Хотя этотъ методъ легко даетъ точные результаты, тѣмъ не менѣе онъ является совершенно лишнимъ, такъ какъ опредѣленіе ртути по методу осажденія ея въ видѣ сѣрнистой ртути даетъ также точные результаты, но въ значительно болѣе короткое время.

Если нужно опредѣлить количество паровъ ртути въ данномъ объемѣ, то газъ просасываютъ черезъ выполненную листовымъ золотомъ хлоркальціевую трубку, увеличеніе вѣса которой даетъ то количество ртути, которое находится въ прошедшемъ черезъ трубку газѣ.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 31 (1844), стр. 385.

### Электродитическое опредѣленіе ртути <sup>1)</sup>.

Ртуть можетъ быть легко выдѣлена количественно изъ кислаго, щелочного и нейтральнаго раствора электродитическимъ путемъ, причемъ при малыхъ количествахъ ея оно выдѣляется въ видѣ небольшихъ металлическихъ капелекъ, сильно пристающихъ къ стѣнкамъ чашки, при большихъ же количествахъ ртуть собирается большими каплями на днѣ чашки.

Электродитизъ лучше всего производить въ слабомъ азотно-кисломъ растворѣ.

*Производство опредѣленія.* Нейтральный или слабодкислый растворъ соли закиси или окиси ртути вливаютъ въ матовую платиновую чашку, разбавляютъ до 150 к. см. водой, прибавляютъ 2—3 к. см. концентрированной азотной кислоты и электродитизуютъ при обыкновенной температурѣ токомъ въ 0·3—0·5 амперъ. Напряжение, въ зависимости отъ количества прибавленной кислоты, 3·5—5 вольтъ. Если электродитизъ пустить въ ходъ съ вечера, то выдѣленіе ртути закончено къ утру, при условіи, что количество ртути не превышаетъ 1 гр. При пользованіи болѣе сильнымъ токомъ (0·6—1 амп.) выдѣленіе заканчивается въ 2—3 часа. По окончаніи электродитиза чашку промываютъ водой, спиртомъ и эфиромъ. Воду сливаютъ, насколько только возможно, вполнѣ съ ртутныхъ капелекъ. Остатокъ воды удаляютъ при помощи фильтровальной бумаги, послѣ чего сушатъ по *A. Miolati* <sup>2)</sup> въ эксикаторѣ, въ которомъ находятся сплавленное фдкое кали и чашечка съ небольшимъ количествомъ ртути. Такимъ путемъ получаютъ вѣрные результаты. Если сушить, какъ это совѣтуютъ многіе авторы, сначала приблизительно при 100°, а затѣмъ надъ сѣрной кислотой, то получаютъ по *Miolati* слишкомъ низкіе результаты, потому что сѣрная кислота поглощаетъ значительныя количества ртутныхъ паровъ <sup>3)</sup>.

При электродитизѣ хлорной ртути растворъ часто мутнѣетъ вслѣдствіе образованія нерастворимой хлористой ртути, что, однако, нисколько не вредитъ, такъ какъ эта соль тотчасъ возстановляется на катодѣ до металла.

Ртуть можетъ быть также легко выдѣлена электродитически изъ раствора въ цинистомъ калиѣ въ присутствіи фдкаго кали или натра, а также изъ раствора сѣрной ртути въ сѣрнистомъ натріѣ (50—60 к. см. концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Большое преимущество электродитического опредѣленія ртути состоитъ въ томъ, что совершенно не приходится считаться съ природой, связаннаго со ртутью кислотнаго остатка; выдѣленіе металла протекаетъ всегда количественно до концѣ.

<sup>1)</sup> *Luckow*, Z. f. anal. Ch. 19 (1880), стр. 15. *Smith* и *Knerr*, Amer. Chem. Journ. 8 стр. 206. *F. W. Clarke*, B. B. II (1878), стр. 1409. *Rüderff*, Z. f. angew. Ch. 1894, стр. 388; *Classen* и *Ludwig*, B. B. 19 (1886), стр. 324. *Vatmann*, B. B. 24 (1891), стр. 2750. Далѣе. *Neumann*, Theorie und Praxis der anal. Elek. d. Metalle, Halle 1897, стр. 140.

<sup>2)</sup> Этотъ способъ высушиванія сообщенъ частнымъ образомъ *A. Miolati* автору. См. также *V. Borelli*, Rivista tecnica V (1905), Heft 7.

<sup>3)</sup> Уже при 20° упругость ртутныхъ паровъ довольно значительна; она составляетъ по *Van der Plaats'y* 0.00133 мм. *Landolt*, Börnstein, 3 Aufl. стр. 132.

## Свинецъ = Pb. Ат. вѣсъ = 206.9.

Опредѣляется въ видѣ окиси (PbO), сульфата (PbSO<sub>4</sub>), перениси (PbO<sub>2</sub>) и въ рѣдкихъ случаяхъ въ видѣ хлористаго свинца (PbCl<sub>2</sub>).<sup>1)</sup>

### 1. Определеніе въ видѣ окиси свинца.

Если свинецъ находится въ видѣ *углекислой, азотнокислой соли* или въ видѣ *перениси свинца*, то прокалываютъ отвѣшенную пробу на маленькомъ пламени въ закрытомъ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ остатокъ. Переведеніе нитрата въ окись требуетъ осторожности, потому что при слишкомъ быстромъ нагрѣваніи масса растрескивается.

### 2. Определеніе въ видѣ сѣрнокислаго свинца.

Если свинецъ находится въ видѣ *хлорида* или *нитрата* въ растворѣ, то прибавляютъ къ послѣднему въ фарфоровой чашкѣ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ, насколько только возможно, нагрѣваютъ затѣмъ на голомъ огнѣ до начинающагося выдѣленія густыхъ, бѣлыхъ паровъ сѣрной кислоты и даютъ охладиться. Прибавивъ затѣмъ немного воды и перемѣшавъ, даютъ нѣсколько часовъ постоять, послѣ чего фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ сначала водой, содержащей сѣрную кислоту, потомъ алкоголемъ, сушатъ при 100°C и, вставивъ тигель Goosch'a въ фарфоровый тигель, снабженный асбестовымъ кольцомъ (стр. 22), нагрѣваютъ на полномъ пламени горѣлки Теклу.

Если хотятъ употребить обыкновенный фильтръ, то осадокъ промываютъ алкоголемъ до исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту, сушатъ, по возможности, весь осадокъ переносятъ въ взвѣшенный фарфоровый тигель, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спирали (стр. 18), и золу присоединяютъ къ главной массѣ въ тиглѣ. При озоленіи фильтра часть приставшаго къ бумагѣ сѣрнокислаго свинца всегда восстанавливается до металла, который передъ взвѣшиваніемъ долженъ быть превращенъ въ сѣрнокислую соль. Для этого весь осадокъ смачиваютъ разбавленной азотной кислотой, выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, прибавляютъ 2 капли чистой концентрированной сѣрной кислоты и нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до исчезновенія паровъ сѣрной кислоты, слабо прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Если свинецъ находится въ видѣ *железнокислой соли*, то къ раствору послѣдней приливаютъ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты и затѣмъ двойное по объему количество алкоголя, фильтруютъ черезъ нѣсколько часовъ и обрабатываютъ осадокъ, какъ выше указано.

Для определенія свинца въ органическихъ соединеніяхъ, послѣднія могутъ быть обрабатываемы въ большомъ фарфоровомъ тиглѣ избыткомъ концентрированной сѣрной кислоты; затѣмъ осторожнымъ нагрѣваніемъ въ закрытомъ тиглѣ на небольшомъ пламени удаляютъ сѣрную кислоту. Когда осадокъ послѣ слабого

<sup>1)</sup> См. анализъ ванадината.

прокаливанія сдѣлается бѣлымъ, приступаютъ къ взвѣшванію; въ противномъ случаѣ, снова прибавляютъ немного концентрированной сѣрной кислоты, выпариваютъ и прокаливаютъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока осадокъ не побѣлѣетъ.

Если органическое соединеніе свинца растворимо въ водѣ, то удобнѣе сначала выдѣлить свинецъ посредствомъ сѣроводорода, сѣрнистый свинецъ отфильтровать, промыть сѣроводородной водой и высушить.

Затѣмъ переносятъ по возможности больше осадка на часовое стекло, фильтръ же съ прочно приставшими къ нему частицами остатка помѣщаютъ въ помѣстительный наклонно поставленный фарфоровый тигель и тщательно нагрѣваютъ надъ небольшимъ пламенемъ до полного озоленаго его. Теперь къ золѣ въ тиглѣ присоединяютъ главную массу осадка, увлажняютъ водой, прикрываютъ часовымъ стекломъ тигель и обрабатываютъ содержимое его при температурѣ водяной бани концентрированной азотной кислотой; когда главная реакція пройдетъ, повторяютъ обработку осадка дымящей азотной кислотой до тѣхъ поръ, пока содержимое тигля не станетъ чисто бѣлымъ. Удаливъ послѣ этого часовое стекло, прибавляютъ 5—10 капель разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ, вытѣсняютъ въ воздушной банѣ (см. стр. 22, рис. 11) избытокъ сѣрной кислоты и взвѣшиваютъ сѣрнокислый свинецъ. Если осадокъ послѣ прокаливанія окрашенъ въ темный цвѣтъ, то, смочивъ его концентрированной сѣрной кислотой, снова вытѣсняютъ послѣднюю.

Если органическое соединеніе свинца находится въ формѣ, не обладающей способностью переходить въ іонное состояніе, то такое соединеніе разлагаютъ нагрѣваніемъ съ крѣпкой азотной кислотой въ трубкѣ по *Carius'у* (см. элементарный анализъ), выливаютъ и смываютъ содержимое трубки и въ полученномъ растворѣ осаждаютъ свинецъ сѣрной кислотой въ видѣ сѣрнокислаго свинца и въ дальнѣйшемъ поступаютъ, какъ выше описано.

### **Отдѣленіе сѣрнокислаго свинца отъ сѣрнокислаго барія и кремневой кислоты.**

При анализѣ свинецъ-содержащихъ сульфидовъ принято большею частью разлагать руду, растертую въ тонкій порошокъ, азотной кислотой или царской водкой, и для удаленія летучихъ кислотъ прибавляютъ послѣ разложенія достаточное количество сѣрной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ, насколько возможно, и нагрѣваютъ затѣмъ на голомъ огнѣ до начинающагося выдѣленія паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи прибавляютъ воды, фильтруютъ и промываютъ 1%-ной сѣрной кислотой. Полученный остатокъ, содержащій весь свинецъ въ видѣ сульфата, но часто и кремневую кислоту (жильная порода) и сѣрнокислый барій, лучше всего подвергать дигерированію съ концентрированнымъ растворомъ уксуснокислаго аммонія, къ которому прибавленъ амміакъ до слабощелочной реакціи, въ теченіи  $\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ, послѣ чего промываютъ растворомъ уксуснокислаго аммонія, затѣмъ водой. Такимъ путемъ въ растворъ переходитъ весь сѣр-

нокислый свинецъ, жильная же порода и сѣрноокислый барій остаются въ остаткѣ.

Чтобы опредѣлить свинецъ въ растворѣ, осаждаютъ сѣрородомъ, отфильтровываютъ сѣрнистый свинецъ и превращаютъ его послѣ просушки по стр. 121 въ сѣрноокислый свинецъ.

При маломъ количествѣ свинца скорѣе достигаютъ цѣли, если ацетатный растворъ сѣрнокислаго свинца выпарить во взвѣшенномъ фарфоровомъ тиглѣ, вытѣснить аммонійныя соли въ воздушной ваннѣ и взвѣсить оставшійся сѣрноокислый свинецъ. Можно поступить также иначе, а именно: къ ацетатному раствору, содержащему свинецъ, прибавляютъ немного сѣрной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ до улетучиванія уксусной кислоты, растворяютъ въ водѣ и отфильтровываютъ сѣрноокислый свинецъ, лучше всего черезъ *Gooch-Neubauer'* овскій платиновый тигель, промываютъ 1%-ной сѣрной кислотой, нагреваютъ въ воздушной ваннѣ и взвѣшиваютъ.

### 3. Электролитическое опредѣленіе свинца въ видѣ перекиси свинца ( $PbO_2$ ).

Многіе нейтральные растворы комплексныхъ свинцовыхъ солей, равно какъ и нейтральный растворъ уксусносвинцовой соли или также щелочные растворы свинца выдѣляютъ при электролизѣ ихъ свинецъ въ видѣ металла на катодѣ; однако, этотъ методъ не примѣняется въ количественномъ анализѣ, отчасти вслѣдствіе сложности его, отчасти же вслѣдствіе легкой окисляемости выдѣлившагося свинца. Но если подвергнуть электролизу нейтральный или слабо-азотнокислый растворъ азотнокислаго свинца, то свинецъ выдѣляется частью въ видѣ металла на катодѣ, частью въ видѣ бурой перекиси на анодѣ. При наличности же въ растворѣ достаточнаго количества свободной азотной кислоты, легко удается выдѣлить количественно весь свинецъ въ видѣ плотно пристающей къ аноду перекиси свинца.

*Производство опыта.* Къ раствору азотнокислаго свинца, который долженъ содержать не больше 0.2 гр. свинца, въ чашкѣ Classen'a съ матовой внутренней поверхностью, прибавляютъ 15 к. см. чистой азотной кислоты, уд. в. 1.40, разбавляютъ до 100 к. см. и подвергаютъ на холоду электролизу, примѣняя слабый токъ, около 0.05 амперъ, въ теченіе 12—14 часовъ. Устройство аппарата точно такое же, какое описано при электролизѣ никкеля (стр. 98); только анодомъ здѣсь служитъ чашка, для чего ее соединяютъ съ положительнымъ полюсомъ; спираль соединяютъ съ отрицательнымъ полюсомъ батареей.

Электролизъ лучше всего пускать съ вечера, а на слѣдующее утро убѣждаются въ полнотѣ осажденія, для чего наливаютъ немного воды въ чашку и наблюдаютъ, не появляется ли еще на стѣнкахъ послѣдней въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа желто-бурый налетъ. Когда весь свинецъ осажденъ, что фактически и происходитъ при выполненіи всѣхъ указанныхъ условій опыта, чашку, не прерывая тока, промываютъ водой, для чего ее наполняютъ дистиллированной водой, одновременно спуская жидкость изъ



чашки посредством сифона. При этой операцин важно стеканіе жидкости такъ регулировать, чтобы налетъ перекиси свинца ѣвъ продолженіе всего времени былъ покрытъ жидкостью. Промываніе нужно считать законченнымъ, когда стекающая жидкость совсѣмъ не показываетъ кислой реакціи или показываетъ ее лишь въ очѣнь слабой степени. Только послѣ этого прерываютъ токъ, чашку споласкиваютъ еще нѣсколько разъ дистиллированной водой, сушатъ при 18°C въ сушильномъ шкапу и взвѣшиваютъ, какъ PbO<sub>2</sub>. Получающіеся при этомъ результаты всегда нѣсколько высоки (PbO<sub>2</sub> при этой температурѣ не вполне обезвоживается), поэтому я предлагаю чашку, по полученіи постоянного вѣса, очень слабо прокалить, причемъ перекись свинца переходитъ количественно въ окись свинца (PbO), вѣсъ которой затѣмъ опредѣляютъ.<sup>1)</sup> Получающіеся такимъ путемъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума числа не оставляютъ желать ничего лучшаго.

*Доказательства* а) 10 к. с.м. раствора азотнокислаго свинца, содержащаго 0.0631 гр. свинца далъ PbO: 0.0734, 0.0731, 0.0735, 0.0733; въ среднемъ 0.07332, что отвѣчаетъ 0.0635 гр. свинца. Послѣ прокалыванія было найдено окиси свинца: 0.0679, 0.0678, 0.0679, 0.0681; въ среднемъ 0.0679, что составляетъ 0.0630, вмѣсто 0.0631 гр. свинца.

б) 10 к. с.м. раствора азотнокислаго свинца, содержащаго 0.1898 гр. свинца, далъ PbO: 0.2202, 0.2200, 0.2203, 0.2202; въ среднемъ 0.2202, что отвѣчаетъ 0.1907 гр. свинца. Послѣ прокалыванія было найдено окиси свинца: 0.2042, 0.2046, 0.2043, 0.2044; въ среднемъ 0.2044, что отвѣчаетъ 0.1897 гр. свинца, вмѣсто 0.1898 гр. Эти опыты были произведены М. Stoffel'емъ.

*Примѣчаніе.* При пользованіи болѣе сильнымъ токомъ и нагрѣваніемъ электролизъ можетъ быть законченъ скорѣе, но результаты, какъ я убѣдился, не такъ хороши, какъ при веденіи опыта при вышеуказанныхъ условіяхъ.

Кромѣ вышеупомянутыхъ формъ опредѣленія, свинець можетъ быть также опредѣленъ въ видѣ *хромовокислой и хлористой солей*, но этотъ методъ не имѣетъ никакихъ преимуществъ передъ выше описанными.

## Висмутъ = Bi. Ат. вѣсъ = 208.5.

Висмутъ опредѣляется въ видѣ: окиси висмута (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сѣрнистаго висмута (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и металлическаго висмута.

### I. Опредѣленіе въ видѣ окиси висмута.

Если висмутъ находится въ видѣ твердаго *нитрата* или *карбоната*, то его легко перевести въ окись посредствомъ слабого прокалыванія. Но если висмутъ въ видѣ *нитрата* находится въ растворѣ, то его выдѣляютъ въ видѣ основнаго карбоната и послѣдній ужъ превращаютъ прокалываніемъ въ окись.

*Производство опредѣленія.* Растворъ разбавляютъ водой (образующаяся при этомъ муть не имѣетъ значенія) и прибавляютъ небольшой избытокъ углекислаго аммонія, нагрѣваютъ до кипѣнія, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, сушатъ, прокалыва-

<sup>1)</sup> Ср. W. C. May, Z. f. analyt. Ch. 14 (1875), S. 347.

ють<sup>1)</sup> и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Если растворъ, изъ котораго былъ осажденъ висмутъ, кромѣ азотной кислоты, содержитъ еще другія кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_4$  и т. д.), то въ осадкѣ, образованномъ углекислымъ аммоніемъ, находятся всегда основныя соли этихъ кислотъ, не переходящія при прокаливаніи въ окисъ. Въ этомъ случаѣ, что чаще всего бываетъ при анализахъ, висмутъ опредѣляютъ по одному изъ слѣдующихъ методовъ.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ сульфида.

Слабокислый растворъ насыщаютъ сѣроводородомъ, фильтруютъ черезъ Gooch'евскій тигель (или черезъ взвѣшенный фильтръ, высушенный при  $100^\circ$ ), промываютъ сѣроводородной водой, затѣмъ алкоголемъ для удаленія воды, и, наконецъ, свѣже-стогнаннымъ сѣрнистымъ углеродомъ,<sup>2)</sup> чтобы удалить могущую быть примѣшанной сѣру.

Промываніе сѣрнистымъ углеродомъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель промывной жидкости, выпаренныхъ на часовомъ стеклѣ на водяной банѣ, не дадутъ больше остатка. Послѣ этого промываютъ много разъ алкоголемъ для удаленія сѣрнистаго углерода, затѣмъ эфиромъ, сушатъ при  $100^\circ \text{C}$  и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Перегонку сѣрнистаго углерода производятъ слѣдующимъ образомъ. Вливаютъ обыкновенный продажный сѣрнистый углеродъ въ колбу съ длинной шейкой, снабженную *корковой* хорошо закрывающей пробкой съ однимъ отверстіемъ.

Черезъ отверстіе пробки проходитъ дважды согнутая подъ прямымъ угломъ стеклянная трубка, которой второй конецъ вставляютъ въ сухую колбу (безъ пробки). На столъ ставятъ другъ подлѣ друга два большихъ стакана; въ одномъ изъ нихъ находится теплая (около  $60-70^\circ$ ), а въ другомъ холодная вода. Если колбу съ сѣрнистымъ углеродомъ держать въ теплой водѣ, а въ холодной—колбу, служащую приемникомъ, то сѣрнистый углеродъ быстро перегонится въ послѣдній. При такой перегонкѣ необходимо, чтобы вблизи не было пламени, такъ какъ летучій сѣрнистый углеродъ легко можетъ воспламениться и причинить ожоги.

## 3. Опредѣленіе въ видѣ металла по H. Rose.<sup>3)</sup>

Висмутъ осаждаютъ углекислымъ аммоніемъ въ видѣ основной соли, какъ указано при 1-мъ способѣ и переносятъ высушенный осадокъ вмѣстѣ съ золой фильтра въ фарфоровый тигель, слабо прокалываютъ, прибавляютъ пять частей 98 $\%$ -наго цианис-

<sup>1)</sup> Если осадокъ большой, то большую часть его переносятъ на часовое стекло, приставшія къ фильтру частички растворяютъ въ горячей разбавленной азотной кислотѣ, растворъ собираютъ во взвѣшенный фарфоровый тигель, выпариваютъ до суха, прибавляютъ затѣмъ главную массу осадка и прокалываютъ, слабада слабо, затѣмъ на полномъ пламени Бунзеновской горѣлки.

При небольшихъ осадкахъ окисъ висмута фильтръ не сушатъ, но тотчасъ растворяютъ въ горячей разбавленной азотной кислотѣ, выпариваютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ.

<sup>2)</sup> По стр. 117.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann., 110, стр. 425.

таго калия и сплавляютъ, приче́мъ окись и основная соль восстанавливаются до металла:



Такъ какъ висмутъ плавится при 269° С и кипитъ лишь приблизительно при 1600°, то можно нагревать спокойно на половинномъ пламени Бунзеновской горѣлки, не опасаясь потери металла. Большею частью восстановление заканчивается въ 20 минутъ. По охлажденіи сплава послѣдній обрабатываютъ водою. Соли при этомъ переходятъ въ растворъ, висмутъ же въ видѣ сплавленныхъ металлическихъ шариковъ остается нераствореннымъ. Часто во время сплавления массы отщепляются частички глазури стѣнокъ тигля, которыя послѣ обработки водою остаются при висмутѣ. Поэтому металлическіе шарики фильтруютъ черезъ высушенный при 100° и взвѣшенный вмѣстѣ съ тиглемъ до опыта фильтръ, промываютъ водою, затѣмъ абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ при 100° и взвѣшиваютъ фильтръ вмѣстѣ съ тиглемъ. Увеличеніе въ вѣсѣ даетъ количество висмута.

Сѣрнистый висмутъ можетъ быть также восстановленъ ціанпестымъ калиемъ, но для этого необходимо болѣе сильное и болѣе продолжительное нагреваніе.

#### 4. Опре́дленіе въ видѣ металла по Vanino и Treubert'y. 1)

По *L. Vanino* и *F. Treubert'y* висмутъ осаждаютъ посредствомъ щелочнаго раствора формалина (растворъ альдегида муравьиной кислоты) въ видѣ металла, для чего къ слабо-кислomu раствору висмута прибавляютъ формалинъ и большой избытокъ чистаго раствора (10%-ный) ѣдкаго натра, и до тѣхъ поръ нагреваютъ на водяной банѣ, пока жидкость надъ осадкомъ совершенно не прояснится; прибавивъ затѣмъ еще формалина и ѣдкаго натра (10%-наго), нагреваютъ на голомъ огнѣ 2), нѣсколько разъ декантируютъ водою, къ которой всегда прибавляютъ немного формалина, снова нагреваютъ до кипѣнія и стеклянной палочкой соединяютъ въ комочки выдѣлившійся висмутъ, частью въ видѣ губчатата, частью въ видѣ порошкообразнаго металла. Отфильтровавъ черезъ высушенный при 105° и взвѣшенный фильтръ, промываютъ алкоголемъ, сушатъ при 105° и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Результаты, получившіеся по этому методу въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, были нѣсколько высоки. Такъ, *W. Urech* получилъ въ растворѣ чистаго азотнокислаго висмута въ среднемъ изъ четырехъ опытовъ 100.78% *Bi*, вмѣсто 100.

Слишкомъ высокіе результаты происходятъ оттого, что очень трудно удалить послѣдніе слѣды щелочи. Очень точные результаты получаются, если растворить выдѣленный висмутъ въ азот-

1) В. В. 31 (1898), стр. 1303.

2) Часто, особенно при долгомъ кипяченіи, жидкость окрашивается въ желтый или бурый цвѣтъ. Это не оказываетъ никакого вліянія на результатъ.

ной кислотѣ, осадить амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ и затѣмъ перевести въ окись, какъ указано при 1 способѣ. Къ такому обходному пути прибѣгаютъ, само собою разумѣется, только въ тѣхъ случаяхъ, когда растворъ висмута содержитъ, кромѣ азотной кислоты, еще другія кислоты, какъ соляная, сѣрная или фосфорная кислоты; такимъ путемъ обходятъ нѣсколько сложный методъ сплавленія съ ціанистымъ калиемъ.

Электролитическое опредѣленіе висмута не даетъ пригодныхъ результатовъ.

### Мѣдь = Cu. Ат. вѣсъ = 63.6.

Опредѣляется въ видѣ: окиси мѣди  $CuO$ , полустѣрнистой мѣди  $Cu_2S$ , металлической мѣди  $Cu$ , роданистой мѣди  $Cu_2(CNS)_2$

#### 1. Опредѣленіе въ видѣ окиси мѣди.

Къ раствору, который долженъ быть свободенъ отъ органическихъ веществъ и аммонійныхъ солей, нагрѣтому въ фарфоровой чашкѣ до кипѣнія, прибавляютъ до тѣхъ поръ по каплямъ чистаго ѣдкаго кали, пока осадокъ не сдѣлается и не останется *темно-бурымъ*, а растворъ не покажетъ слабо-щелочной реакціи относительно лакмусовой бумаги. Даютъ осѣсть осадку, осторожно сливаютъ съ послѣдняго жидкость черезъ фильтръ и промываютъ осадокъ декантированіемъ горячей водой до исчезновенія щелочной реакціи въ водѣ, послѣ чего осадокъ, перенесенный на фильтръ, окончательно промывается. Большею частью небольшія количества окиси мѣди остаются настолько плотно приставшими къ чашкѣ, что они могутъ быть удалены лишь съ очень большимъ трудомъ путемъ стиранія стеклянной палочкой, на кончикъ которой надѣтъ кусочекъ каучуковой трубки, и если даже это, наконецъ, удастся, то на каучукъ, все таки, остается опредѣлимое количество окиси мѣди. Поэтому лучше всего поступать слѣдующимъ образомъ. Какъ только, по возможности, большая часть осадка смыта водой изъ промывалки, прибавляютъ двѣ капли разбавленной азотной кислоты и смачиваютъ ими всю поверхность чашки, покрытую окисью мѣди, для чего чашку наклоняютъ и трутъ стеклянной палочкой. Двухъ капель кислоты всегда достаточно, при правильной работѣ, чтобы растворить всю окись мѣди. Приготовивъ новый маленький фильтръ, чашку въ наклонномъ положеніи споласкиваютъ одинъ разъ горячей водой такъ, чтобы все количество жидкости находилось близко къ мѣсту слива, затѣмъ, держа чашку въ томъ же наклонномъ положеніи, нагрѣваютъ на очень маленькомъ пламени до кипѣнія, осаждаютъ ѣдкимъ кали, прибавляя его по каплямъ, пока не выпадетъ окись мѣди, окрашенная въ неизмѣняющійся бурый цвѣтъ (слѣдуетъ при этомъ избѣгать большого избытка щелочи, потому что окись мѣди замѣтно въ ней растворяется). <sup>1)</sup> Послѣ этого быстро выливаютъ все содержимое чашки на маленький фильтръ и тотчасъ одинъ разъ споласкиваютъ надъ фильтромъ чашку. Теперь вся окись мѣди находится на фильтрѣ.

<sup>1)</sup> См. томъ I, стр. 162.

Промываютъ вполнѣ горячей водой, сушатъ оба фильтра, главную массу осадка переносятъ въ взвѣшенный фарфоровый тигель, сжигаютъ фильтры въ платиновой спирали, присоединяютъ золу къ главной массѣ и накалываютъ сначала слегка въ закрытомъ тиглѣ, затѣмъ на полномъ пламени Буизеновской горѣлки и, наконецъ, взвѣшиваютъ. При правильномъ веденіи опыта этотъ методъ даетъ почти теоретическія числа; большею же частью результаты незначительно выше, чѣмъ слѣдуетъ ожидать по теоріи.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ полусѣрнистой мѣди.

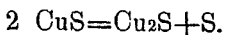
Растворъ, содержащій около 5 *к. см.* концентрированной кислоты (лучше всего сѣрной) на 100 куб. жидкости, нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ черезъ него сѣроводородъ до охлажденія раствора. При достаточномъ количествѣ кислоты осадокъ быстро осаждается въ видѣ крупиныхъ хлопьевъ, а находящаяся надъ осадкомъ жидкость быстро становится безцвѣтной. Передъ фильтрованиемъ слѣдуетъ приготовить промывную воду. Для этого пропускаютъ черезъ длинную трубку промывалки въ воду быструю струю сѣроводорода (въ теченіе 1 минуты), затѣмъ короткую трубку закрываютъ каучуковой трубкой со стеклянной палочкой и сплѣсно взбалтываютъ. Воду нужно считать насыщенной, когда черезъ промывалку уже не проходятъ пузырьки, что происходитъ, самое большее, спустя 1 минуту.

Фильтръ кладутъ въ воронку, снабженную платиновымъ конусомъ, воронку вставляютъ въ колбу для отсасыванія и фильтруютъ сначала безъ давленія, заботясь однако о томъ, чтобы фильтръ былъ всегда наполненъ. Послѣ перенесенія всего осадка на фильтръ, промываютъ сѣроводородной водой, содержащей ук-сусную кислоту, причемъ и тутъ фильтръ долженъ быть всегда полнымъ. Промываніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока въ 1 *к. см.* промывной воды нельзя уже будетъ констатировать присутствіе минеральной кислоты (красное окрашиваніе). Только послѣ этого жидкости даютъ вполнѣ стечь съ фильтра, отсасываютъ, насколько возможно, оставшуюся въ осадкѣ жидкость, употребляя для этого очень слабое давленіе, затѣмъ сушатъ, нагревая воронку въ сушильномъ шкафу при 90—100°.

Высушенный осадокъ переносится, по возможности весь, въ взвѣшенный тигель Rose <sup>1)</sup> (изъ неглазурованнаго фарфора), фильтръ сжигаютъ въ платиновой спирали, золу собираютъ на крышкѣ фарфороваго тигля и снова нагреваютъ до слабого каленія, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ сгораніи углерода, и только теперь золу присоединяютъ къ главной массѣ въ тиглѣ, посыпаятъ небольшимъ количествомъ выкристаллизованной изъ сѣрнистаго углерода сѣры, закрываютъ тигель крышкой, которая снабжена отверстиемъ, какъ это видно по рис. 33, пропускаютъ сухую струю водорода (въ промывалкѣ находится концентрированная сѣрная кислота) и нагреваютъ сначала на маленькомъ пламени и, нако-

<sup>1)</sup> Еще болѣе практично пользоваться кварцевымъ тиглемъ, потому что въ немъ мы имѣемъ возможность наблюдать весь процессъ превращенія  $CuS$  въ  $Cu_2S$ .

нець, на полномъ пламени большой горѣлки Теклу; при такой температурѣ сѣрнистая мѣдь переходитъ въ полусѣрнистую:



По удаленіи избытка сѣры (что легко узнается по исчезновенію синяго пламени у краевъ крышки тигля и запаха  $\text{SO}_2$ ), увеличиваютъ струю водорода такъ, чтобы въ секунду черезъ промывалку проходило 8 пузырьковъ (первоначальная скорость струи водорода не должна превышать 4 пузырьковъ въ секунду), пламя гасятъ, даютъ охладиться въ струѣ водорода и, поставивъ въ эксикаторъ на  $\frac{1}{4}$  часа, взвѣшиваютъ. Полученная полусѣрнистая мѣдь должна быть окрашена въ буро-черный или черный цвѣтъ и не должна быть мѣстами окрашена въ красно-бурый цвѣтъ (отъ  $\text{Cu}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), что случается, если только при охлажденіи струя водорода была слишкомъ слаба. Въ такомъ случаѣ прибавляютъ еще немного сѣры и снова нагреваютъ.

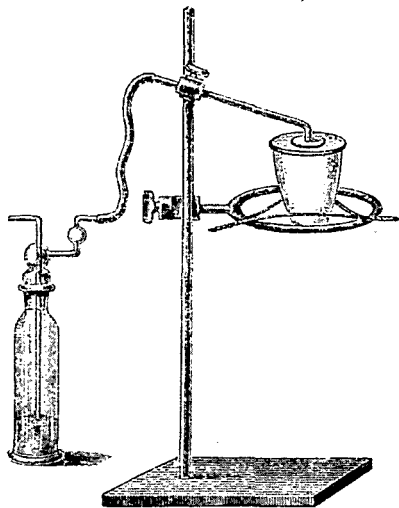


Рис. 33.

*Примѣчаніе.* Сѣра, употребляемая для этого опыта, не должна, что само собою разумѣется, оставлять при испареніи вѣсомый остатокъ. Поэтому цѣлесообразно примѣнять ее выкристаллизованной изъ сѣрнистаго углерода.

Причина, по которой при промываніи сѣрнистой мѣди осадокъ долженъ быть покрытъ отъ начала до конца операціи промывной жидкостью, слѣдующая: если влажную сѣрнистую мѣдь предоставить дѣйствию воздуха, то она быстро окислится и образовавшаяся путемъ окисленія соль ( $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) при дѣйствіи на нее сѣроводорода (промывной жидкости), превращается въ коллоидальную сѣрнистую мѣдь, которая, какъ псевдорастворъ, проходитъ черезъ фильтръ и подъ влияніемъ фильтрата, содержащаго кислоту, коагулируетъ. Но если осадокъ покрытъ промывной жидкостью, то окисленіе не происходитъ и фильтратъ остается прозрачнымъ.

Вмѣсто превращенія сѣрнистой мѣди въ полусѣрнистую, было предложено первую путемъ накаливанія на воздухѣ переводить въ окись и послѣднюю взвѣшивать. Этого не слѣдуетъ дѣлать, если хотятъ добиться наибольшей точности, такъ какъ прокаленный продуктъ всегда *содержитъ сѣрную кислоту*. Однако, при желаніи придерживаться такого способа, необходимо поступать слѣдующимъ образомъ. Сульфидъ въ глазурированномъ фарфоровомъ тиглѣ нагреваютъ сначала на очень маленькомъ пламени, такъ

чтобы масса не плавилась, постепенно затѣмъ увеличиваютъ жаръ и, наконецъ, прокалываютъ на паяльномъ огнѣ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{CuO}$ . Полученная такимъ путемъ окись мѣди содержитъ очень мало сѣрной кислоты, такъ что результаты выше теоретическихъ приблизительно на 0.1%, если только для анализа было употреблено не больше 0.2 гр. вещества. По *Hollhof'у* <sup>1)</sup> можно получить совершенно свободную отъ сульфата окись мѣди, если сѣрнистую мѣдь сжигать влажной въ наклонно поставленномъ фарфоровомъ тиглѣ.

### 3. Определе́нiе въ видѣ роданистой мѣди по Rivot <sup>2)</sup>.

Къ нейтральному, или слабому сѣрно—или солянокислому раствору (въ которомъ не должно быть окисляющихъ веществъ) прибавляютъ избытокъ сѣрнистой кислоты <sup>3)</sup> и затѣмъ по каплямъ, при постоянномъ помѣшиванiи, небольшой избытокъ роданистаго аммонiя, причѣмъ сначала выпадаетъ зеленоватый осадокъ, состоящiй изъ родановой и роданистой мѣди, который при переѣшиванiи становится бѣлымъ. Осадку даютъ совершенно осѣсть, для чего необходимо нѣсколько часовъ; фильтруютъ черезъ взвѣшенный фильтръ, высушенный при 110—120° и промываютъ холодной водой, содержащей  $\text{SO}_2$ , а затѣмъ чистой водой до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не будетъ давать лишь слабое красное окрашиванiе съ хлорнымъ желѣзомъ, затѣмъ нѣсколько разъ 20%-нымъ алкогolemъ, сушатъ при 110—120° С и взвѣшиваютъ. *R. Philipp* нашелъ по этому методу въ среднемъ изъ 12 анализовъ, 99—95, вмѣсто 100% мѣди. Роданистая мѣдь можетъ быть просушиваема даже при 160° С безъ разложениа; послѣднее начинается лишь при 180° С. Чрезвычайно практичными оказались при определении мѣди въ видѣ роданистой мѣди *Gooch-Neubauer'овскiе* платиновые тигли. Осадокъ быстро фильтруется и при этомъ никогда не получается мутный фильтратъ. Окончивъ определение, большую часть осадка выбрасываютъ изъ тигля, а остатки удаляютъ путемъ растворениа ихъ въ теплой азотной кислотѣ.

### 4. Электролитическое определение мѣди.

Этотъ наиболѣе точный и удобный изъ всѣхъ методовъ определениа мѣди былъ впервые введенъ въ аналитическую химию *W. Gibbs'омъ* <sup>4)</sup> въ 1864 г.

Мѣдь можетъ быть выдѣлена электрическимъ токомъ изъ кислага, щелочнаго и нейтральнаго раствора, но значение для анализа имѣетъ только осажденiе изъ кислага раствора. Наиболѣе красиво она выдѣляется изъ раствора, содержащаго азотную кис-

<sup>1)</sup> Z. f. anal Chem. 28 (1889), S. 680.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 38 (1854), стр. 868. Далѣе, *R. G. van Name*, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901), стр. 230 и *Bussa*, Zeitschr. f. analyt. Ch. 17 (1878), стр. 53 и 30 (1902), стр. 122.

<sup>3)</sup> Вмѣсто сѣрнистой кислоты, можно употреблять кислый сѣрнистокислый аммонiй. Послѣднiй получается путемъ насыщениа аммиака  $\text{SO}_2$ .

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 3 (1874), стр. 334.

лоту (Luskow, <sup>1</sup>) Намре), если количество послѣдней не превышаетъ 8—10%.

*Производство опыта* Растворъ сѣрниокислаго или азотнокислаго, но не хлористаго соединенія вливаютъ въ платиновую чашку, внутренняя поверхность которой должна быть матовой и безупречно чистой, прибавляютъ, если растворъ нейтраленъ, 10 к. см. азотной кислоты, уд. в. 1.20, дополняютъ водой до 100—150 к. см. и подвергаютъ электролизу токомъ въ 0.2 амперъ <sup>2</sup>) при напряженіи на зажимахъ (Klemmenspannung) <sup>3</sup>) 2.0—2.5 вольтъ. Черезъ 12 часовъ осажденіе закончено, въ чемъ легко убѣдиться, если прилить воды и наблюдать, не выдѣляется ли мѣдь въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа на свѣже-смоченныхъ частяхъ чашки. Послѣднее никогда не происходитъ, если количество взятой для электролиза мѣди не превышаетъ 0.3 гр. Выдѣлившуюся мѣдь, не прерывая тока (какъ указано при свинцѣ), промываютъ, пока на анодѣ еще будутъ появляться пузырьки. Только послѣ этого прерываютъ токъ и металлъ, насколько возможно, быстро, промываютъ водой, затѣмъ абсолютнымъ (надъ известью отогнаннымъ) алкоголемъ и, наконецъ, чистымъ надъ поташомъ отогнаннымъ эфиромъ, высушиваютъ при 80° С и по охлажденіи въ эксикаторѣ взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Выдѣленная изъ азотнокислаго раствора мѣдь окрашена въ свѣтло-красный цвѣтъ, имѣетъ кристаллическое строеніе и плотно пристаётъ къ чашкѣ. При дѣйствіи тока количество кислоты уменьшается, такъ какъ часть ея восстанавливается въ амміакъ. Въ присутствіи слишкомъ малаго количества кислоты и при увеличеніи количества амміака, мѣдь выдѣляется въ видѣ бурого, губчатаго, не плотно пристающаго слоя, такъ что при промываніи частицы мѣди отдѣляются и увлекаются водой, вслѣдствіе чего происходятъ значительныя потери. Особенно красиво выдѣляется мѣдь, если передъ электролизомъ прибавить 1—2 к. см. чистаго алкоголя.

Если первоначальный растворъ мѣди содержитъ много свободной азотной кислоты, то его выпариваютъ до-суха, приливаютъ указанные 10 к. см. азотной кислоты, дополняютъ водой до 100—150 к. см. и подвергаютъ электролизу. Но если первоначальный растворъ содержитъ много свободной сѣрной кислоты, то его ней-

<sup>1</sup>) Zeitschr. f. anal. Ch. 19 (1880), стр. 1.

<sup>2</sup>) Можно также работать и съ болѣе сильными токами, напр., въ 1 до 1.5 амперъ, чѣмъ, конечно, значительно сокращается продолжительность электролиза (0.4 гр. мѣди могутъ при такихъ условіяхъ быть выдѣлены въ теченіе 4—5 часовъ). Если желаютъ производить электролизъ медленно, напр., въ теченіе цѣлой ночи, то пользуются для этого слабыми токами.

<sup>3</sup>) Если мы оба полюса гальваническаго элемента соединимъ проволокой, то общее сопротивленіе будетъ равно вѣншему сопротивленію т. е. сопротивленію проволоки и внутреннему сопротивленію, обыкновенно сопротивленію жидкости находящейся въ элементѣ. Въ элементѣ Даниэля, напр., это будетъ сопротивленіе растворовъ сѣрнокислыхъ мѣди и цинка. Если, положимъ, вѣншее сопротивленіе равно 1000 омовъ, внутреннее—100 омовъ, а электромоторная сила элемента равна 1.1 вольта, то разность напряженій (разность потенциаловъ) во вѣншей цѣпи между полюсами будетъ равна 1 вольту—эта разность напряженій и называется «Klemmenspannung» (Leblanc Lehrbuch der Elektrochemie).



трапзують амміакомъ, затѣмъ ужъ прибавляютъ азотной кислоты и т. д., или сѣрнокислый растворъ подвергаютъ электролизу непосредственно послѣ разбавленія водой и поступаютъ дальше точно такъ, какъ указано выше. Мѣдный слой, получающійся изъ сѣрнокислаго раствора, не такъ ярко красенъ, какъ слой, выдѣляющійся изъ азотнокислаго раствора, но результаты не хуже; замѣчу еще, что электролизъ можно ускорить въ обоихъ случаяхъ нагрѣваніемъ, но выдѣляющаяся мѣдь никогда не бываетъ такъ красива, какъ при электролизѣ на холоду.

### Кадмій = Cd. Ат. вѣсъ = 112.4.

Кадмій опредѣляется въ видѣ: **металлическаго кадмія, электролитически; сѣрнокислаго кадмія  $CdSO_4$  и окиси кадмія  $CdO$ .**

#### 1. Электролитическое опредѣленіе кадмія.

Изъ всѣхъ методовъ опредѣленія кадмія электролитическій методъ не только наиболѣе удобный, но значительно и наиболѣе точный, и изъ многихъ методовъ электролиза кадмія можетъ быть рекомендованъ исключительно методъ *Beilstein'a* и *Jawein'a*<sup>1)</sup>. По даннымъ опыта въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума лучше всего поступать слѣдующимъ образомъ. Къ раствору сульфата прибавляютъ каплю фенолфталеина и затѣмъ чистаго ѣдкаго натра до появленія непсчезающаго краснаго окрашиванія. Послѣ этого, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляютъ до тѣхъ поръ растворъ 98%-наго ціанистаго калия, пока совершенно не растворится осадокъ гидрата окиси кадмія, образованный ѣдкимъ натромъ, затѣмъ прибавляютъ еще немного раствора ціанистаго калия, разбавляютъ водой до 100—150 к. см. и подвергаютъ электролизу на холоду въ теченіе 5—6 часовъ, примѣняя токъ въ 0.5—0.7 амп. и напряженіе на зажимахъ 4.8—5 вольтъ; затѣмъ увеличиваютъ силу тока до 1—1.2 амперъ и продолжаютъ электролизировать въ теченіе еще 1 часа. Такимъ путемъ весь кадмій (если только количество его не превышаетъ 0.5 гр.) выдѣляется въ видѣ плотно пристающаго, матоваго, почти серебристо-бѣлаго металла. Прервавъ токъ, жидкость быстро сливаютъ<sup>2)</sup>, промываютъ сначала водой, затѣмъ алкоголемъ и, наконецъ, эфиромъ, сушатъ и взвѣшиваютъ. Опыты, производившіеся *v. Girsewald'*омъ, давали безупречные результаты.

*Примѣчаніе.* Если при электролизѣ примѣнять токъ въ 0.5 амперъ, то спустя 12 часовъ не весь кадмій выдѣлится; но если увеличить токъ, какъ указано, къ концу до 1 ампера, то выдѣленіе металла заканчивается въ 6—7 часовъ. Не рекомендуется также примѣненіе сильнаго тока вначалѣ электролиза, такъ какъ,

<sup>1)</sup> В. В. 12 (1879), стр. 446.

<sup>2)</sup> Никогда не слѣдуетъ забывать слитую жидкость изслѣдовать на присутствіе кадмія. Для этого въ слитую жидкость, содержащую ціанистый калий, пропускаютъ  $H_2S$ . Ббльшія количества кадмія распознаются по образованію желтаго осадка, малыя количества—по желтому окрашиванію раствора. Предварительное подкисленіе раствора соляной кислотой, какъ было указано въ предыдущемъ изданіи, совершенно излишне.

въ противномъ случаѣ, металлъ выдѣляется въ губчатой формѣ и при промываніи могутъ легко произойти потери.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ сѣрнокислаго кадмія.

Наряду съ электролитическимъ опредѣленіемъ, опредѣленіе кадмія въ видѣ сѣрнокислой соли есть наилучшее. Если кадмій соединенъ съ какой-нибудь летучей кислотой, то такое соединеніе обрабатываютъ во взвѣшенномъ фарфоровомъ тиглѣ небольшимъ избыткомъ разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ и удаляютъ избытокъ сѣрной кислоты путемъ нагрѣванія въ воздушной банѣ (фарфоровый тигель съ азбестовымъ кольцомъ, сравни стр. 22). Сначала нагрѣваютъ слегка и увеличиваютъ постепенно температуру до исчезновенія паровъ сѣрной кислоты. Външній тигель можно даже нагрѣвать на полномъ пламени горѣлки Теклу, не боясь разложенія сѣрнокислаго кадмія; но нѣтъ необходимости въ слишкомъ сильномъ нагрѣваніи. Какъ только прекращается выдѣленіе паровъ сѣрной кислоты, операція считается законченной. Сѣрнокислый кадмій представляетъ собою бѣлую, въ водѣ растворяющуюся массу; растворъ совершенно прозраченъ.

Если кадмій былъ выдѣленъ изъ раствора въ видѣ *сульфида*, то переносятъ большую часть осадка въ помѣстительный фарфоровый тигель, накрываютъ послѣдній часовымъ стекломъ и обрабатываютъ соляной кислотой (1:3) на водяной банѣ. Послѣ растворенія осадка и прекращенія выдѣленія сѣроводорода, смываютъ часовое стекло надъ тиглемъ, тигель ставятъ подъ воронку и растворяютъ оставшіяся еще на фильтрѣ остатки въ нѣсколькихъ капляхъ горячей соляной кислоты (1:3), промываютъ горячей водой, прибавляютъ разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ и дальше поступаютъ такъ, какъ выше указано.

*Результаты превосходны.*

Выдѣленіе кадмія въ видѣ *сульфида*.

Часто рекомендуемое опредѣленіе кадмія въ видѣ сѣрнистаго кадмія должно быть отвергнуто, какъ непригодное. Невозможно получать чистый сѣрнистый кадмій посредствомъ сѣроводорода изъ кислаго раствора; всегда къ осадку примѣшивается основная соль ( $Cd_2Cl_2S - Cd_2SO_4S$  и т. п.), безразлично, будетъ ли осажденіе производиться на холоду или при нагрѣваніи, при обыкновенномъ или при повышенномъ давленіи (Druckflasche), причемъ осадокъ тѣмъ больше содержитъ основной соли, чѣмъ богаче растворъ кислотой. Такимъ образомъ получается всегда слишкомъ много кадмія, иногда на 5% больше, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи! *Follenius* <sup>1)</sup> пытался сдѣлать этотъ методъ пригоднымъ тѣмъ, что онъ слабо прокаливалъ аликвотную часть высушеннаго и взвѣшеннаго осадка въ струѣ водорода. Когда сульфидъ бывалъ съ примѣсью сульфата, то ему удавалось послѣдній превращать въ

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XIII. (1874), стр. 442.

сульфидъ, такъ что получались довольно пригодные результаты. Но когда присутствовала хлористая соль, то большая часть послѣдней возгонялась и получались поэтому слишкомъ малые числа. Ни къ чему не приводитъ также желаніе опредѣлять сѣрнистый кадмій, къ которому примѣшана основная соль, путемъ прокаливанія съ сѣрой въ струѣ водорода, какъ это указано при цинкѣ и мѣди, потому что сѣрнистый кадмій настолько летучъ, что произошли бы значительныя потери.

Напротивъ, заслуживаетъ особеннаго вниманія осажденіе кадмія въ видѣ сульфида изъ крѣпкаго сѣрнокислаго раствора (на 100 к. см. раствора 2—7 к. см. концентрированной кислоты), потому что такимъ путемъ получается легко отфильтровываемый осадокъ, который, будучи растворенъ въ горячей соляной кислотѣ (1:1) и выпаренъ съ сѣрною кислотой, переходитъ безъ потери въ сульфатъ и, какъ таковой, можетъ быть взвѣшенъ.

### 3. Опредѣленіе въ видѣ окиси кадмія.

Углекислый и азотнокислый кадмій легко могутъ быть превращены въ окись путемъ сильнаго прокаливанія.

Кадмій изъ его растворовъ осаждаютъ въ видѣ карбоната, при температурѣ кипѣнія, небольшимъ избыткомъ *углекислаго кадмія*, даютъ постоять продолжительное время при температурѣ водяной бани, фильтруютъ вполне осѣвшій осадокъ, промываютъ горячей водой и сушатъ. По возможности весь высушенный осадокъ переносятъ на часовое стекло и оставляютъ послѣднее на время въ сторону. Фильтръ, на которомъ еще остаются небольшія количества осадка, промываютъ разбавленной азотной кислотой и собираютъ растворъ въ тарированномъ фарфоровомъ тиглѣ, выпариваютъ до-суха, бросаютъ въ тигель главную находящуюся на часовомъ стеклѣ массу осадка, и нагреваютъ сначала очень слабо, поставивъ *открытый* тигель высоко надъ очень маленькимъ пламенемъ горѣлки Теклу; нагреваютъ такъ продолжительное время, пока масса не окрасится равномерно въ бурый цвѣтъ. Послѣ этого постепенно повышаютъ жаръ, пока не достигнуть той температуры, которую даетъ пламя горѣлки Теклу. *При этомъ внутренній конусъ пламени не долженъ касаться дна тигля*, такъ какъ, въ противномъ случаѣ, восстанавливающіе газы, проникнувъ въ тигель, восстановятъ часть окиси въ легко улетающую металлъ<sup>1)</sup>. Полученная такимъ путемъ окись кадмія представляетъ собою бурый совершенно неплавкій порошокъ, нерастворимый въ водѣ, очень легко растворимый въ разбавленныхъ кислотахъ<sup>2)</sup>.

*Примѣчаніе.* Осажденіе кадмія посредствомъ *углекислаго натрія* недопустимо, такъ какъ осадокъ тогда всегда удерживаетъ щелочь; ее невозможно удалить промываніемъ, чего не бываетъ при осажденіи *углекислымъ калиемъ*.

<sup>1)</sup> Если фильтровать углекислый кадмій черезъ *Gooh-Neubauer'овскій* тигель и прокалывать въ электрической печи, то превращеніе углекислаго кадмія въ окись протекаетъ количественно до конца и при этомъ нечего опасаться потери.

<sup>2)</sup> Получающаяся при прокалываніи азотнокислаго кадмія окись представляетъ собою черный кристаллическій порошокъ.

## Отдѣленіе сульфосооснованій отъ металловъ предыдущихъ группъ.

Сѣроводородомъ изъ кислаго раствора осаждаются только металлы сѣроводородной группы и этимъ самымъ производится ихъ отдѣленіе. Слѣдуетъ замѣтить, что цинкъ легко осаждается съ металлами сѣроводородной группы, именно съ мѣдью; но въ присутствіи достаточнаго количества минеральной кислоты, сѣрнистый цинкъ не выпадаетъ. 100 к. см. жидкости должны содержать по меньшей мѣрѣ 5—7 к. см. конц. хлористоводородной или сѣрной кислоты.

### Примѣръ. Анализъ латуни.

Сплавъ мѣди съ цинкомъ (съ небольшими количествами олова, свинца, желѣза и никкеля).

Растворяютъ около 0.4—0.5 гр. сплава [лучше всего въ видѣ стружек<sup>1)</sup>] въ фарфоровой прикрытой часовымъ стекломъ чашкѣ, емкостью въ 200 к. см., приблизительно въ 20 к. см. азотной кислоты, уд. в. 1.2. Когда реакція ослабѣетъ, нагреваютъ на водяной банѣ до полного растворенія, выпариваютъ до-суха, смачиваютъ небольшимъ количествомъ азотной кислоты, растворяютъ приблизительно въ 50 к. см. горячей воды, перемѣшиваютъ и даютъ почти всегда присутствующей метаоловянной кислотѣ осѣсть, фильтруютъ и промываютъ горячей водой, содержащей азотную кислоту сушатъ и опредѣляютъ олово въ видѣ SnO<sub>2</sub>. Къ фильтрату прибавляютъ на холоду 3 к. см. чистой концентрированной сѣрной кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ и затѣмъ осторожно нагреваютъ на голомъ огнѣ до появленія тяжелыхъ бѣлыхъ паровъ сѣрной кислоты. Послѣ охлаждения къ остатку приливаютъ 50 к. см. воды и 15 к. см. алкоголя, перемѣшиваютъ, фильтруютъ, промываютъ и опредѣляютъ сѣрнокислый свинецъ по стр. 121. Фильтратъ отъ сѣрнокислаго свинца выпариваютъ до полного удаленія алкоголя. прибавляютъ 100 к. см. воды и пропускаютъ сѣроводородъ въ нагрѣтый до кипѣнія растворъ до охлаждения послѣдняго; отфильтровавъ сѣрнистую мѣдь, промываютъ сѣроводородной водой, 100 к. см. которой содержитъ 20 к. см.  $\frac{2}{1}$  норм сѣрной кислоты, и къ концу чистой сѣроводородной водой, сушатъ и опредѣляютъ мѣдь по стр. 128 въ видѣ Cu<sub>2</sub>S.

Фильтратъ отъ сѣрнистой мѣди выпариваютъ до небольшого объема для полного удаленія сѣроводорода, окисляютъ небольшимъ количествомъ бромной воды, кипятятъ, осаждаютъ желѣзо амміакомъ и фильтруютъ. Чтобы убѣдиться, что въ осадкѣ нѣтъ цинка, растворяютъ его въ маломъ количествѣ соляной кислоты и повторяютъ осажденіе амміакомъ. Отфильтрованный и промытый гидратъ окиси желѣза послѣ прокаливанія въ фарфоровомъ тиглѣ взвѣшивается въ видѣ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. стр. 67).

Оба фильтрата отъ гидрата окиси желѣза слабо подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой, нагреваютъ приблизительно до 50°

<sup>1)</sup> Стружки бываютъ большею частью загрязнены жиромъ, поэтому передъ взвѣшиваніемъ ихъ необходимо промыть эфиромъ.

С и опредѣляютъ цинкъ въ видѣ сѣрнистаго цинка по методу высаливанія (стр. 112). Для опредѣленія никкеля выпариваютъ фильтратъ отъ сѣрнистаго цинка до-суха, слабымъ прокаливаніемъ разрушаютъ аммонійныя соли, растворяютъ остатокъ отъ прокалыванія въ маломъ, по возможности, количествѣ азотной кислоты, выдѣляютъ изъ раствора никкель, по стр. 97, въ видѣ  $Ni(OH)_2$  и опредѣляютъ его въ видѣ окиси или металла.

## Отдѣленіе сульфосолей другъ отъ друга.

### 1. Отдѣленіе ртути отъ свинца, висмута, мѣди и кадмія.

#### Методъ Gerhard'a v. Rath'a.

*Принципъ метода.* Этотъ методъ основанъ на нерастворимости сѣрнистой ртути въ кипящей разбавленной азотной кислотѣ (уд. в. 1.2—1.3) и на растворимости въ этой кислотѣ остальныхъ сѣрнистыхъ металловъ.

*Производство отдѣленія.* Растворъ, который долженъ содержать ртуть только въ *окисной формѣ*, осаждаютъ сѣроводородомъ, фильтруютъ, осадокъ промываютъ сѣроводородной водой, затѣмъ кипятятъ продолжительное время въ фарфоровой чашкѣ съ азотной кислотой (вышеприведеннаго уд. вѣса), разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды, фильтруютъ и промываютъ водой, содержащей азотную кислоту. Полученная такимъ путемъ сѣрнистая ртуть всегда загрязнена сѣрой и, при присутствіи большого количества свинца, также содержитъ примѣсь сѣрнокислаго свинца. Поэтому ее растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ царской водки, разбавляютъ водой, отфильтровываютъ выдѣлившіеся сѣру и сѣрнокислый свинецъ и осаждаютъ ртуть по *Volhard'у* сѣрнистымъ аммоніемъ (см. стр. 117, b). Если бы при обработкѣ царской водкой немного сѣрнокислаго свинца перешло въ растворъ, то отъ прибавленія къ послѣднему сѣрнистаго аммонія и ѣдкаго кали сѣрнокислый свинецъ перейдетъ въ сѣрнистый, а ртуть останется въ растворѣ въ видѣ сульфосоли. Въ такомъ случаѣ отфильтровываютъ сѣрнистый свинецъ, промываютъ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго кали и лишь послѣ этого выдѣляютъ ртуть въ видѣ сульфида, какъ описано на стр. 117.

### 2. Отдѣленіе висмута отъ свинца и кадмія.

#### а) Методъ Löwe

*Принципъ метода.* Отдѣленіе по этому методу основано на томъ, что азотнокислый висмутъ легко превращается водой въ *нерастворимую основную соль*, между тѣмъ, какъ азотнокислый свинецъ при этомъ не претерпѣваетъ никакого измѣненія.

*Производство отдѣленія.* Азотнокислый растворъ обоихъ металловъ выпариваютъ на водяной банѣ до сиропообразной консистенціи, прибавляютъ воды, тщательно перемѣшиваютъ стеклянной палочкой и снова выпариваютъ, послѣ чего опять прибавляютъ

воды, повторяя эту операцию до тѣхъ поръ, пока прибавляемая вода уже не будетъ вызывать молочновѣдой мути: отсутствіе послѣдней служитъ признакомъ полного превращенія азотнокислаго висмута въ основную соль:  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NO}_3\text{OH}$ . Прибавивъ затѣмъ холодный растворъ азотнокислаго аммонія (1  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  : 500  $\text{H}_2\text{O}$ ), даютъ, при частомъ помѣшиваніи, продолжительное время постоять, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ раствореніи азотнокислаго свинца. Отфильтровавъ затѣмъ и вполне промывъ разбавленнымъ растворомъ азотнокислаго аммонія, осадокъ сушатъ, переносятъ, по возможности, весь во взвѣшенный фарфоровый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спирали<sup>1)</sup>, прибавляютъ золу къ главной массѣ въ тиглѣ, прокалываютъ сначала слабо, затѣмъ на полномъ пламени Бунзеновской горѣлки и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Изъ фильтрата выдѣляютъ свинецъ по стр. 121 въ видѣ сѣрнокислой соли и, какъ таковую, взвѣшиваютъ. Менѣе хорошо выдѣленіе его въ видѣ сульфида посредствомъ сѣроводорода и взвѣшивание полученнаго сульфида послѣ слабого прокалыванія въ струѣ водорода съ сѣрой въ тиглѣ Rose.

#### b) Методъ Jannasch'a.

*Принципъ метода.* Отдѣленіе по методу Jannasch'a основано на различной летучести бромистыхъ солей. Бромистый висмутъ довольно легко летучъ, бромистый свинецъ весьма трудно.

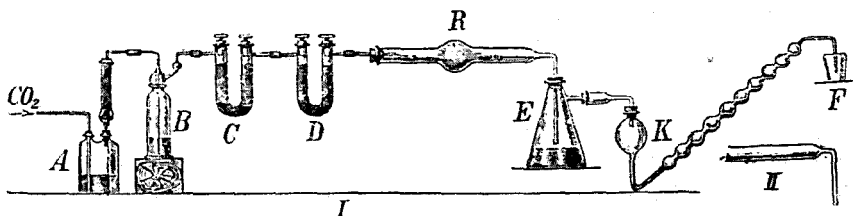


Рис. 34.

*Производство отдѣленія.* Растворъ азотнокислыхъ солей выпариваютъ до-суха, прибавляютъ 100 к. см. воды и настолько крѣпкой соляной кислоты, чтобы получился прозрачный растворъ, затѣмъ прибавляютъ нѣсколько капель дымящейся азотной кислоты и пропускаютъ сѣроводородъ<sup>2)</sup>. Осажденные сульфиды тотчасъ фильтруютъ, осадокъ высушиваютъ при  $100^\circ$  въ струѣ угольной кислоты, сколько возможно осадка переносятъ въ агатовую ступку, фильтръ сжигаютъ, золу прибавляютъ къ главной массѣ, пестикомъ растираютъ въ нѣжный порошокъ, затѣмъ безъ потери переносятъ во взвѣшенную фарфоровую лодочку, которую вставляютъ въ изображенную на рис. 34 трубку для разложенія R

<sup>1)</sup> Еще лучше поступать, какъ указано на стр. 134.

<sup>2)</sup> Въ присутствіи дымящей азотной кислоты получается при дѣйствіи  $\text{H}_2\text{S}$  осадокъ съ значительной примѣсью сѣры, который, однако, значительно легче разлагается бромомъ, чѣмъ чистые сульфиды.

пзъ тугоплавкаго стекла<sup>1)</sup>. Сначала пропускаютъ черезъ приборъ сухую струю угольной кислоты и нагрѣваютъ при этомъ слегка маленькимъ пламенемъ вещество, чтобы оно было совершенно сухимъ. Конденсирующуюся въ передней части трубки B воду перегоняютъ осторожнымъ нагрѣваніемъ въ приемникъ E.

Включивъ стклянку A съ бромомъ<sup>2)</sup>, пропускаютъ угольную кислоту; послѣдняя проводитъ бромные пары сначала черезъ вертикально поставленную хлоркальціевую трубку, выполненную кусками кальцита, затѣмъ черезъ концентрированную сѣрную кислоту, находящуюся въ B, далѣе черезъ трубку C, выполненную стеклянными бусами (послѣднія смочены нѣсколькими каплями сѣрной кислоты) и, наконецъ, черезъ трубку D съ стеклянной ватой. Вещество нагрѣваютъ небольшимъ пламенемъ, держа послѣднее все время въ движеніи, причемъ желтый бромистый висмутъ перегоняется и частью конденсируется впереди, въ узкомъ концѣ трубки, частью же попадаетъ въ приемникъ E, въ которомъ находится разбавленная азотная кислота (1 HNO<sub>3</sub> : 2 H<sub>2</sub>O). Нагрѣвая снова осторожно, находящееся въ лодочкѣ вещество, перегоняютъ, по возможности, вновь опять образующійся желтый бромистый висмутъ въ приемникъ E. Наконецъ, нагрѣваютъ вещество еще сильнѣе, пока оставшійся бромистый свинецъ не начнетъ плавиться. Если желтый возгонъ больше не появляется, то разложеніе закончено и тогда охлаждаютъ въ струѣ брома. Проходящіе черезъ 10-шариковую трубку бромные пары пропускаютъ въ алкоголь, находящійся въ стаканѣ F. По охлажденіи аппарата, удаляютъ стклянку съ бромомъ A и пропускаютъ продолжительное время угольную кислоту для вытѣсненія избытка брома. Взвѣсивъ послѣ этого лодочку съ бромистымъ свинцомъ, вычисляютъ количество свинца изъ вѣса полученнаго PbBr<sub>2</sub>. Для контроля растворяютъ бромистый свинецъ въ свѣже-приготовленной хлорной водѣ, къ раствору прибавляютъ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты, выпариваютъ до полного удаленія хлористоводородной кислоты сначала на водяной банѣ и, наконецъ, на голомъ огнѣ до появленія тяжелыхъ паровъ сѣрной кислоты. Послѣ охлажденія прибавляютъ воды и алкоголя фильтруютъ и опредѣляютъ вѣсъ сѣрнокислаго свинца по стр. 121. Для опредѣленія висмута выливаютъ въ стаканъ находящійся въ E и K азотнокислый растворъ, фильтруютъ, если нужно, отъ выдѣлившейся сѣры, выпариваютъ до небольшого объема, выдѣляютъ висмутъ посредствомъ углекислаго аммонія и опредѣляютъ его въ видѣ металла по стр. 125.

Кромѣ только что описанныхъ методовъ отдѣленія свинца отъ висмута существуетъ еще цѣлый рядъ другихъ уступающихъ

<sup>1)</sup> Трубки для разложенія R придаютъ для этого опредѣленія форму, изображенную на рис. 34, II, т. е. безъ шарика. Для анализа блеклыхъ рудъ и другихъ встречающихся въ природѣ сульфидовъ, напротивъ, шариковая трубка предпочтительнѣе.

<sup>2)</sup> Употребляемый для этого опредѣленія бромъ долженъ быть свободенъ отъ хлора. Его готовятъ слѣдующимъ образомъ. Къ 50—60 г. с. м. продажнаго брома въ хорошо закрывающейся раздѣлительной воронкѣ прибавляютъ 10%-ный растворъ бромистаго калия, сильно взбалтываютъ и отдѣляютъ бромъ въ раздѣлительной воронкѣ отъ воднаго раствора щелочи. Отдѣленный бромъ промываютъ 2—3 раза водой и получаютъ его, такимъ образомъ, совершенно свободнымъ отъ хлора.

во всѣхъ отношеніяхъ вышеуказаннымъ двумъ методамъ (ср. *Olav Steen, Zeitschr. für angewandte Chemie* 1895, стр. 530) и поэтому я не привожу подробнаго описанія ихъ.

### 3. Отдѣленіе висмута отъ мѣди.

Къ раствору прибавляютъ избытокъ углекислаго аммонія и амміака, слегка нагрѣваютъ и фильтруютъ. Осадокъ основного углекислаго висмута, содержащій почти всегда незначительныя количества мѣди, растворяютъ въ азотной кислотѣ и повторяютъ отдѣленіе углекислымъ аммоніемъ; возстановляютъ, наконецъ, полученный осадокъ основной висмутовой соли сплавленіемъ съ ціанистымъ калиемъ и опредѣляютъ въ видѣ металла по стр. 125.

Для опредѣленія мѣди соединяютъ оба фильтра, выпариваютъ, чтобы удалить углекислый аммоній, подкисляютъ сѣрною кислотой, осаждаютъ мѣдь сѣрководородомъ и опредѣляютъ по стр. 128 въ видѣ полусѣрнистой мѣди, или выдѣляютъ мѣдь изъ сѣрнокислаго раствора электролизомъ по стр. 130 и опредѣляютъ въ видѣ металла.

По *Fresenius'у* и *Haidlin'у* висмутъ можетъ быть очень хорошо отдѣленъ отъ мѣди посредствомъ ціанистаго калия. Для этой цѣли осаждаютъ кислый растворъ небольшимъ избыткомъ углекислаго натрія, затѣмъ прибавляютъ ціанистаго калия, нагрѣваютъ и фильтруютъ. Въ растворѣ находится вся мѣдь, въ остаткѣ — содержащая щелочь окись висмута. Остатокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ, осаждаютъ углекислымъ аммоніемъ и опредѣляютъ въ видѣ металла по стр. 125. Фильтратъ, содержащій мѣдь, выпариваютъ съ азотной кислотой для разрушенія ціанистыхъ соединеній и опредѣляютъ мѣдь электролитически по стр. 130.

### 4. Отдѣленіе свинца отъ мѣди посредствомъ электролиза.

Это отдѣленіе основано на томъ, что свинецъ отдѣляется количественно въ видѣ  $PbO_2$  на анодѣ слабыми токами изъ раствора, содержащаго опредѣленное количество азотной кислоты, между тѣмъ какъ мѣдь или совсѣмъ не выдѣляется или выдѣляется только частью на катодѣ. Послѣ полнаго осажденія свинца сливаютъ жидкость, содержащую мѣдь, во вторую взвѣшенную чашку, усредняютъ избытокъ кислоты амміакомъ и подвергаютъ дальнѣйшему электролизу, причемъ мѣдь выдѣляется количественно на катодѣ.

*Производство отдѣленія.* Растворъ обоихъ нитратовъ вливаютъ въ чашку *Classen'a* съ матовой внутренней поверхностью, прибавляютъ 20 к. см. азотной кислоты, удѣльнаго вѣса 1.35 — 1.38, разбавляютъ до 150 к. см. и подвергаютъ электролизу при 50—60°, токомъ въ 1—1.5 амперъ и напряженіемъ на зажимахъ въ 1.4 вольтъ. Черезъ 3—4 часа большая часть всего свинца выдѣляется на анодѣ (чашкѣ) въ видѣ плотно пристающаго бураго слоя перекисп. Промываютъ, не прерывая тока (срав. стр. 124), и обра-



батываютъ  $PbO_2$  по стр. 124. Слитый растворъ выпариваютъ приблизительно до 130 г. см., прибавляютъ амміака до тѣхъ поръ, пока вначалѣ образующійся осадокъ не растворится съ темно-синимъ окрашиваніемъ, затѣмъ 10 г. см. азотной кислоты, удѣльнаго вѣса 1.20 и подвергаютъ электролизу токомъ въ 1 амперъ, при напряженіи на зажимахъ въ 2.2—2.5 вольтъ. На этотъ разъ чашка служитъ въ качествѣ катода, а для анода употребляютъ взвѣшенный матовый круглый электродъ, чтобы, вслучаѣ могущихъ еще быть слѣдовъ свинца, послѣдніе можно было опредѣлять; свинецъ, именно, выдѣляется на этомъ матовомъ электродѣ. Промываютъ, не прерывая тока, и опредѣляютъ вѣсъ мѣди и  $PbO_2$ .

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ чрезвычайно точные результаты. При большихъ количествахъ свинца цѣлесообразно начинать электролизъ болѣе слабымъ токомъ, чѣмъ вышеуказанный (около 0.5 амперъ) и черезъ часъ повысить силу тока до 1.5 амперъ. Такимъ путемъ перекись свинца всегда выдѣляется въ видѣ плотно пристающаго слоя, между тѣмъ какъ, если начинать электролизъ сильнымъ токомъ, перекись свинца иногда осаждается неплотно пристающимъ слоемъ на анодѣ.

Въ присутствіи малыхъ количествъ мѣди и свинца электролизъ производятъ такъ, какъ указано при мѣди (стр. 130), только въ качествѣ анода примѣняютъ взвѣшенный матовый круглый электродъ, на которомъ весь свинецъ выдѣляется въ видѣ перекиси, вся же мѣдь осаждается на катодѣ.

## 5. Отдѣленіе свинца отъ мѣди и кадмія.

(Для отдѣленія отъ висмута способъ менѣе хорошъ).

Къ раствору нитратовъ или хлоридовъ прибавляютъ избытокъ сѣрной кислоты, выпариваютъ для удаленія азотной или хлористоводородной кислоты и опредѣляютъ свинецъ въ видѣ сѣрно-кислой соли по стр. 121.

## 6. Отдѣленіе мѣди отъ кадмія.

### а) Методъ А. W. Hofmann'a <sup>1)</sup>.

По Hofmann'у отдѣленіе мѣди отъ кадмія можетъ быть произведено путемъ кипяченія обоихъ сульфидовъ съ сѣрной кислотой (1:5), причемъ сѣрнистый кадмій растворяется, а сѣрнистая мѣдь остается нерастворенной. Намъ кажется, что это отдѣленіе было изслѣдовано Hofmann'омъ только въ качественномъ, а не въ количественномъ отношеніи, и тѣмъ не менѣе методъ этотъ приведенъ почти во всѣхъ учебникахъ, хотя и безъ доказательства правильности его. Опыты, производившіеся въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, показали, что этотъ методъ въ той формѣ, въ какой онъ описанъ Hofmann'омъ, не можетъ быть упо-

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und. Pharm. 115, (1860), стр. 286.

требленъ для количественнаго отдѣленія обоихъ металловъ; напротивъ, нижеслѣдующее видоизмѣненіе его даетъ прекрасные результаты.

*Производство отдѣленія.* Къ раствору *сульфатовъ* прибавляютъ столько концентрированной сѣрной кислоты, чтобы на 4 части воднаго раствора приходилась 1 часть кислоты. Растворъ нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ въ продолженіе 20 минутъ быструю струю сѣроводорода черезъ кипящій растворъ; прекративъ затѣмъ пропусканіе сѣроводорода, продолжаютъ еще кипятить  $\frac{1}{4}$  часа. Горячую жидкость тотчасъ фильтруютъ черезъ фильтръ, выполненный двуокисью углерода и промываютъ прокипяченной горячей водой до исчезновенія кислой реакціи. Полученная такимъ путемъ сѣрнистая мѣдь прекрасно отфильтровывается и промывается; но она всегда содержитъ небольшія количества сѣрнистаго кадмія, вслѣдствіе чего необходимо вторичное отдѣленіе. Поэтому осадокъ сѣрнистой мѣди смываютъ въ фарфоровую чашку, растворяютъ въ азотной кислотѣ, выпариваютъ до-суха, къ сухой массѣ прибавляютъ немного сѣрной кислоты (1 : 4) и выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ, чтобы, по возможности, удалить азотную кислоту. Затѣмъ, смывъ массу, не обращая вниманія на могущую выдѣлиться сѣру, небольшимъ, по возможности, количествомъ воды въ колбу Эрленмейера, прибавляютъ на каждые 0.3—0.5 гр. мѣди около 150—200 к. см. сѣрной кислоты (1 : 4) и повторяютъ отдѣленіе точно такъ, какъ описано выше. Полученная теперь чистая сѣрнистая мѣдь просушивается и опредѣляется въ видѣ полусѣрнистой мѣди по стр. 128, или же ее растворяютъ въ азотной кислотѣ и, выдѣливъ электролитически по стр. 130, взвѣшиваютъ.

Для опредѣленія кадмія, осаждаютъ послѣдній изъ соединенныхъ фильтратовъ отъ сѣрнистой мѣди на холоду сѣроводородомъ въ видѣ сульфида, фильтруютъ и переносятъ большую часть непромытаго осадка посредствомъ шпателя въ фарфоровую чашку, обливаютъ сѣрнистый кадмій соляной кислотой (1 : 3), накрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ на водяной банѣ до полнаго растворенія и удаленія сѣроводорода. Поставивъ затѣмъ чашку подъ воронку, растворяютъ еще оставшіяся на фильтрѣ сѣрнистый кадмій въ нѣсколькихъ капляхъ горячей соляной кислоты (1 : 3) и окончателно промываютъ фильтръ водой. Выпаривъ содержимое чашки до-суха, растворяютъ сухую массу въ маломъ количествѣ разбавленной сѣрной кислоты, смываютъ во взвѣшенный фарфоровый тигель, прибавляютъ 1 к. см. концентрированной азотной кислоты<sup>1)</sup> и еще сѣрной кислоты въ небольшомъ избыткѣ, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ, избытокъ сѣрной кислоты удаляютъ нагреваніемъ въ воздушной банѣ и опредѣляютъ въ видѣ сульфата по стр. 132.

*Oberer*, подвергшіій этотъ методъ тщательному изслѣдованію

<sup>1)</sup> Азотная кислота служитъ для окисленія волоконъ фильтра, имѣющихся въ растворѣ. Если ихъ не разрушить, то они могутъ вызвать частичное возстановленіе сѣрнокислаго кадмія.

въ лабораторіи Цюрихскаго политехникума, получилъ слѣдующіе результаты:

	Взято.	Найдено.	Разница.	Найдено (въ процентахъ теоретическ. величины).
1.	Cu = 0.3126 гр.	0.3130 гр.	+0.0004	100.12
	Cd = 0.2504 „	0.2506 „	+0.0002	100.08
2.	Cu = 0.2126 „	0.2125 „	-0.0001	99.96
	Cd = 0.2504 „	0.2501 „	-0.0003	99.88
3.	Cu = 0.3126 „	0.3134 „	+0.0008	100.25
	Cd = 0.2504 „	0.2496 „	-0.0008	99.68
4.	Cu = 0.3126 „	0.3120 „	-0.0006	99.81
	Cd = 0.6259 „	0.6252 „	-0.0007	99.88
5.	Cu = 0.3142 „	0.3147 „	+0.0005	100.16
	Cd = 0.6259 „	0.6248 „	-0.0011	99.82
6.	Cu = 0.3142 „	0.3150 „	+0.0008	100.25
	Cd = 0.6259 „	0.6240 „	-0.0019	99.69

### b) Методъ Rivot Rose.

Мѣдь осаждаютъ по стр. 130 въ видѣ роданистой мѣди. Къ фильтрату роданистой мѣди прибавляютъ бромной воды до появленія желтой окраски, кипятятъ, чтобы удалить избытокъ брома, затѣмъ, пропуская сѣроводородъ, выдѣляютъ кадмій въ видѣ сульфида, и по стр. 132 его переводятъ въ сульфатъ и взвѣшиваютъ.

Результаты хороши.

### c) Методъ Fresenius'a и Haidlen'a.

(Отдѣленіе посредствомъ ціанистаго калия).

Къ нейтральному раствору обѣихъ металлическихъ солей прибавляютъ ціанистаго калия до растворенія образующагося сначала осадка, затѣмъ прибавляютъ еще немного ціанистаго калия (приблизительно въ три раза больше того количества, которое было употреблено для осажденія и растворенія образовавшагося осадка) и осаждаютъ на холоду сѣрнистымъ аммоніемъ или сѣрнистымъ водородомъ. Кадмій осаждается въ видѣ желтаго сѣрнистаго кадмія, а мѣдь остается въ растворѣ въ видѣ мѣдисто-синеродистаго калия <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Но мѣдь только тогда остается количественно въ растворѣ, когда ціанистаго калия имѣется больше, чѣмъ необходимо для образованія комплексной соли:  $Cu_2(CN)_4 \cdot K_2$ . Если чистый мѣдисто-синеродистый калий растворить въ большомъ количествѣ воды и въ растворъ пропускать  $H_2S$ , то произойдетъ частичное разложеніе соли съ выдѣленіемъ  $Cu_2S$ , причемъ количество выдѣлившейся  $Cu_2S$  зависитъ отъ разбавленія. Послѣ прибавленія избытка ціанистаго калия полусѣрнистая мѣдь не выдѣляется. Концентрированный водный растворъ  $Cu_2(CN)_4 \cdot K_2$  не разлагается на холоду сѣроводородомъ (v. Girsowald, Inaugural-Dissertation, Zürich, 1902); далѣе Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 92.

Такъ какъ осажденный такимъ путемъ сѣрнистый кадмій очень легко проходитъ черезъ фильтръ, даже черезъ плотный фильтръ (Hartfilter), то осадокъ подвергаютъ отсолжкѣ. Къ раствору прибавляютъ много чистаго, твердаго хлористаго калия, перемѣшиваютъ и даютъ въ теченіе ночи осадку осѣсть, послѣ чего сливаютъ прозрачную жидкость черезъ твердый фильтръ Schleicher'a и Schüll'я, промываютъ осадокъ сначала декантированиемъ концентрированнымъ растворомъ хлористаго калия и, наконецъ, тѣмъ же растворомъ послѣ перенесенія осадка на фильтръ. Осадокъ не можетъ быть употребленъ непосредственно для опредѣленія кадмія, такъ какъ онъ еще содержитъ хлористый калий; промываніе осадка водой нельзя рекомендовать, потому что, послѣ удаленія хлористаго калия, онъ будетъ проходить черезъ фильтръ. Поэтому осадокъ на фильтрѣ растворяютъ въ горячей соляной кислотѣ (1 : 3), выпариваютъ до суха, растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, если нужно, для отдѣленія выдѣлившейся сѣры, прибавляютъ на каждые 100 к. см. раствора 5—7 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и осаждаютъ кадмій на холоду сѣроводородомъ въ видѣ легко отфильтровываемаго сѣрнистаго кадмія, который переводятъ и опредѣляютъ въ видѣ сѣрнокислой соли по стр. 133.

Фильтратъ выпариваютъ съ азотной кислотой до исчезновенія запаха синильной кислоты и опредѣляютъ мѣдь, лучше всего, въ видѣ полусѣрнистой мѣди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) по стр. 128.

*Примѣчаніе.* Результаты хороши, но методъ очень сложный.

#### d) Отдѣленіе мѣди отъ кадмія путемъ электролиза.

Я не приводилъ этого метода въ прежнихъ изданіяхъ, потому что недостаточно былъ съ нимъ знакомъ; онъ давалъ мнѣ то прекрасные результаты, то, по неизвѣстнымъ мнѣ тогда причинамъ, совершенно непригодныя числа. Въ особенности часто получалъ я мѣдь съ примѣсью большаго или меньшаго количества кадмія, когда отдѣленію подвергались растворы, богатые содержаніемъ кадмія. Въ настоящее время, послѣ того какъ этотъ методъ былъ основательно испытанъ въ моей лабораторіи *R. Philipp*'омъ, я его особенно горячо рекомендую.

Отдѣленіе производятъ, какъ совѣтуетъ *Neumann*, въ азотно-кисломъ растворѣ.

По *R. Philipp*'у, получаютъ всегда вѣрные результаты, если электролизу подвергать 150 к. см. раствора, содержащаго 4—5 к. см. концентрированной азотной кислоты или 10 к. см. азотной кислоты уд. вѣса 1.2, и не больше 0.2 гр. кадмія. Ванной для электролиза служитъ платиновая чашка съ дисковыми электродами. При этомъ анодъ долженъ находиться въ *высшихъ* слояхъ жидкости. При такихъ условіяхъ вся мѣдь выдѣлится несодержащей кадмія черезъ 12—14 часовъ, если примѣнять токъ въ 0.2 до 0.3 амп. и напряженіе на зажимахъ въ 1.9—2.3 вольта, и приблизительно черезъ 5 часовъ при силѣ тока въ 1—1.5 амп. и 2.5—2.6 вольта. Не прерывая тока, сливаютъ сифономъ растворъ, одновременно приливая воду, чашку споласкиваютъ алкоголемъ,

сушать и взвѣшиваютъ мѣдь. Фильтратъ, по прибавленіи достаточнаго количества сѣрной кислоты, выпариваютъ до-суха для превращенія азотнокислаго кадмія въ сульфатъ, остатокъ растворяютъ въ водѣ и выдѣляютъ кадмій либо электролитически по стр. 132 изъ раствора, содержащаго ціанистый калий, либо осаждаютъ его сѣроводородомъ въ видѣ сульфида, который затѣмъ превращаютъ по стр. 133 въ сульфатъ и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Если растворъ, подвергаемый электролизу, содержитъ въ 150 к. см. значительно больше 0·2 гр. кадмія, то во время промыванія выдѣляются на мѣди большія или меньшія количества кадмія; особенно сильно выдѣленіе послѣдняго, если анодъ глубоко погруженъ въ жидкость. Причиной этого выдѣленія кадмія къ концу электролиза является уменьшеніе концентраціи кислоты, вслѣдствіе разбавленія водой. Поэтому, если необходимо производить электролизъ въ присутствіи большихъ количествъ кадмія, что именно и бываетъ, когда имѣешь дѣло съ кадміевыми сплавами, бѣдными содержаніемъ мѣди, то поступаютъ, какъ выше описано, но промываніе производятъ вначалѣ, не водой, а 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ной азотной кислотой—достаточно для этого 200—300 к. см., а затѣмъ уже чистой водою.

*Примѣры:* R. Philipp нашель, произвела по только что описанному методу электролизъ раствора, содержащаго 0·2010 гр. мѣди и 0·2032 гр. кадмія, слѣдующія количества мѣди: 0·2013—0·2009—0·2011—0·2012—0·2013—0·2011—0·2013—0·2010—0·2010. Мѣдь была почти совершенно несодержащей кадмія; лишь въ немногихъ случаяхъ попадался слѣды кадмія, не больше  $\frac{3}{10}$  мгр.

## В. ОТДѢЛЪ СУЛЬФОКИСЛОТЪ.

### Мышьякъ, сурьма, олово.

(Селенъ, теллуръ, золото, платина, вольфрамъ, молибденъ, ванадій).

### Мышьякъ = As. Ат. вѣсъ = 75·0.

Опредѣляется въ видѣ: трехсѣрнистаго мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ , пентасѣрнистаго мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_5$ , пиროмышьяковокислаго магнезія  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

#### 1. Опредѣленіе въ видѣ трехсѣрнистаго мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Для опредѣленія мышьяка въ видѣ  $\text{As}_2\text{S}_3$  растворъ долженъ содержать мышьякъ въ *трехвалентной формѣ*, т. е. въ видѣ мышьяковистой кислоты или въ видѣ арсенита (соли этой кислоты).

Растворъ сильно подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ на холоду сѣроводородомъ, избытокъ послѣдняго удаляютъ, пропуская двуокись углерода, фильтруютъ черезъ высушенный при 105°С тигель Gooch'a, промываютъ горячей водою, сушатъ при 105° до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

## 2. Опреѣленіе въ видѣ пѣтисѣрнистаго мышьяка ( $As_2S_5$ ) по Bunsen'у. <sup>1)</sup>

Видоизмѣнено Fr. Neher'омъ. <sup>2)</sup>

Къ раствору, который долженъ содержать весь мышьякъ въ видѣ *мышьяковой кислоты*, прибавляютъ мало по малу, лучше всего *при охлажденіи льдомъ*, концентрированной соляной кислоты такъ, чтобы растворъ содержалъ на одну часть воды, *по меньшей мѣрѣ*, 2 части концентрированной соляной кислоты. Въ такой растворъ, находящійся въ помѣстительной Эрленмейеровской колбѣ, пропускаютъ, *по возможности быстро*, струю сѣроводорода до насыщенія, закрываютъ колбу и даютъ постоять два часа. Выдѣлившійся пѣтисѣрнистый мышьякъ отфильтровываютъ черезъ высушенный при  $105^\circ$  и взвѣшенный тигель Gooch'a, промываютъ вполнѣ водой, затѣмъ многократно горячимъ алкоголемъ, чтобы облегчить слѣдующую затѣмъ просушку, сушатъ при  $105^\circ C$  и взвѣшиваютъ въ видѣ  $As_2S_5$ . Промываніе осадка сѣрнистымъ углеродомъ излишне. <sup>3)</sup>

*Примѣчаніе.* При точномъ выполненіи вышеуказанныхъ условій получаютъ безупречные результаты. Стоитъ немного уклониться отъ нихъ — и въ осадкѣ легко получаютъ небольшія количества трехсѣрнистаго мышьяка, вслѣдствіе чего получается мышьяка значительно меньше дѣйствительнаго его количества. Если къ раствору мышьяка прибавить безъ предварительнаго охлажденія слишкомъ быстро соляной кислоты, то достаточное выдѣляющагося при этомъ тепла, чтобы произошло частичное расщепленіе находящагося въ растворѣ пѣтихлористаго мышьяка на трехлористый мышьякъ и хлоръ, вслѣдствіе чего при дѣйствіи сѣроводорода получится смѣсь изъ пѣти и трехсѣрнистаго мышьяка.

## 3. Опреѣленіе мышьяка въ видѣ пиromышьяковокислаго магніа по Levot'ю.

Къ раствору, который долженъ содержать весь мышьякъ въ видѣ мышьяковокислой соли, прибавляютъ на каждые 50 *к. см.* его около 10—20 *к. см.*  $\frac{1}{2}$  норм. раствора хлористаго аммонія, затѣмъ по каплямъ, при постоянномъ помѣшиваніи, 20 *к. см.* магнезіальной смѣси <sup>3)</sup> и, наконецъ, крѣпкаго амміаку въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  объема всей жидкости. Даютъ постоять 12 часовъ, фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a и промываютъ  $2\frac{1}{2}\%$ -нымъ амміакомъ, сначала декантированіемъ и затѣмъ въ тиглѣ до исчезновенія реакціи на хлоръ. Высушивъ осадокъ при  $110^\circ$ , тигель

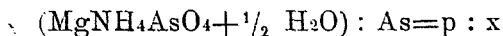
<sup>1)</sup> Ann. Ch. und Pharm. 192 (1878) стр. 305.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII (1893), стр. 45. Сравн. далѣе: Brunner und Tomicek, Monatshefte 8, стр. 607; Mc. Cay. Zeitschr. f. anal. Ch. 27 (1888), стр. 682 и J. Thiele, Ann. d. Ch. u. Pharm. 265 (1890), стр. 65.

<sup>3)</sup> Магнезіальная смѣсь готовится путемъ растворенія  
 55 гр. кристаллическаго хлористаго магніа } въ 650 *к. см.* воды.  
 70 гр. хлористаго аммонія  
 Растворъ этотъ доводятъ до 1 литра крѣпкимъ амміакомъ (уд. в. 0.96),

ставятъ въ воздушную баню (фарфоровый тигель съ азбестовымъ кольцомъ, см. стр. 22, рис. 11) такъ чтобы дно Gooch'овскаго тигля отстояло только на 2—3 мм. отъ дна внѣшняго фарфороваго тигля, покрываютъ осадокъ тонкимъ слоемъ порошка азотнокислаго аммонія<sup>1)</sup>, нагреваютъ сначала очень слабо, затѣмъ постепенно повышаютъ жаръ до свѣтлокраснаго каленія и взвѣшиваютъ по охлажденіи въ эксикаторѣ, въ видѣ  $Mg_2As_2O_7$ . Результаты превосходны. вмѣсто фарфороваго Gooch'овскаго тигля еще лучше пользоваться платиновымъ Gooch-Neubauer'овскимъ тиглемъ; прокачиваютъ въ воздушной банѣ, какъ указано выше.

*Примѣчаніе.* Такъ какъ осадокъ, образуемый магnezіальной смѣсью, состава  $Mg(NH_4)AsO_4 + 6 H_2O$ , теряетъ при  $102^\circ C$   $5\frac{1}{2}$  молекулъ воды, то было предложено осадокъ сушить при этой температурѣ и мышьякъ вычислять на основаніи уравненія:



Но при такой температурѣ невозможно достигнуть постояннаго вѣса и поэтому предлагаемый способъ опредѣленія непригоденъ. Высушивая осадокъ при  $105-110^\circ$ , получаютъ почти безводную соль и при нѣсколько болѣе высокой температурѣ начинается ея разложеніе. Поэтому вышеописанная пиромышьяковокислая соль является единственной формой соединенія пригоднаго и допустимаго для взвѣшиванія.

Растворимость мышьяковокислаго магнія по Le'vol'ю:

600 частей воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ 1 часть соли.

Въ  $2\frac{1}{2}\%$ -номъ амміакѣ эта соль почти нерастворима. По *J. Fages Virgili* (Z. f. anal. Ch. 44 (1905) стр. 504) одна часть безводной мышьяково-аммонійно-магніевой соли растворяется въ 24558 частяхъ амміачной воды. (Среднее изъ 3 анализовъ).

### Колориметрическое опредѣленіе мышьяка.

Путемъ надлежащаго примѣненія реакціи *Gutzzeit'a* (см. т. I, стр. 187) автору и *P. Commen'y* удалось выработать слѣдующій способъ колориметрическаго опредѣленія мышьяка, позволяющій количественно опредѣлять въ самое непродолжительное время небольшія количества мышьяка, какія встрѣчаются, на примѣръ, въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ, тутъ же на мѣстѣ нахождения источника.

Для этого опредѣленія необходимъ слѣдующій аппаратъ:

Въ пробирку G (рис. 35), емкостью въ 15 к. см., съ боковой трубкой, снабженной краномъ, вливаютъ 1—5 к. см., исследуемой воды, въ литрѣ которой не должно быть больше 15 мгр.  $As_2O_3$ , и кладутъ очень тонкую полоску химически чистаго цинка<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> вмѣсто прибавленія азотнокислаго аммонія, можно тигель снабдить крышкой съ отверстіемъ въ послѣдней и нагревать въ струѣ кислорода.

<sup>2)</sup> Полоску цинка готовятъ путемъ прокатки нагрѣтаго приблизительно при  $150^\circ C$  и ковваго цинка. Ср. томъ I, стр. 132.

затѣмъ вставляютъ въ нее воронкообразную трубку Т, въ которую вливаютъ концентрированную сѣрную кислоту; уровень послѣдней долженъ находиться непосредственно подъ круговымъ загибомъ капиллярной трубки; затѣмъ небольшой стеклянный цилиндръ g вѣшаютъ, какъ указано на рисункѣ. На этотъ маленький цилиндръ кладутъ тонкій слой стеклянной ваты, равномерно распредѣливъ волокна (w). На широкий загнутый край воронкообразной трубки Т, снабженной резиновымъ кольцомъ, кладутъ кружокъ бумаги, пропитанной азотносеребряной солью; способъ приготовления такой бумаги приведенъ ниже. Кружокъ бумаги плотно прижимаютъ свинцовымъ кругомъ 1).

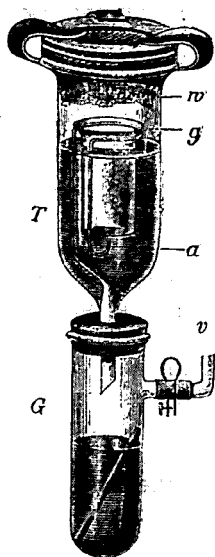


Рис. 35.

Черезъ боковую, снабженную краномъ трубку вливаютъ сразу посредствомъ воронки съ длинной трубкой (на рисункѣ изображенъ только нижній конецъ воронки, v) 10 к. см. сѣрной кислоты (15 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и 8.5 к. см. воды). Тотчасъ начинается равномерное выдѣленіе газа. Бумажка, пропитанная азотносеребряной солью, окрашивается черезъ нѣсколько минутъ въ явственно желтый цвѣтъ уже въ присутствіи лишь  $\frac{1}{100}$  mgr.  $As_2O_3$ ; черезъ 20 минутъ операція закончена. Бумажный кружокъ тотчасъ переносятъ въ эксикаторъ, гдѣ его временно сохраняютъ. Послѣ этого открываютъ кранъ, удаляютъ воронкообразную трубку Т, но не опоражниваютъ ея (она можетъ служить для цѣлаго ряда подобныхъ опредѣленій), очищаютъ пробирку и повторяютъ опытъ, применяя различные растворы мышьяка *известнаго содержанія*. Такимъ путемъ получаютъ цѣлый рядъ окрашенныхъ кружковъ съ постепенно увеличивающейся интенсивностью окраски. Кружки эти могутъ сохраняться безъ измѣненія въ темномъ мѣстѣ въ эксикаторѣ въ теченіи 1—2 дней. Путемъ сравненія окраски, которая образуется при изслѣдованіи испытуемаго раствора, съ таковыми же, получающимися отъ нормальныхъ растворовъ, легко опредѣляется количество мышьяка.

Въ качествѣ нормальнаго раствора употребляютъ такой растворъ, въ литръ котораго растворено 20 mgr. трехокси мышьяка. Для полученія шкалы пользуются слѣдующими количествами раствора:

$$0.05 \text{ к. см.} = 0.001 \text{ mgr. } As_2O_3$$

$$0.1 \text{ к. см.} = 0.002 \text{ mgr.}$$

$$0.15 \text{ к. см.} = 0.003 \text{ mgr.}$$

⋮

$$1.00 \text{ к. см.} = 0.02 \text{ mgr. } As_2O_3.$$

1) Зажимы, изображенные на рисункѣ, для укрѣпленія свинцоваго круга очень практичны, но можно также обойтись и безъ нихъ.



Результаты, получающіеся по этому методу, очень удовлетворительны. *Comment* нашелъ:

	I	II	III	
<i>Вычислено</i>	14.08	28.1	52.18	мгр. $As_2O_3$ въ 1 л.
<i>Колориметрически</i>	15.0	27.5	50	мгр. $As_2O_3$ въ 1 л.

Для опредѣленія мышьяка въ минеральной водѣ обыкновенно достаточно 100 к. см., которые въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ, по возможности, до небольшого объема и нейтрализуютъ сѣрной кислотой. Полученный такимъ образомъ растворъ осторожно смываютъ въ сосудъ для разложения (g) и затѣмъ поступаютъ, какъ выше указано.

Для получения бумажныхъ кружковъ, пропитанныхъ азотно-кислымъ серебромъ, готовятъ насыщенный на холоду растворъ хлорноватокислаго калия; послѣдній насыщаютъ азотнокислымъ серебромъ, пропитываютъ имъ фильтровальную бумагу и сушатъ въ вакуумѣ надъ хлористымъ кальціемъ въ темнотѣ. Полученные такимъ путемъ кружки погружаютъ вторично въ ванну съ азотнокислымъ серебромъ и снова сушатъ. Приготовленные такимъ образомъ кружки сохраняются въ темнотѣ неограниченно долгое время.

Безъ прибавленія хлорноватокислаго калия не удастся получить кружки чисто бѣлаго цвѣта; они окрашиваются въ сѣро-фіолетовый цвѣтъ, вслѣдствіе чего сила реакціи значительно понижается.

### Сурьма = Sb. Ат. вѣсъ = 120.2.

Опредѣляется въ видѣ: **трехсѣрной сурьмы ( $Sb_2S_3$ )**, **четырёхокси сурьмы ( $Sb_2O_4$ )** и въ видѣ металла.

#### I. Опредѣленіе въ видѣ трехсѣрной сурьмы ( $Sb_2S_3$ ).

Нижеслѣдующій методъ опредѣленія сурьмы въ видѣ *трехсѣрнаго соединенія* представляетъ собою безспорно лучший способъ опредѣленія этого элемента.

Сначала пропускаютъ въ теченіе 20 минутъ сѣроводородъ въ *холодный* слабокислый растворъ сурьмянистой или сурьмянокислой соли, *затѣмъ*, не прерывая струи водорода, медленно нагреваютъ *до кипѣнія*, продолжаютъ еще около  $\frac{1}{4}$  часа пропускать сѣроводородъ, удаляютъ пламя и даютъ осадку, сдѣлавшемуся плотнымъ, осѣсть, послѣ чего жидкость сливаютъ съ осадка черезъ высушенный при 280—300°C и взвѣшенный тигель Goosch'a, промываютъ осадокъ, декантируя 4—5 разъ 50—70 к. см. горячей разбавленной уксусной кислоты, насыщенной сѣроводородомъ, осадокъ переносятъ на фильтръ и для полного удаленія хлористоводородной кислоты продолжаютъ промывать горячей уксуснокислой промывной жидкостью. Сначала, какъ показали наблюденія *F. Henz'a*<sup>1)</sup> въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, жидкость

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1903, стр 22; далѣ Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), стр. 18.

проходить через фильтр совершенно прозрачной. Но, послѣ полного удаленія минеральной кислоты, слѣдующія порціи фильтра уже имѣютъ весьма слабый оранжевый оттѣнокъ, происходящій отъ невѣсомыхъ слѣдовъ сѣрнистой сурьмы. Съ момента появления такого оттѣнка промываніе нужно считать законченнымъ<sup>1)</sup>.

Послѣ этого осадокъ обрабатываютъ по *F. Hertz*у слѣдующимъ образомъ:

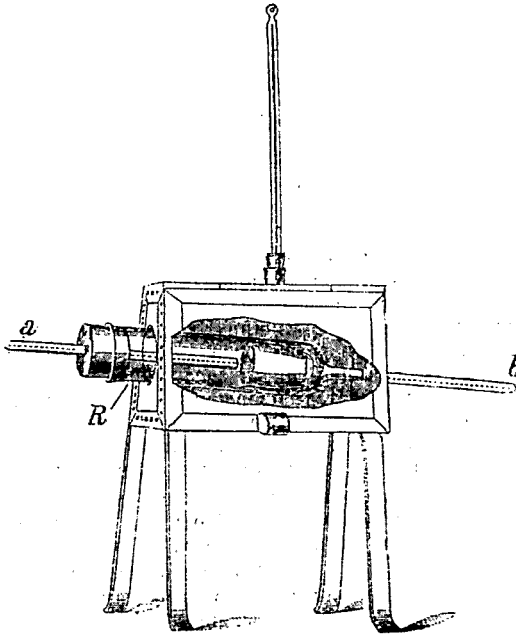


Рис. 36.

Тигель съ осадкомъ, по возможности лучше отсосаннымъ, помещаютъ въ трубу *R*, рис. 36, которая находится въ небольшомъ клинообразномъ сушильномъ шкапу, длиной въ 18 см., вы-

<sup>1)</sup> *Vortmann und Metzler* (*Z. f. analyt. Ch.* 44 [1905] стр. 526) сдѣлали весьма цѣнное наблюдение, а именно, что при осажденіи сурьмы сѣрководородомъ изъ крепкаго солянокислаго раствора при нагреваніи, сѣрнистая сурьма получается въ видѣ сѣро-чернаго, кристаллическаго, легко отфильтровываемаго осадка, который можно промывать водой, не боясь появления хотя бы малѣйшихъ слѣдовъ гидролиза. Они описываютъ слѣдующимъ образомъ осажденіе сурьмы:

«Къ раствору, содержащему сурьму, приливаютъ концентрированной соляной кислоты, а именно 24 к. см. на каждые 100 к. см. нейтральнаго раствора; затѣмъ нагреваютъ до кипѣнія и въ кипящій растворъ пропускаютъ сѣрководородъ. Сосудъ, въ которомъ производятъ осажденіе—лучше всего Эрленмейеровская колба—помѣщаютъ въ казанокъ съ кипящей водой, въ которомъ его оставляютъ до конца осажденія, причемъ кипѣніе должно поддерживаться все время непрерывно. Вначалѣ слѣдуетъ пропускать быструю струю сѣрководорода; по окончаніи осажденія замедляютъ токъ сѣрводорода. Трехсѣрнистая сурьма выпадаетъ изъ этого раствора окрашенной вначалѣ въ желтоватый цвѣтъ; съ дальнѣйшимъ осажденіемъ осадокъ все блѣже краснѣетъ; постепенно онъ становится болѣе тяжелымъ и плотнымъ, и, наконецъ, становится чернымъ. Переходъ въ кристаллическую форму значительно ускоряется при учащенномъ взбалтываніи колбы. Сначала, пока осадокъ

шиной въ 10 см. Стѣнки шкапа покрыты азбестовымъ картономъ. Трубу B закрываютъ каучуковой пробкой, снабженной газоприводящей трубкой a, и вдвигаютъ B въ сушильный шкапъ до пробки.

Для защиты пробки во время нагрѣванія, покрываютъ внутреннюю поверхность ея крышкой отъ тигля Rose, которую укрѣпляютъ, обернувъ трубку a полоской азбестовой бумаги.

Вытѣсненъ воздухъ путемъ быстрого пропуска сего сухого освобожденнаго отъ воздуха углекислаго газа <sup>1)</sup>, нагрѣваютъ въ теченіе

еще желтоватый, нѣтъ необходимости часто взбалтывать, впоследствии же, когда онъ становится краснымъ, превращеніе въ кристаллическую форму ускоряется и поэтому целесообразно часто взбалтывать колбу. Не слѣдуетъ слишкомъ сильно взбалтывать, въ противномъ случаѣ немного осадка можетъ пригнать къ стѣнкамъ колбы и ускользнуть отъ превращенія въ кристаллическую форму. Весь процессъ, считая и самое осажденіе, длится 30—35 минутъ. Въ результатъ получаютъ тяжелый, плотный кристаллическій осадокъ трехсѣрнистой сурьмы, который быстро осѣдаетъ и очень легко отфильтровывается. Разбавляютъ такимъ же объемомъ воды, какой занимаетъ жидкость въ колбѣ, причемъ слѣдуетъ воду вливать, смывая приставшій сульфидъ къ стѣнкамъ колбы. При разбавленіи почти всегда образуется желтая муть, вслѣдствіе перехода небольшого количества сульфидъ въ растворъ подъ вліяніемъ довольно значительной концентрации кислоты. Вливъ все количество воды, колбу снова ставятъ въ казанокъ съ водой, пропускаютъ сѣродородъ и нѣсколько разъ взбалтываютъ. Черезъ 2—3 минуты жидкость снова становится безцвѣтной и прозрачной. Послѣ этого даютъ охладиться и отфильтровываютъ осадокъ черезъ Gooch'овскій тигель при помощи насоса. Фильтрація происходитъ очень быстро и фильтратъ всегда получается совершенно прозрачнымъ. Промываютъ нѣсколько разъ водой для удаленія кислоты, наконецъ небольшимъ количествомъ алкоголя, послѣ чего осадокъ высушиваютъ въ сушильномъ шкапу. Опыты, произведенные въ моей лабораторіи вполне подтверждаютъ все вышесказанное.

<sup>1)</sup> Чтобы получить вѣрные результаты, безусловно необходимо примѣненіе двуокиси углерода, совершенно освобожденной отъ воздуха, потому что, въ противномъ случаѣ, сѣрнистая сурьма частью окисляется въ окись.

Свободную отъ воздуха двуокись углерода лучше всего получать изъ Kipp'овскаго аппарата, видоизмѣннаго F. Henz'омъ (Chem. Ztg. 1902, стр. 386), рис. 37.

Аппаратъ Henz'a отличается отъ обыкновенныхъ аппаратовъ только тѣмъ, что онъ снабженъ сифонной трубкой a, но въ этомъ именно и состоитъ его весьма существенное улучшеніе. Заряженіе его производить слѣдующимъ образомъ. Сначала помещаютъ въ среднюю часть аппарата чистые куски мрамора, открываютъ кранъ и вливаютъ воду черезъ шарообразную часть до тѣхъ поръ, пока вода не начнетъ выливаться черезъ трубку, снабженную краномъ, вслѣдъ затѣмъ закрываютъ кранъ. Теперь весь воздухъ вытѣсненъ изъ аппарата и остается только ввести въ него соляную кислоту. Для этого сифономъ, отводя въ среднюю часть аппарата, одновременно вливая черезъ отверстие шарообразной части соляную кислоту (1:4). Какъ только начинается выдѣленіе двуокиси углерода, закрываютъ трубку a, и аппаратъ готовъ къ употребленію. Используваную кислоту выводятъ сифономъ и одновременно закрываютъ ее носой, вливая сверху, какъ выше описано. Операция

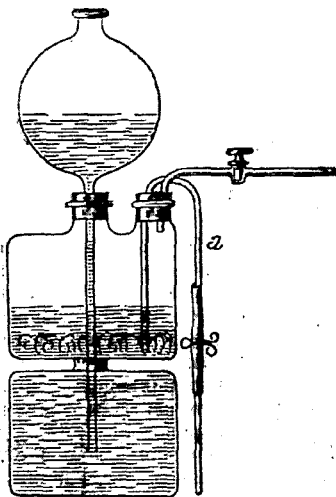


Рис. 37.

эта производится безъ разборки аппарата. Само собою понятно, что приспособленіе, введенное Henz'омъ, можетъ быть съ пользой примѣнено для водороднаго и сѣродороднаго аппаратовъ.

ние двухъ часовъ до 100—130° С. Вслѣдствіе того, что труба R вдвинута въ горячій сушильный шкапъ вплоть до пробки, вода въ ней не можетъ конденсироваться; она вполне выдѣляется въ видѣ пара у b.

Теперь осадокъ сухъ и воздухъ совершенно вытѣсненъ изъ трубы R.

Выдвинувъ затѣмъ R изъ сушильнаго шкапа приблизительно на 5 см., продолжаютъ дальнѣйшее нагрѣваніе ея въ теченіе двухъ часовъ до 280—300° С, причемъ постоянно пропускаютъ струю сухой двуокиси углерода.

Могущая быть примѣшанной сѣра улетучивается при этомъ и собирается въ верхней находящейся внѣ сушильнаго шкапа части трубы R. Кроме того, пятисѣрнистая сурьма количественно распадается на трехсѣрнистую сурьму <sup>1)</sup>, цвѣта графита и сѣру. Послѣ двухчасового нагрѣванія гасятъ пламя подѣ сушильнымъ шкапомъ и даютъ тиглю охладиться въ струѣ двуокиси углерода. Затѣмъ вытѣсняютъ сухимъ воздухомъ двуокись углерода, тигель <sup>2)</sup> открытымъ ставятъ въ вѣсовой шкапъ и взвѣшиваютъ черезъ  $\frac{1}{2}$  часа. Сѣрнистая сурьма безусловно не гигроскопична. При повторномъ нагрѣваніи въ струѣ двуокиси углерода обыкновенно не происходитъ никакого измѣненія въ вѣсѣ.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ четырехокиси (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Bunsen).

Этотъ методъ впервые былъ предложенъ *Bunsen*'омъ <sup>3)</sup>, но позже былъ имъ оставленъ, потому что онъ считалъ его неточнымъ <sup>4)</sup>. Однако, опыты, *Brunck*'а <sup>5)</sup> *Rössing*'а <sup>6)</sup> и *Henz*'а <sup>7)</sup> показали, что этотъ методъ, при правильномъ выполненіи, даетъ безусловно надежные результаты. Въ большинствѣ случаевъ дѣло сводится къ опредѣленію сурьмы въ осадкахъ трех- и пятисѣрнистой сурьмы или въ смѣси перваго или втораго соединенія съ сѣрой. По *Henz*'у поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Осажденная при

<sup>1)</sup> По *Paul*'ю (*Zeitschr. f. anal. Ch.* 31, (1892), стр. 540) превращеніе пятисѣрнистой сурьмы въ трехсѣрнистую производятъ путемъ нагрѣванія при 230° С. въ конструированномъ имъ сушильномъ шкапу (см. рис. 20 стр. 26). Указаніе его вполне правильно, но превращеніе требуетъ большей затраты времени, между тѣмъ какъ оно значительно быстрѣе совершается при 280—300° С.

На основаніи опытовъ, произведенныхъ *F. Henz*'омъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, я не могу рекомендовать примѣненія сушильнаго шкапа *Paul*'я для превращенія пятисѣрнистой сурьмы въ трехсѣрнистую, потому что полное изолированіе воздуха представляетъ большія затрудненія. Въ двухъ аппаратахъ, приготовленныхъ по моему указанію, *Henz*'у не удалось получить постоянныя числа, такъ какъ пятисѣрнистая сурьма, несмотря на быстрое пропусканіе двуокиси углерода, постепенно превращалась въ бѣлую окись.

<sup>2)</sup> Чтобы избѣгнуть загрязненія тигля при выниманіи его изъ трубы R сѣрой, сконденсировавшейся у выхода изъ трубы, вдвигаютъ между стѣнками трубы и тиглемъ твердую песчую бумагу, свернутую въ трубку, и вмѣстѣ съ послѣдней вытаскиваютъ тигель.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Ch. u. Pharm.* (1858) 106, стр. 3.

<sup>4)</sup> *Ann. d. Ch. u. Pharm.* (1878) 192, стр. 316.

<sup>5)</sup> *Zeitschr. für anal. Ch.* (1895) XXXIV, стр. 171.

<sup>6)</sup> *Zeitschr. für anal. Ch.* (1902) XLI, стр. 9.

<sup>7)</sup> *Loc. cit.*

нагрѣваніи сѣрнистая сурьма отфильтровывается и затѣмъ, чтобы удалить могущую быть примѣшанной сѣру, промывается алкоголемъ, потомъ смѣсью сѣрнистаго углерода и алкоголя, сѣрнистымъ углеродомъ, алкоголемъ и, наконецъ, эфиромъ<sup>1)</sup>, послѣ чего сушится. Главную массу осадка, легко отстающую отъ фильтра, временно переносятъ на часовое стекло. Чтобы извлечь остатокъ сульфида, приставшій къ фильтру, послѣдній кипятятъ, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, въ небольшой фарфоровой чашечкѣ съ небольшимъ количествомъ свѣжеприготовленнаго сѣрнистаго аммоніа. Растворъ выливаютъ черезъ небольшой фильтръ во взвѣшенный фарфоровый тигель, емкостью въ 30 к. см. Оставшійся на чашкѣ фильтръ до тѣхъ поръ экстрагируютъ небольшими количествами сѣрнистаго аммоніа, пока высыхающая надъ бумагой стѣнки чашки уже больше не будутъ окрашиваться въ буро-красный цвѣтъ, что служить вѣрнымъ признакомъ закончившагося экстрагирования. Собранныя въ фарфоровомъ тиглѣ сѣрнисто аммоніевыя вытяжки выпариваютъ до-суха, въ тигель вносятъ главное количество осадка и осторожно окисляютъ на водяной банѣ, прикрывъ часовымъ стекломъ, сначала разбавленной, затѣмъ концентрированной и, наконецъ, дымящей азотной кислотой. Окисленіе дымящей кислотой продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока вся сѣра не перейдетъ въ сѣрную кислоту. Затѣмъ выпариваютъ на водяной банѣ до-суха и, наконецъ, удаляютъ большую часть сѣрной кислоты нагрѣваніемъ въ тигельной воздушной ваннѣ, рис. 11. стр. 22. Послѣдніе слѣды сѣрной кислоты удаляютъ путемъ нагрѣванія въ закрытомъ тиглѣ осадка, прибавляя къ послѣднему нѣсколько разъ по нѣсколько кристалловъ азотнокислаго аммоніа; нагрѣваніе производятъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе большихъ количествъ красныхъ паровъ. Чтобы быть увѣреннымъ въ удаленіи могущихъ быть слѣдовъ органическаго вещества, прибавляютъ, какъ это впервые рекомендовалъ Bunsen, немного пасты окиси ртути, выпариваютъ совершенно на водяной банѣ, *открытый* тигель ставятъ въ отверстіе наклонно укрѣпленной азбестовой тарелки и медленно нагрѣваютъ подъ хорошей тягой на голомъ огнѣ и затѣмъ надъ полнымъ пламенемъ горѣлки Теклу. При этомъ необходимо строго слѣдить за тѣмъ, чтобы въ тигель не попадали восстанавлиющіе газы пламени, такъ какъ тогда можетъ тотчасъ произойти восстановленіе въ летучую трехокись, результатомъ чего являются весьма значительныя потери. Къ концу нагрѣваютъ тигель нѣсколько минутъ на пламени сильной паяльной горѣлки, чтобы удалить послѣдніе слѣды окислителя. При нагрѣваніи четырехокись сурьмы желтаго цвѣта, послѣ охлажденія же она имѣетъ почти чисто бѣлый цвѣтъ. По охлажденіи въ эксикаторѣ тиглю съ четырехокисью сурьмы даютъ постоять въ вѣсовомъ шкапу 20 минутъ, послѣ чего взвѣшиваютъ. Четырехокись не гигроскопична, какъ утверждаетъ *Finkener*<sup>2)</sup>. Но большой фарфоровый тигель (пустой) увеличивается

<sup>1)</sup> *Thiele*, Ann. d. Ch. u. Pharm. 263, (1891) стр. 372.

<sup>2)</sup> Сообщенія изъ королевскихъ техническихъ опытныхъ станцій. Berlin, 7 (1889), 80. Ref: *Classen*, Ausgew. Methoden 1, стр. 144.

въ вѣсѣ послѣ прокаливанія и охлажденія въ эксикаторѣ часто на 2—3 *mgr.* во время стоянія въ вѣсовомъ шкапу. Правильные результаты получаются поэтому лишь тогда, когда тигель съ четырехокисью и безъ нея оставляютъ стоять въ вѣсовомъ шкапу до тѣхъ поръ, пока уже нельзя замѣтить никакого измѣненія въ вѣсѣ.

*Г. Ненз* нашелъ при примѣненіи 0.1855 *гр.* сурьмы (въ видѣ сульфосурьманистокислата натрія) при двухъ опытахъ: 0.1854 и 0.1852 *гр.*

При первомъ опытѣ остатокъ, полученный отъ окисленія сѣрнистой сурьмы азотной кислотой, прокаливался безъ предварительнаго нагрѣванія съ азотнокислымъ аммоніемъ непосредственно съ окисью ртути, причѣмъ два часа надъ горѣлкой Теклу и 1½ часа на паяльномъ столѣ. При второмъ опытѣ, при которомъ производилось нагрѣваніе съ азотнокислымъ аммоніемъ, постоянно въ вѣсѣ достигалось уже послѣ прокаливанія въ течение 1½ часовъ на пламени горѣлки Теклу и 15 минутъ на паяльномъ пламени.

Отсюда ясно, какое преимущество представляетъ собою нагрѣваніе съ азотнокислымъ аммоніемъ. Продолжительность прокаливанія значительно сокращается.

### 3. Опредѣленіе сурьмы въ видѣ металла.

Сурьма можетъ быть выдѣлена изъ кислаго раствора электрическимъ токомъ; но металлъ не плотно пристаеетъ къ аноду и такимъ образомъ этотъ методъ непригоденъ для аналитическихъ цѣлей. Напротивъ, нижеслѣдующій методъ, описанный сначала *Parrodi* и *Mascazzini*<sup>1)</sup>, затѣмъ *Луковымъ*<sup>2)</sup>, позже улучшенный *Classen*'омъ и *Reiss*'омъ<sup>3)</sup>, оказался очень пригоднымъ для опредѣленія сурьмы; но опыты, производившіеся въ лабораторіи Дюрихскаго Политехникума, показали, что онъ не такъ точенъ, какъ оба предшествовавшихъ метода, и особенно менѣе точенъ метода опредѣленія сурьмы въ видѣ трехсѣрнистой сурьмы.

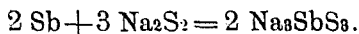
Если подвергнуть электролизу растворъ сулфо-сурьманистокислата натрія или аммонія токами въ 0.05—0.1 амперъ, примѣняя круглый анодъ, а катодъ въ видѣ чашки съ поверхностью въ 1 кв. дециметръ при напряженіи въ 1 вольтъ, то сурьма выдѣлится въ видѣ сѣро-стального плотно пристающаго къ катоду металлическаго слоя, который безъ измѣненія въ вѣсѣ можетъ быть высушенъ и взвѣшенъ. Главное условіе для удачи опредѣленія это—*отсутствіе полисульфидовъ*. Въ присутствіи послѣднихъ соединений сурьма не вполне выдѣляется, а иногда и совсѣмъ не выдѣляется, или же выдѣлившаяся сурьма снова переходитъ въ растворъ при продолжительномъ электролизѣ, такъ какъ сурьма постоянно окисляется въ сульфосурьманистокислый натрій поли-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. 18 (1879), стр. 587.

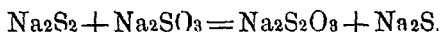
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. 19 (1880), стр. 13.

<sup>3)</sup> В. В. 14 (1881), стр. 1629, далѣе В. В. 17 (1884), стр. 2474.

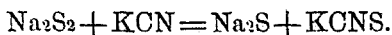
сульфидомъ, постоянно образующимся во время электролиза на анодѣ<sup>1)</sup>.



Такимъ образомъ необходимо воспрепятствовать образованію полисульфида во время электролиза. *Lecrenier*<sup>2)</sup> достигаетъ этого очень удачно путемъ прибавленія сѣрнистокислаго натрія, отчего полисульфидъ превращается въ сѣрноватистокислую соль:



*Ost* и *Klaproth*<sup>3)</sup> примѣняютъ при электролизѣ діафрагму, благодаря которой полисульфидъ изолируется отъ катода. Но наиболѣе дѣйствительно производство опыта по *F. Henz*'у<sup>4)</sup> и *Hollard*'у, примѣняющимъ ціанистый калий, который превращаетъ многосѣрнистое соединеніе въ роданистую соль:



*Производство опыта.* Полученную путемъ осажденія сѣрводородомъ сѣрнистую сурьму растворяютъ, по возможности, въ маломъ количествѣ сѣрнистаго натрія<sup>5)</sup>, затѣмъ прибавляютъ избытокъ въ 20—30 к. см. раствора сѣрнистаго натрія и 2 гр. ціанистаго калия, разбавляютъ приблизительно до 150 к. см. и подвергаютъ электролизу на холоду токомъ въ 0.05—0.1 ампера при напряженіи въ 1 вольтъ. Пустьивъ электролизъ въ ходъ съ вечера, операцію заканчиваютъ къ утру, если только въ растворѣ находится не больше 0.15 гр. сурьмы. Но, чтобы убѣдиться въ полнотѣ осажденія сурьмы, жидкость сливаютъ въ другую чашку и под-

<sup>1)</sup> *Ost und Klaproth*, Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), стр. 828.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 13 (1889), стр. 1219.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), стр. 828.

<sup>4)</sup> Inaugur. Dissert. Zürich (1903), стр. 35 и Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), стр. 31. Далѣе *Hollard*, Bull. Soc. Chim. Paris 29 (1903), стр. 266.

<sup>5)</sup> Для приготовленія раствора сѣрнистаго натрія поступаютъ слѣдующимъ образомъ: Изъ очищеннаго алкогелемъ ѣдкаго натра готовятъ растворъ ѣдкой щелочи уд. вѣса 1.35, эту щелочь вливаютъ въ колбу съ длинной шейкой такъ, чтобы уровень раствора достигалъ нижней части шейки и пропускаютъ быстро, по возможности, безъ доступа воздуха (пробка съ двумя отверстіями), сѣрводородъ до тѣхъ поръ, пока не будетъ больше замѣтно увеличенія объема (1000 к. см. этого раствора, по насыщеніи, занимаютъ 1218 к. см., отношеніе между объемомъ шейки колбы и объемомъ остальной части колбы должно составлять 218:1000) что легко узнается по уровню жидкости въ шейкѣ колбы. Отфильтрованъ свѣтло-желтую, а иногда окрашенную въ красный цвѣтъ жидкость, въ которой суспендированы сульфиды (желѣза, никкеля, серебра), а также часть, вѣроятно, находится въ растворенномъ состояніи въ видѣ сульфосолей, быстро выцариваютъ фильтратъ въ платиновой или тонкостѣнной фарфоровой чашкѣ до начала образованія кристаллической пленки, горячій растворъ быстро выливаютъ въ предварительно нагрѣтую, емкостью около 30 к. см., стеклянки со стеклянной пробкой и заливаютъ ихъ парафиномъ. При охлажденіи раствора выдѣляются большіе квадратной системы кристаллы  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Такимъ образомъ герметически закрытый растворъ сохраняется неограниченно долгое время. Интересно, что маточный растворъ содержитъ преимущественно сульфидратъ натрія ( $\text{NaSH}$ ). При кипяченіи раствора выдѣляется очень мало сѣрводорода (*F. Henz*). *F. Wegelin* нашелъ, что послѣ кипяченія въ струѣ водорода въ теченіе многихъ часовъ насыщеннаго сѣрводородомъ раствора ѣдкаго натра въ жидкости находится 69%  $\text{NaSH}$  и 31%  $\text{Na}_2\text{S}$ .

вергають электролизу въ продолженіе еще 1 часа. Если бы при этомъ выдѣлились слѣды сурьмы, то чашку, промывъ водой и абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ приблизительно при  $80^{\circ}$  и взвѣшиваютъ.

*F. Непз*, подвергшій этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума подробному изслѣдованію, получалъ *всегда слишкомъ много сурьмы, а именно, больше, чѣмъ требуется по теоріи приблизительно на 1.5—2%*. Но когда растворяли электролитически выдѣлившуюся сурьму и, выдѣливъ послѣднюю въ видѣ трехсѣрнистой сурьмы, взвѣшивали, то всегда получалось теоретическое количество сурьмы, а это показываетъ, что электролитически выдѣлившійся осадокъ содержалъ всю сурьму. Если же осажденную электролизомъ сурьму растворить въ многосѣрнистой щелочи, какъ это дѣлалъ *A. Fischer*<sup>1)</sup> и растворъ подвергнуть снова электролизу, прибавивъ ціанистаго калия, то хотя получается то же самое количество сурьмы, которое было выдѣлено первоначально путемъ электролиза, но осадокъ не чистъ.

Ошибки эти отячтаются такимъ постоянствомъ, что мы не далеки будемъ отъ истины, если изъ вѣса электролитически осажденной сурьмы вычтемъ 1.6%.

Чѣмъ обусловливается полученіе слишкомъ большихъ чиселъ для сурьмы—еще не выяснено

*Примѣчаніе.* Если вести электролизъ при нагрѣваніи ( $70—80^{\circ}$  C), применяя токи въ 1—1.5 амперъ и при напряженіи на зажимахъ въ 2.5—3.2 вольтъ, то электролизъ заканчивается значительно быстрее (0.35 гр. сурьмы могутъ быть осаждены въ 1½ часа).

*Очистки электродовъ.* Для удаленія сурьмы съ электродовъ, послѣдніе нагрѣваютъ, по *Ost'yu*,<sup>2)</sup> со смѣсью равныхъ частей концентрированной азотной кислоты и насыщеннаго воднаго раствора винной кислоты. Такой растворъ сохраняется долго.

## Олово = Sn. Ат. вѣсъ = 119.0.

Опредѣляется въ видѣ: двуокиси олова ( $\text{SnO}_2$ ), и металла (Sn).

### 1. Определеніе въ видѣ двуокиси олова ( $\text{SnO}_2$ ).

Необходимо здѣсь различать два случая:

а) Олово находится въ видѣ металла (сплава).

б) Олово находится въ растворѣ.

а) Олово находится въ видѣ сплава.

Если анализу подлежитъ оловянный сплавъ, свободный отъ сурьмы, то поступаютъ по одному изъ нижеслѣдующихъ методовъ.

#### Методъ 1.

Около 0.5 гр. сплава въ видѣ стружекъ обливаютъ по *Busse*<sup>3)</sup> въ стаканѣ 6 к. с.м. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1.5, затѣмъ

<sup>1)</sup> В. В. 36 (1903), стр. 2348.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, стр. 827.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1878) 17, стр. 53.



медленно приливаютъ 3 к. см. воды и быстро накрываютъ стаканъ часовымъ стекломъ. По мѣрѣ смѣшенія воды съ кислотой, *наступаютъ реакціи*. Когда прекращается выдѣленіе окиси азота (бурые пары на воздухѣ), нагреваютъ до кипѣнія, разбавляютъ 50 к. см. кипящей воды, даютъ осадку вполне осѣсть, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, сушатъ и, сжегши фильтръ, смочивъ золу азотной кислотой и высушивъ ее на водяной банѣ, прокаливаютъ осадокъ въ фарфоровомъ тиглѣ сначала слегка, затѣмъ сильно на горѣлкѣ Теклу или паяльникѣ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{SnO}_2$ .

Полученная такимъ образомъ двуокись олова никогда не бываетъ чиста; она содержитъ постоянно меньшія или большія количества постороннихъ окисей и поэтому ее необходимо слѣдующимъ образомъ очистить. Послѣ взвѣшивания растираютъ въ тонкій порошокъ въ агатовой ступкѣ аликвотную часть смѣси окисловъ и, взвѣсивъ ее послѣ прокаливанія въ фарфоровомъ тиглѣ, смѣшиваютъ съ 6 частями смѣси, состоящей изъ равныхъ частей безводной соды и чистой сѣры, и нагреваютъ въ закрытомъ тиглѣ надъ маленькимъ пламенемъ до полного удаленія избытка сѣры. Послѣднее узнается легко по отсутствію запаха  $\text{SO}_2$  и по исчезновенію между крышкой и тиглемъ сплнхъ язычковъ пламени горячей сѣры. Послѣ охлажденія сплавъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ горячей воды, причемъ переходитъ въ растворъ <sup>1)</sup> олово въ видѣ сульфо-оловянноокислаго натрія (сравни томъ I, стр. 208), а также значительныя количества *меди* и *железа*. Поэтому къ темно-бурому раствору прибавляютъ растворъ сѣрнистоокислаго натрія <sup>2)</sup> и слегка нагреваютъ, пока окраска не перейдетъ въ очень блѣдно-желтый цвѣтъ, затѣмъ фильтруютъ для отдѣленія количественно выпавшихъ сульфидовъ и промываютъ сначала водой съ примѣсью небольшого количества сѣрнистаго натрія и, наконецъ, окончательно сѣроводородной водой. Обыкновенно количество оставшихся нерастворенными сульфидовъ бываетъ настолько мало, что ихъ можно, безъ замѣтной ошибки, послѣ просушки превратить прокаливаніемъ при доступѣ воздуха въ окиси и, какъ таковыя, взвѣсить. Если полученный вѣсъ послѣднихъ вычестъ изъ вѣса нечистой двуокиси олова, то получается вѣсъ чистой двуокиси олова. Но въ томъ случаѣ, когда количество металлическихъ примѣсей значительно, то необходимо ихъ отдѣлить по методамъ, указаннымъ при сульфооснованіяхъ и, на основаніи опредѣленія каждаго изъ нихъ въ отдѣльности, опредѣлить сумму всѣхъ примѣшанныхъ къ  $\text{SnO}_2$  окисловъ. Въмѣсто опредѣленія находящихся въ двуокиси олова окисей, можно фильтратъ отъ нерастворимыхъ сульфидовъ подкислить уксусной кислотой и выдѣлить олово въ видѣ желтаго сѣрнистаго олова, кото-

<sup>1)</sup> Часто бываетъ недостаточно однократнаго сплавленія, чтобы всю двуокись олова превратить въ растворимую сульфосоли, что узнается по нерастворимому въ водѣ остатку, вмѣстѣму видѣ *песка*. Въ этомъ случаѣ остатокъ послѣ фильтрованія, промывки и сжженія еще разъ сплавляютъ съ содой и сѣрой и т. д., пока все олово не перейдетъ въ растворъ.

<sup>2)</sup> При нагреванія съ сѣрнистоокислымъ натріемъ раствора, содержащаго многосѣрное соединеніе, послѣднее возстановляется въ односѣрное соединеніе, въ которомъ сѣрнистыя желѣзо и мѣдь нерастворимы.

рое, послѣ того какъ оно отсѣдетъ, отфильтровываютъ и переводятъ, по стр. 143, осторожнымъ прокаливаніемъ въ двуокись олова и затѣмъ взвѣшиваютъ.

## Методъ II.

Сплавъ разлагаютъ азотной кислотой, отфильтровываютъ и промываютъ нечистую метаоловянную кислоту, какъ при I методѣ. Вместо того чтобы ее сушить и прокалывать, ее смываютъ въ фарфоровую чашку, выпариваютъ на водяной банѣ почти до суха, прибавляютъ 1 к. см. раствора чистаго ѣдкаго натра и 10—15 к. см. концентрированного раствора сѣрнистаго натрія (см. подстрочное прим. на стр. 154), прикрываютъ чашку часовымъ стекломъ и нагреваютъ около  $\frac{3}{4}$  часа на водяной банѣ, причемъ все олово переходитъ въ растворъ въ видѣ сульфоловяннокислаго натрія, а примѣшанные металлы остаются нерастворенными въ видѣ сульфидовъ, и могутъ быть отдѣлены отъ оловяннаго раствора фильтраціей.

На фильтрѣ, черезъ который отфильтровывалась нечистая метаоловянная кислота, остаются еще незначительныя количества осадка. Поэтому фильтръ переносятъ въ другую чашку, обливаютъ 1 к. см. раствора сѣрнистаго натрія и нагреваютъ на водяной банѣ.

Все олово растворяется послѣ приблизительно  $\frac{1}{2}$ -часового нагреванія. Растворъ фильтруютъ черезъ маленький фильтръ и промываютъ послѣдній возможно малымъ количествомъ горячей воды. Затѣмъ сушатъ оба фильтра, сжигаютъ ихъ въ платиновой спирали, золу обрабатываютъ концентрированной соляной кислотой, полученный растворъ соединяютъ съ фильтратомъ отъ нечистой метаоловянной кислоты и изслѣдуютъ дальше по методамъ, приведеннымъ въ отдѣлѣ о сульфосооснованіяхъ и т. д.

Для опредѣленія олова соединяютъ оба раствора сульфоловяннокислаго натрія, подкисляютъ уксуной кислотой, выдѣлившееся олово растворяютъ по стр. 159 въ кислотѣ щавелевокисломъ аммоніи и выдѣляютъ олово электролизомъ.

### б) Олово находится въ растворѣ.

#### а) Растворъ содержитъ только олово.

Если растворъ содержитъ только олово, и притомъ въ видѣ соли окиси олова (хлоридъ или бромидъ), то къ нему прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа и затѣмъ растворъ амміака до перехода краснаго цвѣта раствора въ желтый. Къ нейтрализованному такимъ образомъ раствору прибавляютъ еще азотнокислаго аммонія (полученнаго путемъ нейтрализованія 20 к. см. концентрированного амміака азотной кислотой), разбавляютъ приблизительно до 300 к. см., нагреваютъ до кипѣнія, фильтруютъ вполне осѣвшій осадокъ, промываютъ горячей водой, содержащей азотнокислый аммоній,<sup>1)</sup> сушатъ, прокалываютъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ въ видѣ SnO<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> Азотнокислый аммоній предохраняетъ отъ образованія растворимой аморфной, оловянной кислоты; онъ дѣйствуетъ, слѣдовательно, отсоливающимъ образомъ, см. т. I, стр. 173.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ осажденія олова не примѣнимъ, когда въ растворѣ имѣются *нелетучія органическія кислоты*. Въ такомъ случаѣ олово необходимо осадить сѣроводородомъ въ видѣ сульфида (см. ниже при  $\beta$ ). Если олово находится въ растворѣ не въ видѣ *соли окиси*, а въ видѣ *соли закиси олова*, то къ раствору прибавляютъ бромной воды до остающейся желтой окраски, нейтрализуютъ амміакомъ и поступаютъ дальше, какъ выше указано.

Далѣе, олово можетъ быть также осаждено, по *J. Löwenthal*'ю <sup>1)</sup> изъ слабо-кислаго раствора хлорнаго или бромнаго олова въ присутствіи азотнокислаго аммонія. Къ раствору прибавляютъ метилоранжъ и затѣмъ амміакъ до желтаго окрашиванія <sup>2)</sup>; приливаютъ по каплямъ разбавленной азотной кислоты до тѣхъ поръ, пока желтое окрашиваніе раствора снова не перейдетъ въ красное, прибавляютъ еще азотнокислаго аммонія (20 к. см. концентрированного амміака, точно нейтрализованныхъ азотной кислотой), разбавляютъ приблизительно до 300 к. см., нагреваютъ продолжительное время до кипѣнія, фильтруютъ и промываютъ горячей водой, содержащей азотнокислый аммоній, сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{SnO}_2$ . Этотъ методъ примѣняется тогда, когда растворъ содержитъ небольшія количества щелочно-земельныхъ металловъ; послѣдніе остаются въ растворѣ. Въмѣсто азотнокислаго аммонія былъ предложенъ, какъ средство для отсолки, сѣрнокислый натрій. Выдѣленіе окиси олова происходитъ при этомъ количественно, но въ осадкѣ всегда остаются небольшія количества сѣрнокислаго натрія, вслѣдствіе чего получается олова больше его дѣйствительнаго количества.

**$\beta$ ) Въ растворѣ, кромѣ олова, находятся металлы предыдущихъ группъ или также органическія вещества.**

Въ этомъ случаѣ сѣроводородъ пропускаютъ въ сильно разбавленный растворъ до насыщенія, безразлично, будетъ-ли олово находиться въ видѣ *соли закиси* или *окиси*, и даютъ до тѣхъ поръ постоять, пока почти не исчезнетъ сѣроводородный запахъ, послѣ чего фильтруютъ. Для промыванія употребляютъ растворъ азотнокислаго или уксуснокислаго аммонія, сушатъ, по возможности весь осадокъ переносятъ въ фарфоровый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спирали и присоединяютъ золу къ главному количеству сѣрнистаго олова. Сначала нагреваютъ слегка въ закрытомъ тиглѣ, чтобы избѣжать потери вслѣдствіе растрескиванія, затѣмъ въ открытомъ тиглѣ до исчезновенія запаха сѣрнистаго ангидрида, послѣ чего повышаютъ жаръ, пока, наконецъ, не будетъ достигнута температура хорошей горѣлки Теклу, или же прокалываютъ на паяльникѣ. Такъ какъ двуокись олова упорно удерживаетъ сѣрную кислоту, то, охладивъ нѣсколько, прибавляютъ кристаллы углекислаго аммонія, величиной съ горошину, накрываютъ тигель, снова нагреваютъ и взвѣшиваютъ по охлажденіи въ видѣ  $\text{SnO}_2$ . Само собою разумѣется, что нагреваніе съ угле-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. 56 (1852) стр. 366

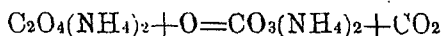
<sup>2)</sup> Избытокъ кислоты не долженъ быть удаляемъ выпариваніемъ, такъ какъ при этомъ хлорное олово можетъ замѣтно улетучиться.

кислымъ аммоніемъ и взвѣшиваніе повторяютъ [до полученія постояннаго вѣса.

*Примѣчаніе:* *F. Henz*<sup>1)</sup> получалъ всегда по этому методу нѣсколько больше олова, чѣмъ сколько его было въ дѣйствительности. Слизистое сѣрнистое олово упорно удерживаетъ соли, такъ что удаленіе послѣднихъ промываніемъ необычайно трудно. Поэтому я рекомендую сѣрнистое олово растворять въ соляной кислотѣ и, по удаленіи сѣрводорода кипяченіемъ въ колбѣ съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ, опредѣлять олово, выдѣливъ по методу  $\alpha$  въ видѣ гидрата окиси олова.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ металла.

Олово великолѣпно можетъ быть выдѣлено по *Classen*'у<sup>2)</sup> путемъ электролиза изъ раствора двойной соли щавелевокислаго аммонія и олова. Необходимо только позаботиться о томъ, чтобы всегда была въ растворѣ свободная щавелевая кислота. При электролизѣ щавелевокислый аммоній окисляется кислородомъ, выдѣляющимся на анодѣ въ углекислый аммоній и двуокись углерода:



что узнается по появляющемуся амміачному запаху. Съ этого момента прекращается выдѣленіе олова, даже больше того: уже выдѣлившееся олово снова постепенно переходитъ въ растворъ. Поэтому необходимо, чтобы ванна не становилась щелочной; это достигается лучше всего по *Henz*'у путемъ прибавленія небольшого количества разбавленной сѣрной кислоты, которая разлагаетъ образующійся углекислый аммоній и выдѣляетъ изъ щавелевокислаго аммонія свободную щавелевую кислоту. Небольшой избытокъ сѣрной кислоты не вредитъ.

Этотъ прекрасный методъ мало примѣнялся до сихъ поръ въ аналитической химіи, потому что задача большею частью сводится къ выдѣленію олова изъ раствора аммоніевой или натріевой сульфосоли и до сихъ поръ не знали метода превращенія олова въ этой формѣ въ двойную щавелевокислую соль аммонія и олова. Поэтому предпочитали осаждать олово непосредственно изъ раствора сульфоловяннокислаго аммонія путемъ электролиза. Но съ того времени, когда *F. Henz*'у<sup>3)</sup> удалось превратить олово, находящееся въ формѣ сульфоловяннокислаго олова, количественно въ двойную щавелевоаммоніевую соль, я теперь совѣтую всегда этотъ элементъ выдѣлять изъ раствора указанной двойной соли. Этому методу нужно отдать преимущество предъ методомъ, по которому олово опредѣляется путемъ электролиза сульфоловяннокислаго аммонія.

По послѣднему методу олово выдѣляется очень часто въ губчатомъ видѣ, отчего промываніе и сушеніе его очень затруд-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 39.

<sup>2)</sup> Quant. Anal. durch. Elektrolyse. 3 Aufl. стр. 104 und ausgewählte Methoden I, стр. 169.

<sup>3)</sup> Loc. cit.

нительны <sup>1)</sup> и, что еще хуже, платиновые электроды при этомъ сильно страдают <sup>2)</sup>. По щавелевокислосому же методу олово выдѣляется всегда въ видѣ серебристобѣлаго плотно пристающаго къ катоду металлическаго слоя.

*Производство отредьленія.* Задача анализа большею частью сводится къ выдѣленію олова изъ раствора сульфоловяннокислой щелочи (см. стр. 141). По *Ф. Непз'у* поступаютъ при этомъ слѣдующимъ образомъ. Подкисляютъ концентрированный растворъ сульфоловяннокислой щелочи разбавленной уксусной кислотой, причемъ выпадаетъ желто-бурое или свѣтло-желтое сѣрнистое олово. Тотчасъ по осажденіи прибавляютъ къ кашпцеобразному осадку горячій растворъ кислаго щавелевокислаго аммонія, а именно, на каждый 0·1 *гр.* олова 3·2 *гр.* щавелевой кислоты и 3·5 *гр.* щавелевокислаго аммонія, растворенныхъ вмѣстѣ приблизительно въ 100 *к. с.м.* горячей воды. Сульфидъ растворяется моментально, образуя прозрачную буроватаго цвѣта жидкость, которая слабо мутнѣетъ при непродолжительномъ стояніи, быстрѣе при нагреваніи, что, впрочемъ, не имѣетъ никакого значенія. Этотъ растворъ подвергаютъ на холоду электролизу токомъ въ 0·3—0·4 амперъ (что отвѣчаетъ напряженію на зажимахъ въ 2, 3, 5 вольты). Черезъ шесть часовъ выдѣляется главное количество олова. Во время электролиза, вслѣдствіе расщепленія щавелевокислаго аммонія на двуокись углерода и амміакъ, содержимое ванны пріобрѣтаетъ щелочную реакцію, благодаря чему происходитъ выдѣленіе оловянной кислоты, особенно если имѣется много олова. Поэтому прибавляютъ отъ времени до времени немного щавелевой кислоты, которая тотчасъ растворяетъ могущую выдѣлиться оловянную кислоту.

Теперь продолжаютъ электризовать, примѣняя токъ приблизительно въ 1 амперъ. Въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —1 часа все олово выдѣляется. Промываютъ водой, не прерывая тока, затѣмъ алкоголемъ, сушатъ и взвѣшиваютъ.

Значительно быстрѣе производится электролизъ при нагреваніи приблизительно до 60°C. Въ этомъ случаѣ сѣрную кислоту прибавляютъ приблизительно черезъ два часа и продолжаютъ подвергать электролизу еще около 1 до 2 часовъ; въ теченіе такого времени выдѣляется безусловно 0·1—0·2 *гр.* олова. При этомъ нужно только добавлять время отъ времени воды взаменъ испарившейся. Къ концу электролиза жидкость въ чашкѣ совершенно прозрачна; только въ томъ случаѣ, когда первоначальный растворъ содержитъ многосѣрнистое соединеніе, въ жидкости суспендирована сѣра, которая, однако, никоимъ образомъ не влияетъ на правильность результата. Но если хотятъ избѣгнуть выдѣленія сѣры, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Нагреваютъ почти до кипѣнія желтый или бурый растворъ сульфоловяннокислаго натрія и прибавляютъ къ нему 30 *к. с.м.* концентрированного раствора сѣрнестокислаго натрія до обезцвѣчиванія жидкости, послѣ чего поступаютъ дальше, какъ выше указано.

Результаты, получающіеся по этому методу, безупречны.

<sup>1)</sup> Medicus & Mebold, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, стр. 690.

<sup>2)</sup> Ost. Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, стр. 327.

### Отдѣленіе мышьяка, сурьмы и олова отъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія.

Отдѣленіе производится пропусканіемъ сѣроводорода въ кислый растворъ вышеуказанныхъ металловъ, отчего *мышьякъ, сурьма* и *олово* выпадаютъ въ видѣ *сѣрнистыхъ соединений*, а остальные металлы остаются въ растворѣ.

Если имѣется *сплавъ* вышеуказанныхъ металловъ или *сульфосолн* ихъ, то мышьякъ, сурьма и олово могутъ быть легко отдѣлены отъ остальныхъ металловъ путемъ *нагрѣванія* въ струѣ хлора, такъ какъ хлориды первыхъ легко, а остальныхъ, напротивъ, трудно летучи.

Примѣромъ для этого можетъ служить анализъ блеклой руды (см. „Анализъ блеклой руды“).

### Отдѣленіе мышьяка, сурьмы и олова отъ ртути, свинца, мѣди, кадмія и висмута.

Если эти металлы находятся въ растворѣ, то ихъ осаждаютъ сѣроводородомъ въ видѣ сѣристыхъ металловъ и обрабатываютъ послѣдніе послѣ фильтрованія и промыванія сѣристыми щелочами. Въ присутствіи ртути употребляютъ сѣристый аммоній, въ отсутствіи ея—бѣзцвѣтный сѣристый натрій (см. т. I, стр. 143).

Если металлы этой группы находятся въ видѣ сплавовъ (мышьякъ и ртуть въ данномъ случаѣ приходится рѣдко принимать во вниманіе), то сурьму и олово отдѣляютъ отъ остальныхъ металловъ путемъ обработки сплава азотной кислотой. При этомъ все олово выдѣляется въ видѣ нерастворимой въ азотной кислотѣ метаоловянной кислоты, а почти вся сурьма — въ видѣ нерастворимой сурьмяной кислоты. Незначительное количество послѣдней и остальные металлы этой группы выдѣляютъ изъ фильтрата сѣроводородомъ въ видѣ сульфидовъ и отдѣляютъ ихъ затѣмъ другъ отъ друга сѣристыми щелочами.

Отдѣленіе олова отъ остальныхъ металловъ этой группы мы иллюстрируемъ на практическомъ примѣрѣ.

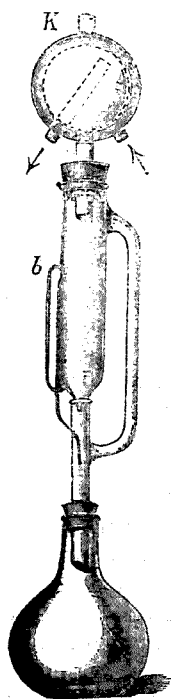


Рис. 38.

### Анализъ бронзъ.

Подъ бронзой разумѣютъ сплавъ *олова* и *мѣди* въ различныхъ отношеніяхъ. Кроме того, бронзы содержатъ почти всегда большія или меньшія количества примѣсей *свинца, алюминія, железа марганца, цинка* и очень часто *фосфора*.

*Производство анализа.* Около 0.5—1 гр. сплава въ видѣ стружекъ <sup>1)</sup> обрабатываютъ въ стаканѣ 6 к. см. азотной кислоты уд.

<sup>1)</sup> Такъ какъ стружки большею частью загрязнены масломъ, то передъ взвѣшиваніемъ ихъ промываютъ чистымъ надъ поташомъ отогнаннымъ эфиромъ, сушатъ

вѣса 1.5, прибавляютъ 3 ж. см. воды и тотчасъ прикрываютъ часовымъ стекломъ. Когда реакція начнетъ ослабѣвать, нагреваютъ до кипѣнія, пока не исчезнутъ бурные пары, разбавляютъ 50 ж. см. кипящей воды, даютъ осадку, содержащему все олово, фосфорную кислоту и всегда небольшія количества окиси мѣди, вполне осѣсть, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, сушатъ, сжигаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ получаютъ сумму  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 +$  посторонняя окись. Для того чтобы опредѣлить послѣднюю (главнымъ образомъ окись мѣди), осадокъ сплавляютъ со смѣсью соды и сѣры, какъ указано на стр. 156. Остающіеся при обработкѣ сплава водою сѣрнистые металлы переводятся, послѣ фильтрованія и промыванія, путемъ прокаливанія при доступѣ воздуха въ окиси. Если полученный вѣсъ вычесть изъ вышеприведенной суммы, то получается вѣсъ  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ . Чтобы узнать количество  $\text{SnO}_2$ , опредѣляютъ по *Oettel*'ю, какъ ниже указано, въ особой пробѣ  $\text{P}_2\text{O}_5$  и полученный вѣсъ вычитаютъ изъ вѣса  $\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ .

Полученныя окиси постороннихъ металловъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ азотной кислоты (въ присутствіи  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  необходимо прибавленіе хлористоводородной кислоты) и растворъ прибавляютъ къ фильтрату отъ нечистой оловянной кислоты, выпариваютъ, прибавивъ предварительно избытокъ разбавленной сѣрной кислоты, насколько возможно, на водяной банѣ и затѣмъ нагреваютъ на голомъ огнѣ, пока не прекратится выдѣленіе тяжелыхъ бѣлыхъ паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи прибавляютъ 50 ж. см. воды и 20 ж. см. алкоголя, отфильтровываютъ отъ выдѣлившагося *сѣрноокислаго свинца* и опредѣляютъ вѣсъ послѣдняго по стр. 122. Фильтратъ отъ сѣрноокислаго свинца освобождаютъ нагреваніемъ отъ алкоголя, выдѣляютъ мѣдь сѣрководородомъ и опредѣляютъ ее въ видѣ  $\text{Cu}_2\text{S}$  по стр. 128. Въ фильтратѣ отъ сѣрнистой мѣди могутъ находиться *желѣзо, алюминій и цинкъ* (или также и марганецъ). Его выпариваютъ до небольшого объема для удаленія сѣрководорода, окисляютъ нѣсколькими каплями концентрированной азотной кислоты и отдѣляютъ желѣзо и алюминій отъ цинка, находящагося въ большинствѣ случаевъ въ незначительномъ количествѣ, посредствомъ двукратнаго осажденія амміакомъ <sup>1)</sup>, причемъ желѣзо и алюминій осаждаются въ

приблизительно при 80°С и взвѣшиваютъ при охлажденіи въ эксикаторѣ. Промываніе лучше всего производится въ Soxhlet'овскомъ аппаратѣ для экстрагирования жировъ (Рис. 38). Стружки помѣщаютъ въ экстракціонную трубку, которую наполняютъ не совсемъ до загиба *b* боковой сифонной трубки эфиромъ и вставляютъ холодильникъ К, какъ изображено на рисункѣ. Затѣмъ, наливъ еще 20—30 ж. см. эфира въ колбу, нагреваютъ слегка на водяной банѣ. Пары эфира проходятъ черезъ широкую боковую трубку въ холодильникъ К, гдѣ конденсируются и стекаютъ по каплямъ на стружки. Какъ только эфиръ достигаетъ въ трубкѣ высоты *b*, онъ стекаетъ по сифонной трубкѣ обратно въ колбу, послѣ чего снова начинается дестилляція и т. д. Въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —1 часа весь жиръ извлекается изъ стружекъ.

<sup>1)</sup> Въ присутствіи большихъ количествъ цинка это отдѣленіе не точно. Въ этомъ случаѣ къ фильтрату отъ сѣрнистой мѣди прибавляютъ уксуснокислаго натрія, нагреваютъ до 60°, пропускаютъ сѣрководородъ и опредѣляютъ, отфильтровавъ сѣрнистый цинкъ, желѣзо и алюминій, какъ выше указано. Если въ бронзѣ имѣется *марганецъ*, то послѣдній отдѣляютъ отъ желѣза и алюминія по одному изъ методовъ, приведенныхъ на стр. 107 или 108.

видѣ гидратовъ окисей, которые отдѣляются другъ отъ друга и опредѣляются по стр. 82. Цинкъ осаждаютъ изъ фильтрата, подкисленнаго уксуною кислотой, при температурѣ кипѣнія сѣроводородомъ въ видѣ сѣрнистаго цинка, фильтруютъ, растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, выпариваютъ во взвѣшенной платиновой чашкѣ до-суха и превращаютъ въ окись путемъ нагрѣванія съ окисью ртути, по *Volhard'y* (см. стр. 102) и затѣмъ взвѣшиваютъ.

*Опредѣленіе фосфора* лучше всего производить по *Oettell'ю*.<sup>1)</sup> Около 2—5 гр. вещества разлагаютъ, какъ выше указано, азотной кислотой и отфильтровываютъ нечистую оловянную кислоту, содержащую весь фосфоръ въ видѣ фосфорной кислоты; сушатъ, переносятъ въ фарфоровый тигель, по возможности, весь осадокъ, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спирали, золу присоединяютъ къ главной массѣ и прокаливаютъ. По охлажденіи, осадокъ смѣшиваютъ съ тремя частями цѣанистаго калия, накрываютъ тигель и плавятъ; при этомъ оловянная кислота восстанавливается до металла:



между тѣмъ какъ  $\text{P}_2\text{O}_5$  остается въ сплавѣ въ видѣ фосфорнокислаго калия.

Ловкимъ поворачиваніемъ тигля въ различныя стороны во время плавленія легко удается соединить маленькіе расплавленные шарики въ большой королекъ, отчего послѣдующее фильтрованіе значительно облегчается. Послѣ охлажденія сплавъ обрабатываютъ водой и фильтруютъ. Фильтратъ кипятятъ съ соляной кислотой (подъ вытяжнымъ шкапомъ) для вытѣсненія синильной кислоты и, такъ какъ въ растворѣ почти всегда содержатся небольшія количества олова и мѣди, его насыщаютъ сѣроводородомъ и фильтруютъ. Фильтратъ освобождаютъ отъ сѣроводорода кипяченіемъ, прибавляютъ амміаку и осаждаютъ фосфорную кислоту магнезіальной смѣсью въ видѣ фосфорномагнево-аммонійной соли. Послѣднюю отфильтровываютъ послѣ 12-ти часоваго стоянія, промываютъ  $2\frac{1}{2}\%$ -нымъ амміакомъ, сушатъ, переводятъ прокаливаніемъ въ пирофосфорнокислый магній и взвѣшиваютъ.

Обыкновенныя бронзы могутъ быть весьма изящно анализированы еще слѣдующимъ образомъ. Сплавъ разлагаютъ, какъ выше указано, азотной кислотой отфильтровываютъ метаоловянную кислоту и подвергаютъ фильтратъ электролізу. причѣмъ катодомъ служитъ матовая платиновая чашка, а анодомъ матовый круглый электродъ. Оба они взвѣшиваются передъ опытомъ. Электролизуютъ на холоду токомъ въ 0.2—0.25 амперъ и промываютъ черезъ 12 часовъ, не прерывая тока. На анодѣ находится весь свинецъ въ видѣ  $\text{PbO}_2$ , а на катодѣ вся мѣдь. Въ слитомъ растворѣ находятся желѣзо, алюминій и цинкъ, которые опредѣляются, какъ выше указано. Фосфоръ опредѣляютъ въ отдѣльной пробѣ, какъ только что было описано, по *Oettell'ю*,

*Примѣчаніе.* Совсѣмъ точнымъ этотъ методъ будетъ только въ томъ случаѣ, когда окись мѣди, находящаяся въ метаоловян-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung (1896), стр. 19.



ной кислотѣ, будетъ выдѣлена, какъ указано при предыдущемъ методѣ, путемъ сплавленія нечистой метаоловянной кислоты съ содой и сѣрой, затѣмъ растворена въ азотной кислотѣ, и растворъ прибавленъ къ главному фильтрату.

## Отдѣленіе сульфокислотъ другъ отъ друга.

### I. Отдѣленіе мышьяка отъ сурьмы.

#### а) Методъ Bunsen'a.<sup>1)</sup>

*Принципъ метода.* Если къ слабо-кислomu раствору мышьяковокислой и сурьянокислой солей щелочного металла прибавить сѣроводородной воды на холоду и избытокъ сѣроводорода тотчасъ вытѣснить пропусканіемъ въ растворъ воздуха, то сурьяма выпадетъ количественно въ видѣ пятисѣрной сурьмы, а мышьякъ останется въ растворѣ и можетъ быть отдѣленъ фильтрованіемъ.

*Производство отдѣленія.* Предположимъ, что мышьякъ и сурьяма находятся въ растворѣ въ видѣ мышьяковистой и сурьянистой кислотъ. Ихъ осаждаютъ сѣроводородомъ, фильтруютъ и промываютъ водою. Большую часть промытаго осадка переносятъ посредствомъ шпателя въ фарфоровый тигель емкостью въ 150—200 к. см., а остатокъ на фильтрѣ растворяютъ, обливая его каплями теплаго, разбавленнаго раствора ѣдкаго кали. Растворъ собираютъ въ тигель, въ которомъ находится главная масса осадка и прибавляютъ еще 3—5 гр. твердаго, чистаго ѣдкаго кали, причеиъ осадокъ растворится и дастъ прозрачную жидкость.<sup>2)</sup>

Прикрывъ затѣмъ тигель часовымъ стекломъ, въ которомъ имѣется отверстие, пропускаютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ хлоръ, пока вся щелочь не разложится, для чего достаточно  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа. При этомъ мышьяковистокислая и сурьянистокислая соли окисляются въ мышьяковокислую и сурьянокислую соли, кромѣ того, образуются большія количества хлорноватокислаго калия. Теперь пипеткой осторожно прибавляютъ по каплямъ концентрированной соляной кислоты, при постоянномъ нагрѣваніи до тѣхъ поръ, пока не разложится вся хлорноватокислая соль и хлоръ больше не будетъ выдѣляться, послѣ чего удаляютъ часовое стекло, жидкость выпариваютъ до половины, выпаренную часть жидкости замѣщаютъ концентрированной соляной кислотой и снова выпариваютъ до половины. Содержимое тигля смываютъ оценою разбавленной соляной кислотой въ помѣстительный стаканъ, разбавляютъ водою приблизительно до 600 к. см и прибавляютъ къ раствору свѣжеприготовленной насыщенной сѣроводородной воды, а именно по 100 к. см. на каждый дециграммъ или меньшее количество могущей въ немъ быть сурьянной кислоты. Тотчасъ или

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 192 (1878), стр. 305.f

<sup>2)</sup> Если бы въ растворѣ, кромѣ мышьяка и сурьмы, находились только щелочные или щелочно-земельные металлы, то осажденіе  $H_2S$  можно было бы оставить и непосредственно приступить къ окисленію. Въ большинствѣ же случаевъ приходится поступать такъ, какъ выше указано.

спустя весьма непродолжительный промежуток времени образуется окрашенный въ оранжевый цвѣтъ осадокъ пятисѣрнистой сурьмы. Немедленно пропускаютъ очень сильную струю воздуха, фильтруя ее черезъ вату, пока не исчезнетъ сѣроводородный запахъ, для чего требуется около 20 минутъ. Чтобы избѣжать при этомъ потери, употребляютъ помѣстительный стаканъ, который прикрываютъ часовымъ стекломъ, снабженнымъ отверстиемъ. Такъ какъ осадокъ пятисѣрнистой сурьмы можетъ еще содержать слѣды пятисѣрнистаго мышьяка, то его еще разъ растворяютъ въ фѣдкомъ кали и повторяютъ вышеприведенную операцію. Полученный послѣ этого осадокъ представляетъ собою чистую пятисѣрнистую сурьму. Его отфильтровываютъ черезъ тигель Goosch'a, сушатъ при 280° въ струѣ угольной кислоты (см. стр. 149, рис. 36) и затѣмъ взвѣшиваютъ въ видѣ  $Sb_2S_3$ .<sup>1)</sup>

Для опредѣленія мышьяка прибавляютъ нѣсколько капель хлорной воды къ соединеннымъ, нѣсколько сконцентрированнымъ путемъ выпариванія филътрамамъ и пропускаютъ при температурѣ водяной бани продолжительное время сѣроводородъ (6—8 час.); снявъ съ водяной бани, продолжаютъ пропускать до охлаждения сильную струю сѣроводорода. Въ теченіе дня даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ водой, алкогелемъ (три раза), затѣмъ четыре раза смѣсью изъ чистаго сѣрнистаго углерода и алкоголя и, наконецъ, 3 раза алкогелемъ, послѣ чего сушатъ при 110° С и взвѣшиваютъ въ видѣ  $As_2S_3$ .

*Примѣчаніе.* Если въ растворѣ нѣтъ очень большого избытка сѣроводорода, то осадокъ всегда содержитъ и трехсѣрнистый мышьякъ, поэтому надежнѣе будетъ, если сѣрнистый мышьякъ, отфильтрованный черезъ обыкновенный бумажный филътръ, растворить въ амміачномъ растворѣ перекиси водорода<sup>2)</sup> и, осадивъ по стр. 146 магнезійной смѣсью, взвѣсить въ видѣ  $Mg_2As_2O_7$ .

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ очень точные результаты, но для выполненія требуетъ нѣсколько значительной затраты времени.

### b) Методъ Fred. Neher'a.<sup>3)</sup>

Этотъ, по моему мнѣнію, самый лучший методъ отдѣленія мышьяка отъ сурьмы основанъ на томъ, что мышьякъ количественно осаждается въ видѣ пятисѣрнистаго соединенія быстрой

<sup>1)</sup> Buusen не превращаетъ пятисѣрнистой сурьмы въ трехсѣрнистую, но взвѣшиваетъ первую, какъ таковую, послѣ промыванія сѣрнистымъ углеродомъ. Такъ какъ пятисѣрнистая сурьма можетъ отдать сѣру сѣрнистому углероду, то вышеописанный способъ обработки пятисѣрнистой сурьмы наилучшій. По *Braun'y* (Michaelis, Anorg. Ch. V, Aufl., Bd. 2, стр. 598), даже  $Sb_2S_3$  можетъ при продолжительной обработкѣ ( $S_2$ , отдать сѣру и перейти въ  $Sb_2S_3$ ).

<sup>2)</sup> Для этого, по возможности, весь осадокъ переносятъ въ стаканъ, оставшую часть на филътрѣ растворяютъ въ тепломъ амміакѣ, собираютъ растворъ въ стаканъ, гдѣ находится главная масса осадка, нагреваютъ послѣдній до полнаго растворенія, прибавляютъ по 30—50 ж. с.м. чистой 3%-ной перекиси водорода на каждый 0.1 граммъ  $As_2S_3$ , нагреваютъ продолжительное время на водяной банѣ и затѣмъ 10 минутъ кипятятъ.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1893), стр. 45.

струей сѣроводорода изъ крѣпкаго солянокислаго раствора, сурьма же, напротивъ, не осаждается.

*Производство отдѣленія.* Предположимъ, что изслѣдуемый осадокъ состоитъ изъ трехсѣрнистыхъ мышьяка и сурьмы. Растворяютъ въ ѣдкомъ кали и окисляютъ хлоромъ точно такъ, какъ описано при предыдущемъ методѣ. Полученный, въ концѣ концовъ, кислый освобожденный отъ хлорноватокислой соли растворъ выливаютъ въ Эрленмейеровскую колбу и охлаждаютъ льдомъ. Одновременно охлаждаютъ въ отдѣльной стклянкѣ концентрированную соляную кислоту, уд. вѣса 1.20. Когда температура обоихъ растворовъ достигнетъ 0°, то къ раствору мышьяка и сурьмы медленно приливаютъ *двойное по объему количество концентрированной соляной кислоты*. Въ этотъ холодный растворъ пропускаютъ затѣмъ въ теченіе 1½ часовъ *быструю* струю сѣроводорода, послѣ чего, закрывъ колбу пробкой, и давши 1—2 часа постоять, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ сначала соляной кислотой (1 объемъ воды + 2 объема концентрированной соляной кислоты) до тѣхъ поръ, пока 1 ж. с.м. фильтра, послѣ сильнаго разбавленія водой, не дастъ никакого осадка, затѣмъ водой и, наконецъ, многократно горячимъ алкоголемъ, сушатъ при 110° C и взвѣшиваютъ въ видѣ  $As_2S_3$ .<sup>1)</sup>

Фильтратъ отъ сѣрнистаго мышьяка сильно разбавляютъ водой и насыщаютъ сѣроводородомъ, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, сушатъ при 28° C въ струѣ угольной кислоты и взвѣшиваютъ въ видѣ  $Sb_2S_3$ . (Сравн. стр. 148).

### с) Отдѣленіе посредствомъ магнезіальной смѣси въ присутствіи винной кислоты.

*Принципъ метода.* Отдѣленіе основано на томъ, что изъ раствора мышьяково и сурьянокислой щелочи въ присутствіи винной кислоты осаждается магнезіальной смѣсью *только одинъ мышьякъ*.

*Производство отдѣленія.* Сѣрнистыя соединения окисляютъ, какъ выше описано при а, путемъ растворенія въ ѣдкомъ кали и дѣйствія на растворъ хлора. Къ полученному *кислому* раствору прибавляютъ винную кислоту и затѣмъ избытокъ амміака, причѣмъ муть не должна появляться. Появленіе ея служитъ признакомъ недостаточнаго количества винной кислоты. Въ этомъ случаѣ сливаютъ прозрачный растворъ, осадокъ растворяютъ нагрѣваніемъ съ винной кислотой, послѣ чего смѣшиваютъ оба раствора. Къ прозрачному амміачному раствору прибавляютъ при помѣшиваніи магнезіальную смѣсь (см стр. 145, подстрочное примѣчаніе), даютъ 12 час. постоять, отфильтровываютъ мышьяковокислую

<sup>1)</sup> Не примѣняя охлажденія льдомъ, получаютъ пятиясѣристый мышьякъ, содержащій небольшія количества трехсѣрнистаго мышьяка, вследствие чего мышьяка, конечно, будетъ получаться нѣсколько меньше дѣйствительнаго количества. Если необходима высшая степень точности, то рекомендуются отфильтрованный осадокъ растворять въ амміачномъ растворѣ перекиси водорода или въ дымящей азотной кислотѣ и опредѣлять по стр. 146 въ видѣ  $Mg_2As_2O_7$ .

магніево-аммонійную соль, къ которой большею частью примѣшивается виннокислый магній, промываютъ нѣсколько разъ  $2\frac{1}{2}\%$ -нымъ амміакомъ, растворяютъ въ соляной кислотѣ, прибавляютъ нѣсколько капель магнезіальной смѣси и осаждаютъ избыткомъ амміака. Осадокъ отфильтровываютъ черезъ 12 часовъ, промываютъ  $2\frac{1}{2}\%$ -нымъ амміакомъ и, переведя по стр. 145, 3 въ пиромышьяковокислый магній ( $Mg_2As_2O_7$ ), взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* По вышеописанному методу можно также произвести отдѣленіе мышьяка отъ олова, но, чтобы послѣднее оставалось въ растворѣ, необходимо больше винной кислоты, чѣмъ при присутствіи сурьмы

**d) Методъ Е. Fischer'a, <sup>1)</sup> видоизмѣненный М. Rohmer'омъ. <sup>2)</sup>**

*Принципъ метода.* Этотъ методъ основанъ на легкой летучести треххлористаго мышьяка въ горячей струѣ хлористаго водорода и нелетучести треххлористой сурьмы. Если мышьякъ находится въ видѣ мышьяковой кислоты, то чаще всего бываетъ, то перегонка должна совершаться въ присутствіи восстанавливающихъ веществъ. <sup>3)</sup>

*Производство отдѣленія.* Для опыта употребляютъ аппаратъ, изображенный на рис. 39. При обычномъ ходѣ анализа мышьякъ и сурьма выдѣляются въ видѣ *стержнистыхъ соединений*, которыя, какъ это было описано при предыдущихъ методахъ, растворяютъ въ рѣдкомъ кали и окисляютъ хлоромъ. Въмѣсто окисленія хлоромъ, щелочную жидкость можно кипятить съ перекисью водорода или

<sup>1)</sup> Е. Fischer (Zeitschr. f. anal. Ch. 21 (1882), стр. 266) былъ первымъ, который примѣнилъ летучесть треххлористаго мышьяка для отдѣленія мышьяка отъ сурьмы.

<sup>2)</sup> М. Rohmer (B. V. 34 (1901), S. 33 и 1565).

<sup>3)</sup> Въ качествѣ восстановителя Е. Fischer примѣнял соли закиси железа, О Piloty и Al. Stock (B. V. 30 (1897), стр. 1649)—сѣроводорода, а Friedheim и Michaelis (B. V. 28 (2895), стр. 1414)—метилловый алкоголь.

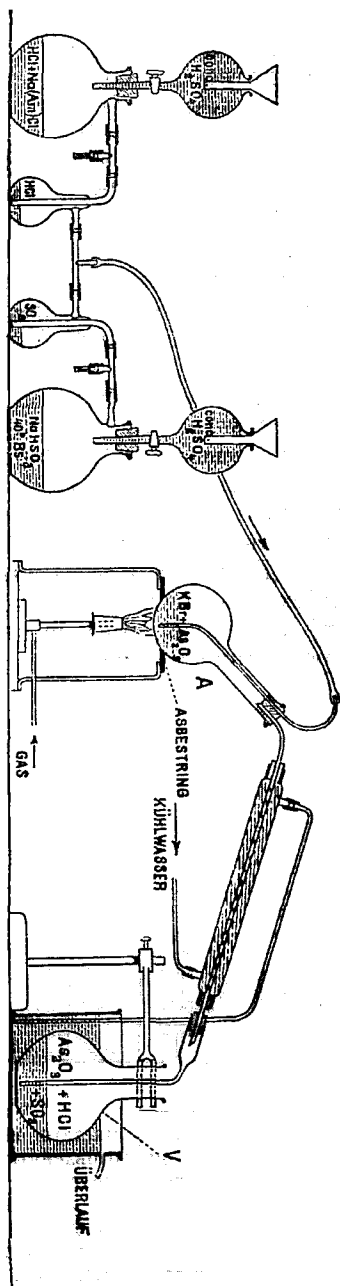


Рис. 39.

надугольноокислымъ калиемъ. Если примѣнить послѣдній способъ окисленія, то кипяченіе должно продолжаться до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе кислорода.

Окисленный тѣмъ или инымъ путемъ растворъ переливаютъ посредствомъ воронки съ длинной трубкой въ перегонную колбу А, емкостью въ 500 к. см., въ которой находится 1·5 гр. бромистаго калия <sup>1)</sup> и разбавляютъ дымящей соляной кислотой приблизительно до 200 к. см. Затѣмъ собираютъ аппаратъ, какъ указано на рисункѣ 39. Въ приемникъ V (колба емкостью приблизительно въ 1·5—2 литра) охлаждаемый водой, вытекающей изъ холодильника, вливаютъ 800 к. см. дистиллированной воды. Теперь производятъ перегонку при помощи энергичной струи хлористаго водорода <sup>2)</sup> при непрерывномъ пропусканіи двуокиси сѣры до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ А не останется 40 к. см., что достигается приблизительно въ  $\frac{3}{4}$  часа. Послѣ этого удаляютъ пламя и открываютъ находящіяся между обѣими колбами, выдѣляющими газъ, Т-образныя трубки (чтобы воспрепятствовать поднятію жидкости изъ промывалокъ) и споласкиваютъ форштосъ надъ приемникомъ.

Поставивъ другой приемникъ, производятъ вторичную перегонку, чтобы быть вполне увѣреннымъ въ полной отгонкѣ мышьяка изъ перегонной колбы. <sup>3)</sup>

Для опредѣленія мышьяка разбавляютъ содержимое обѣихъ приемниковъ горячей водой приблизительно до 1 $\frac{1}{4}$  литра и нагреваютъ до кипѣнія, пропуская одновременно СО<sub>2</sub>, какъ это представлено на рис. 40, до тѣхъ поръ, пока не прекратится

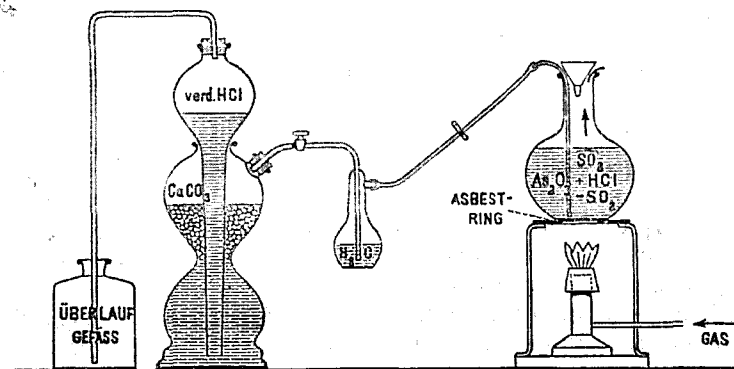


Рис. 40.

<sup>1)</sup> Вмѣсто бромистаго калия можно пользоваться бромистымъ водородомъ, предварительно приготовленнымъ смѣшеніемъ 1 гр. брома съ сѣрнистой кислотой. Бромъ не слѣдуетъ вводить въ колбу А, чтобы затѣмъ пропусканіемъ SO<sub>2</sub> получить необходимый HBr, такъ какъ, въ противномъ случаѣ, проходящій черезъ аппаратъ воздухъ можетъ урвать съ собою въ приемникъ пары брома, которые могутъ снова окислить переходящій въ послѣдствіи въ тотъ же приемникъ пары AsCl<sub>3</sub>, а это препятствуетъ опредѣленію мышьяка, путемъ ли превращенія его въ трисульфидъ или путемъ титрованія.

<sup>2)</sup> Обратное поднятіе жидкости въ колбѣ А не происходитъ; но еслибы подобное угрожало, вслѣдствіе недосмотра, то усиливаютъ тогда токъ SO<sub>2</sub>.

<sup>3)</sup> При указанныхъ условіяхъ при однократной перегонкѣ улетучивается по *Volmer*'у до 0·15 гр. мышьяка.

выдѣленіе  $\text{SO}_2$ . По охлажденіи осаждаютъ мышьякъ сѣроводородомъ въ видѣ трехсѣрнистаго мышьяка, который отфильтровываютъ черезъ *Goosch'евскій* тигель, промываютъ водой, затѣмъ спиртомъ, послѣ чего экстрагируютъ по стр. 117 или 152 сѣрнистымъ углеродомъ для удаленія примѣшанной сѣры.

Осадокъ, освобожденный отъ сѣры, сушатъ при  $105^\circ$  до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ какъ  $\text{As}_2\text{S}_3$ ;

#### *Опредѣленіе мышьяка титрованіемъ.*

Вмѣсто вѣсового опредѣленія мышьяка въ видѣ трехсѣрнистаго соединенія, какъ выше описано, можно значительно быстрѣе достигнуть цѣли, примѣняя титрованіе посредствомъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода. Для этого къ жидкости, освобожденной отъ  $\text{SO}_2$ , прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина, твердаго чистаго ѣдкаго кали до красной окраски, затѣмъ нѣсколько капель соляной кислоты до обезцвѣчиванія и, наконецъ, около 20 гр. двууглекислаго натрія и титруютъ посредствомъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода.<sup>1)</sup>

Для опредѣленія сурьмы прибавляютъ къ содержимому перегонной колбы А 2—3 гр. винной кислоты, сливаютъ затѣмъ все въ Эрленмейеровскую колбу и кипятятъ, одновременно пропуская двуокись углерода до полнаго вытѣсненія двуокиси сѣры.<sup>2)</sup> Теперь остается только выбрать, опредѣлить ли сурьму въ видѣ трисульфида вѣсовымъ путемъ по стр. 148 или объемнымъ путемъ, титруя  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ іода.

#### **Опредѣленіе содержанія мышьяка въ продажной сѣрной кислотѣ по Rohmer'у.<sup>3)</sup>**

Въ дистилляціонную колбу А (рис. 40) вливаютъ около 30 к. см. концентрированной соляной кислоты и немного  $\text{HBr}$  или  $\text{KBr}$  и затѣмъ черезъ воронку, соединенную посредствомъ короткаго куска каучуковой трубки съ верхнимъ концомъ газъ-приводящей трубки, вливаютъ 50—100 гр. изслѣдуемой кислоты (опредѣленіе вѣса изъ разницы);<sup>4)</sup> споласкиваютъ воронку и трубку концентрированной соляной кислотой и приступаютъ къ перегонкѣ. Когда содержимое дистилляціонной колбы уменьшится до объема влитой сѣрной кислоты, продолжаютъ нагревать на маленькомъ

<sup>1)</sup> Такъ какъ титръ іоднаго раствора варьируетъ съ количествомъ жидкости, то устанавливаютъ титръ его по  $\frac{1}{10}$  н. раствору мышьяковистой кислоты, который разбавляютъ такимъ же объемомъ воды, какой представляетъ собой изслѣдуемая жидкость.

<sup>2)</sup> Выдѣляющійся газъ, проходя черезъ разбавленную сѣрную кислоту (2—3 к. см.), подкрашенную нѣсколькими каплями  $\frac{1}{100}$  н. раствора марганцово-кислаго калия не долженъ производить обезцвѣчиванія въ ней.

<sup>3)</sup> Частное сообщеніе *M. Rohmer'a*.

<sup>4)</sup> Уже при вливаніи концентрированной сѣрной кислоты происходитъ иногда перегонка. Никогда не слѣдуетъ смѣшивать въ открытой колбѣ сѣрную кислоту съ крѣпкой соляной, потому что, въ противномъ случаѣ, часть мышьяка, содержащаяся въ видѣ  $\text{As}_2\text{S}_3$ , можетъ улетучиться съ выдѣляющимися парами.

пламени до тѣхъ поръ, пока не улетучится весь мышьякъ. Это достигается, благодаря высокой температурѣ содержимаго колбы, при одномъ гр. мышьяка въ  $\frac{1}{4}$  часа. Все остальное производятъ, какъ выше описано.

## 2. Отдѣленіе сурьмы отъ олова.

### а) Методъ F. W. Clarke'a.<sup>1)</sup>

Этотъ методъ изъ всѣхъ до сихъ поръ извѣстныхъ методовъ отдѣленія сурьмы отъ олова наиболѣе надежный. Онъ основанъ на томъ, что сурьма вполне осаждается при нагрѣваніи изъ крѣпкаго щавелевокислаго раствора сѣроводородомъ въ видѣ сульфида, между тѣмъ какъ соли окиси олова не осаждаются. Такъ какъ односѣрнистое олово разлагается щавелевой кислотой, выдѣляя сѣроводородъ и при этомъ образуется нерастворимая кристаллическая щавелевокислая соль закиси олова, то необходимо, чтобы олово находилось въ видѣ соли окиси олова.

*Производство отдѣленія.* Въ большинствѣ случаевъ задача сводится къ осажденію сурьмы и олова изъ раствора ихъ сульфосоей, послѣ предварительнаго ихъ отдѣленія отъ остальныхъ металловъ сѣроводородной группы, посредствомъ сѣрнистаго аммонія или сѣрнистаго натрія. На основаніи опытовъ, произведенныхъ F. Непз'омъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, слѣдуетъ поступать слѣдующимъ образомъ. Къ раствору сульфосоли щелочнаго металла, который не долженъ содержать болѣе 0.3 гр. смѣси металловъ, въ стаканѣ изъ іенскаго стекла, емкостью въ 500 к. см. прибавляютъ растворъ 6 гр. самаго чистаго ѣдкаго кали и 3 гр. винной кислоты, затѣмъ медленно приливаютъ самой чистой 30% -й перекиси водорода въ количествѣ, которое необходимо для полного обезцвѣчивания раствора. Послѣ этого нагрѣваютъ нѣсколько минутъ до кипѣнія, чтобы перевести могущую присутствовать сѣрноватистоокислую соль въ сѣрнокислую и для разложенія большей части избытка перекиси водорода. Какъ только прекратится выдѣленіе кислорода, даютъ нѣсколько охладиться и, прикрывъ часовымъ стекломъ, осторожно прибавляютъ горячій растворъ 15 гр. самой чистой, перекристаллизованной щавелевой кислоты, причемъ происходитъ обильное выдѣленіе газовъ ( $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ). Чтобы *вполнѣ разложить* оставшуюся часть перекиси водорода, жидкость нагрѣваютъ до сильнаго кипѣнія и поддерживаютъ послѣднее въ теченіе 10 минутъ. Въ *кипящую*<sup>3)</sup> жидкость, объемъ которой долженъ составлять 80—100 к. см., пропускаютъ сильную струю сѣроводорода. Сначала образуется бѣлая муть но черезъ 5—10 минутъ растворъ окрашивается въ оранжевый цвѣтъ, послѣ чего сѣрнистая сурьма начинаетъ быстро выпадать. Начиная съ

<sup>1)</sup> В. В. 34 (1901), стр. 33.

<sup>2)</sup> Chem. News. Bd. 21, стр. 124 и Zeitschr. für anal. Chemie (1870), IX, стр. 487. Сравни также A. Rössing, Zeitschr. für anal. Chemie (1902), XXI, стр. 1.

<sup>3)</sup> Сурьму безусловно необходимо осаждать изъ горячаго кипящаго раствора. При осажденіи изъ холоднаго раствора сѣрнистая сурьма содержитъ значительныя количества сѣрнистаго олова.

этого момента, спустя  $\frac{1}{4}$  часа разбавляют кипящей водой до 250 к. см. Спустя еще  $\frac{1}{4}$  часа, удаляют пламя, но продолжают еще 10 минут пропускать сѣководородъ. Сливъ затѣмъ жидкость черезъ тигель Goosch'a, осадокъ промываютъ декантацией два раза 1%-нымъ горячимъ растворомъ щавелевой кислоты, насыщенной сѣководородомъ и два раза очень разбавленной горячей уксусной кислотой, также насыщенной сѣководородомъ, послѣ чего осадокъ смываютъ второй промывной жидкостью въ тигель, гдѣ его, по стр. 149, переводятъ путемъ нагреванія въ струѣ двуокиси углерода въ  $Sb_2S_3$  и взвѣшиваютъ.

Для опредѣленія олова выпариваютъ фильтратъ отъ сѣрнистой сурьмы приблизительно до 150 к. см., избытокъ щавелевой кислоты почти совершенно нейтрализуютъ амміакомъ и подвергаютъ электролизу при нагреваніи по стр. 159.

Получающіеся по этому методу результаты весьма удовлетворительны, какъ это показываютъ слѣдующія полученныя *F. Hens'*омъ числа:

Взято		Найдено	
Сурьмы	Олова	Сурьмы	Олова
0·0463	0·2555 <sup>1)</sup>	0·0462	0·2532
0·0463	0·2041	0·0463	0·2005
0·0463	0·1017	0·0461	0·1011
0·0463	0·1017	0·0462	0·1001
0·0924	0·2041	0·0922	0·2020
0·0924	0·0103	0·0923	0·0113
0·1855	0·1017	0·1853	0·0999

*Примѣчаніе.* Значительное преимущество введеннаго *Hens'*омъ видоизмѣненія *Clarke'*овскаго способа отдѣленія вышеназванныхъ металловъ состоитъ въ томъ, что оно требуетъ лишь однократнаго осажденія сѣрнистой сурьмы, между тѣмъ какъ прежній методъ давалъ, даже послѣ двухкратнаго осажденія, сѣрнистую сурьму, все еще содержащую сѣрнистое олово. Далѣе слѣдуетъ указать на то, что опредѣленіе олова по видоизмѣненному способу можетъ быть произведено значительно изящнѣе, чѣмъ по старому методу, по которому олово выдѣляется въ видѣ сѣрнистаго олова и путемъ обжиганія превращается въ  $SnO_2$  и, какъ таковое, взвѣшивается.

По *Vortmann'u* и *Metzel'ю* <sup>2)</sup> сурьму можно отдѣлить при помощи сѣководорода изъ солянокислаго раствора, содержащаго фосфорную кислоту. Сурьма осаждается, олово остается въ растворѣ

<sup>1)</sup> При первомъ опытѣ было прибавлено къ смѣси растворовъ сульфосолей очень много раствора полисульфида.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Chem. 44 (1905), S. 525.



## b) Методъ Н. Rose.

*Принципъ метода.* Этотъ методъ основанъ на *нерастворимости метасурьмянокислаго натрія* и на *растворимости оловянокислаго натрія* въ разбавленномъ спиртѣ.

### *Производство отдѣленія.*

a) Оба металла находятся въ видѣ сплава.

Сплавъ обрабатываютъ азотной кислотой; отчего сурьма и олово осаждаются въ видѣ окисей (срав. стр. 154). Эту смѣсь окисловъ отфильтровываютъ, промываютъ водой, содержащей азотнокислый аммоній, и сушатъ. Въ помѣстительный серебряный тигель переносятъ, по возможности, весь осадокъ, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спираль, золу присоединяютъ къ главной массѣ и слабо прокалываютъ. Послѣ этого прибавляютъ отъ 10 до 12 частей чистаго ѣдкаго натра и немного азотнокислаго натрія или, что еще лучше, перекиси натрія, тигель для защиты отъ пламени вставляютъ въ фарфоровый тигель, плавятъ и въ расплавленномъ состояніи оставляютъ надъ полнымъ пламенемъ около 20 минутъ. Послѣ охлажденія серебряный тигель кладутъ въ помѣстительную фарфоровую чашку и обрабатываютъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока сплавленная масса не распустится, и нерастворившаяся часть не станетъ мелкозернистой, какъ мука. Теперь прибавляютъ спиртъ уд. вѣса 0.833 въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  всего объема имѣющейся жидкости, тщательно перемѣшиваютъ и фильтруютъ черезъ 12 часовъ. Оставшіяся на стѣнкахъ чашки частицы осадка смываютъ разбавленнымъ спиртомъ (1 объемъ спирта+3 объема воды) на фильтръ. Метасурьмянокислый натрій необходимо промывать болѣе крепкимъ спиртомъ (1 объемъ спирта+2 объема воды), затѣмъ спиртомъ, состоящимъ изъ одного объема спирта и одного объема воды и, наконецъ, еще болѣе крепкимъ (3 объема спирта+1 объемъ воды).<sup>1)</sup> Промываніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока небольшая порція отфильтрованной жидкости, подкисленная соляной кислотой, не будетъ уже больше давать желтаго окрашиванія съ сероводородной водой (сѣрнистое олово).

Въ присутствіи большого количества олова и малаго количества сурьмы не достигаютъ полнаго отдѣленія путемъ однократнаго сплавленія окисей съ ѣдкимъ натромъ. Выдѣленный спиртомъ пиросурьмянокислый натрій содержитъ всегда олово. Поэтому отдѣленіе должно быть сдѣлано вторично. Для этого отфильтрованная и высушенная смѣсь натріевыхъ солей переносится въ серебряный тигель, фильтръ-же обрабатываютъ нѣсколько разъ въ фарфоровомъ тиглѣ дымящей азотной кислотой до полнаго окисленія фильтра, послѣ чего вытѣсняютъ азотную кислоту, нагрѣвая въ воздушной банѣ. Смочивъ содержимое фарфоровою тигля очень малымъ количествомъ раствора ѣдкаго натра, смываютъ его

<sup>1)</sup> Къ спиртнымъ промывнымъ жидкостямъ прибавляютъ нѣсколько капель раствора углекислаго натрія.

водой въ серебряный тигель, въ которомъ находится главная масса осадка. Воду удаляютъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ и окончательно въ воздушной банѣ. Прибавивъ затѣмъ 10 гр. твердаго ѣдкаго натра, сплавляютъ и обрабатываютъ сплавъ, какъ выше указано.

Освобожденный теперь отъ олова метасурьмянокислый натрій смываютъ съ фильтра смѣсью изъ соляной и винной кислотъ,<sup>1)</sup> въ которой онъ легко растворяется. Изъ этого раствора сурьму осаждаютъ въ видѣ сульфида, опредѣляя послѣдній по стр. 148. Для опредѣленія олова освобождаютъ алкогольный фильтратъ отъ алкоголя слабымъ нагрѣваніемъ, слабо подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ олово сѣроводородомъ въ видѣ сульфида, который превращаютъ въ окись и взвѣшиваютъ, какъ указано на стр. 158, β.

*Примѣчаніе.* Если смѣсь окисей, которую, какъ выше сказано, сплавляютъ съ ѣдкимъ натромъ и селитрой, состоитъ только изъ сурьмы и олова, то этотъ методъ даетъ очень хорошіе результаты. Но такъ какъ большая часть оловянныхъ и сурьмяныхъ сплавовъ содержитъ свинецъ и другіе металлы, окиси которыхъ, при обработкѣ сплава азотной кислотой, частью выдѣляются съ окисью олова и сурьмы, то метасурьмянокислый натрій получается съ примѣсью этихъ окисловъ, и сурьмы получится больше дѣйствительнаго ея количества. Въ такихъ случаяхъ отдѣленіе этихъ металловъ лучше всего производить по *W. Hampe*<sup>2)</sup> слѣдующимъ образомъ.

Сплавъ растворяютъ, какъ ниже указано при анализѣ металла для подшипниковъ, въ царской водкѣ и отдѣляютъ олово и сурьму отъ остальныхъ металловъ посредствомъ безцвѣтнаго сѣрнистаго натрія. Изъ раствора сульфосолей осаждаютъ сѣрнистыя соединения сурьмы и олова подкисленіемъ разбавленной сѣрной кислотой, фильтруютъ, промываютъ и растворяютъ, по возможности, въ маломъ количествѣ теплаго сѣрнистаго натрія. Послѣ охлаждения прибавляютъ къ концентрированному раствору небольшими количествами перекись натрія до тѣхъ поръ, пока растворъ не обезцвѣтится и при дальнѣйшемъ прибавленіи перекиси натрія не произойдетъ замѣтное выдѣленіе кислорода. Путемъ такой обработки образуется сурьмянокислый натрій, частью выдѣляющійся, между тѣмъ какъ олово остается въ растворѣ. Для полного осажденія сурьмы прибавляютъ къ раствору алкоголь уд. вѣса 0·833, въ количествѣ  $\frac{1}{3}$  по объему всей жидкости и поступаютъ дальше, какъ выше указано.

### Анализъ металла для подшипниковъ по Rössing'y.<sup>3)</sup>

Этотъ сплавъ содержитъ олово, сурьму, свинецъ, мѣдь (цинкъ). Въ Эрленмейеровской колбѣ растворяютъ 2 гр. его — для этого до-

<sup>1)</sup> Употребляютъ смѣсь, состоящую изъ равныхъ объемовъ соляной кислоты (1:4) и 5—10%-ной винной кислоты.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18, стр. 1900.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1902), **XLI** стр. 1.

статочно обыкновенныхъ стружекъ—по возможности въ маломъ количествѣ царской водки, прибавляютъ немного хлорноватокислаго калия и нагреваютъ. Затѣмъ, прибавивъ немного винной кислоты, разбавляютъ водой, дѣлаютъ растворъ посредствомъ ѣдкаго натра слабо-щелочнымъ и прибавляютъ еще 5 гр. твердаго NaOH и 20 к. см. *бесцвѣтнаго* насыщеннаго раствора сѣрнистаго натрія, нагреваютъ  $\frac{3}{4}$  часа на водяной банѣ при частомъ взбалтываніи, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ, не перенося осадка на фильтръ, и промываютъ остатокъ горячей водой, содержащей лишь немного сѣрнистаго натрія.

*Фильтратъ* содержитъ все олово и сурьму, осадокъ—свинецъ и мѣдь.

*Опредѣленіе сурьмы и олова.* Фильтратъ разбавляютъ до 1000 к. см., тщательно перемѣшиваютъ и употребляютъ 200 к. см. (= 0.4 гр сплава) для опредѣленія сурьмы и олова по методу *Clarke'a* (сравн. стр. 170).

*Опредѣленіе мѣди и свинца.* Осадокъ, состоящій изъ сѣрнистой мѣди и сѣрнистаго свинца, растворяютъ вмѣстѣ съ фильтратомъ (ср. стр. 122) въ азотной кислотѣ, прибавляютъ немного сѣрной кислоты, выпариваютъ до выдѣленія паровъ сѣрной кислоты, приливаютъ воды и немного алкоголя, фильтруютъ и опредѣляютъ свинецъ въ видѣ сѣрнокислаго свинца по стр. 121, 2. Изъ фильтра отъ сѣрнокислаго свинца выдѣляютъ мѣдь при температурѣ кипѣнія въ видѣ сѣрнистой мѣди, которую (по стр. 125), переводятъ въ полусѣрнистую мѣдь и взвѣшиваютъ. Если въ сплавѣ находятся *железо* и *цинкъ*, то они содержатся въ фильтратѣ отъ сѣрнистой мѣди и выдѣленіе и опредѣленіе ихъ производятъ, какъ указано при анализѣ бронзы (стр. 161).

### 3. Отдѣленіе мышьяка отъ олова \*.

#### а) По Fred. Neher'y. <sup>1)</sup>

Еще влажные сѣрнистые металлы растворяютъ въ свѣже-приготовленномъ сѣрнистомъ аммоніи, выпариваютъ почти до-суха въ Эрленмейеровской колбѣ, окисляютъ соляной кислотой и хлорноватокислымъ калиемъ, примѣняя обратно поставленный холодильникъ и поступаютъ дальше точно такъ, какъ указано при отдѣленіи мышьяка отъ сурьмы (сравн. стр. 164). Въ фильтратѣ отъ пяти-сѣрнистаго мышьяка находится все олово, которое послѣ сильнаго разбавленія фильтра водой, осаждаютъ въ видѣ сѣрнистаго олова и по стр. 158,  $\beta$  переводятъ въ окись.

#### б) Методъ W. Hampe. <sup>2)</sup>

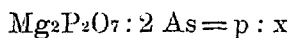
Свѣже-осажденные сульфиды растворяютъ въ свѣже-приготовленномъ сѣрнистомъ аммоніи, выпариваютъ растворъ почти до-суха, окисляютъ соляной кислотой и хлорноватокислымъ калиемъ

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (1893). XXXII, стр. 45.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. (1894), 18. стр. 1900.

въ колбѣ съ пришлифованнымъ холодильникомъ <sup>1)</sup>, прибавляютъ винной кислоты и амміака и осаждаютъ мышьякъ магнезіальной смѣсью въ видѣ мышьяковокислой магнеіво-аммоніиной соли, какъ указано на стр. 166. Осадокъ отфильтровываютъ черезъ 12 часовъ, нѣсколько разъ промываютъ 2½%-нымъ амміакомъ, и чтобы удалить могущую быть примѣшанной магнезію, растворяютъ въ соляной кислотѣ, затѣмъ, прибавивъ амміакъ, снова осаждаютъ, черезъ 12 часовъ опять фильтруютъ и окончательно промываютъ 2½%-мъ амміакомъ.

Этотъ осадокъ можетъ быть, по стр. 145, превращенъ въ пиромышьяковокислый магнеій и въ такомъ видѣ взвѣшенъ. По вмѣсто такого, довольно затруднительнаго, превращенія въ пиромышьяковокислую соль, *Натре* предпочитаетъ осадокъ снова растворять въ соляной кислотѣ и сѣроводородомъ осаждаютъ мышьякъ въ видѣ сульфида. Отфильтровавъ послѣдній, опредѣляютъ въ сконцентрированномъ фильтратѣ магнеій по стр. 52 или 53 въ видѣ пирофосфорнокислаго магнеія и на основаніи полученнаго вѣса (р) послѣдняго вычисляютъ содержаніе мышьяка по уравненію:



$$\text{x} = \frac{2 \text{As}}{\text{Mg}_2 \text{P}_2\text{O}_7} \cdot \text{p}$$

или

$$\text{x} = 0.6735 \cdot \text{p} \text{ гр. мышьяка.}$$

#### 4. Отдѣленіе сурьмы отъ мышьяка и олова.

##### а) По Rose.

Если металлы находятся въ растворѣ, то ихъ осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ въ видѣ сульфидовъ, обрабатываютъ послѣдніе въ помѣстительномъ покрытомъ стаканѣ дымящей азотной кислотой до полного окисленія сѣры, затѣмъ смываютъ въ фарфоровую чашку и вытѣсняютъ избытокъ кислоты на водяной банѣ. Къ почти сухому остатку отъ выпариванія прибавляютъ крѣпкій растворъ ѣдкаго натра и переносятъ все, безъ потери, въ серебряный тигель, прибавляютъ еще твердаго ѣдкаго натра, сушатъ въ воздушной банѣ, плавятъ <sup>2)</sup> и оставляютъ въ расплавленномъ состояніи около 20 минутъ надъ пламенемъ горѣлки Теклу. Послѣ охлажденія сплавъ обрабатываютъ водой, прибавляютъ алкоголь уд. вѣса 0.883 въ количествѣ 1/3 по объему всей жидкости, чтобы вполне выдѣлать метасурьянокислый натрій, фильтруютъ черезъ 12 часовъ и поступаютъ съ осадкомъ такъ, какъ указано на стр. 172. Фильтратъ, содержащій весь мышьякъ и олово; подкисляютъ соляной кислотой, причемъ осаждается мышьяковокислое олово; насыщаютъ, не отфильтровывая осадка, сѣроводородомъ, отфильтровываютъ осадокъ, состоящій изъ сѣрнистыхъ мышьяка

<sup>1)</sup> Чтобы предохранить отъ потери, вслѣдствіе улетучиванія треххлористаго мышьяка.

<sup>2)</sup> Для защиты отъ пламени серебряный тигель вставляютъ въ фарфоровый тигель.

и олова, окисляютъ соляной кислотой и хлорноватокислымъ калиемъ и отдѣляютъ мышьякъ отъ олова, какъ выше указано на стр. 174.

### в) По Намре.

Еще влажные сульфиды окисляютъ, какъ описано на стр. 174, при в, и опредѣляютъ мышьякъ, согласно сдѣланнымъ тамъ указаніямъ.

Изъ соединенныхъ фильтратовъ отъ мышьяковокислой магнево-аммонійной соли осаждаютъ, послѣ подкисленія, сурьму и олово сѣроводородомъ и отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга по *Clarke'y* (срав. стр. 170) или по *Rose* (срав. стр. 172).

## Дополненіе къ сѣроводородной группѣ.

Золото, платина, селень, теллуръ, ванадій, молибдѣнъ и вольфрамъ.

### Золото = Au. Ат. вѣсъ = 197.2.

Золото опредѣляется всегда въ видѣ металла. При опредѣленіи его необходимо различать три случая:

1. Золото находится въ растворѣ.
2. Золото сплавлено съ мѣдью и серебромъ.
3. Золото находится въ видѣ руды.

#### 1. Золото находится въ растворѣ.

Почти во всѣхъ случаяхъ золото выдѣляютъ изъ его растворовъ въ видѣ металла, который послѣ фильтрованія и промыванія взвѣшиваютъ.

При выдѣленіи золота примѣняются слѣдующіе восстановители: *Стрнокислая соль закиси желѣза, щавелевая кислота, муравьиный альдегидъ и перекись водорода*. При осажденіи золота *стрнокислой солью закиси желѣза или щавелевой кислотой*, растворъ не долженъ содержать свободной азотной кислоты. Если же послѣдняя имѣется, то ее удаляютъ путемъ многократнаго выпариванія раствора съ концентрированной соляной кислотой и затѣмъ разбавляютъ водой. Къ такому разбавленному раствору приливаютъ большой избытокъ прозрачнаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза, накрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ нѣсколько часовъ на водяной банѣ, затѣмъ фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей соляную кислоту, до полного удаленія желѣза, затѣмъ чистой водой, сушатъ, переносятъ, по возможности, весь осадокъ въ фарфоровый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спирали, золу прибавляютъ къ главной массѣ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. *Такимъ путемъ золото можетъ быть отдѣлено количественно почти отъ всѣхъ металловъ, также и отъ платины, но только не отъ серебра*. Въ присутствіи серебра, которое, впрочемъ, не можетъ находиться въ солянокисломъ растворѣ, серебро осажда-

ютъ соляной кислотой въ видѣ хлористаго серебра, фильтруютъ и съ фильтратомъ поступаютъ, какъ выше указано.

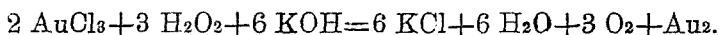
Для осажденія золота щавелевой кислотой, разбавляютъ слабo-кислый растворъ золота водой, прибавляютъ щавелевую кислоту или щавелевокислый аммоній и немного сѣрной кислоты и, прикрывъ растворъ, даютъ постоять въ тепломъ мѣстѣ 48 часовъ.

Выдѣлившееся въ видѣ желтыхъ листочковъ золото отфильтровываютъ и, какъ выше указано, промываютъ сначала соляной кислотой, затѣмъ водой, послѣ чего взвѣшиваютъ.

Осажденіе золота перекисью водорода (по L. Vanino и L. Seemann'y)<sup>1)</sup>.

Если къ раствору золотой соли прибавить ѣдкаго кали или натра и затѣмъ муравьиного альдегида или, что еще лучше, перекиси водорода, то золото, окрашенное въ черный цвѣтъ, выдѣляется количественно въ самое непродолжительное время уже на холоду. При кипяченіи мелко раздробленное золото соединяется въ комки и принимаетъ красно-бурую окраску.

Реакція протекаетъ по уравненію:



При выдѣленіи золота по этому методу изъ очень разбавленныхъ растворовъ, металлъ получается настолько мелко-раздробленнымъ, что отфильтровываніе его становится затруднительнымъ. Но при кипяченіи раствора до полного разложенія избытка перекиси водорода и подкисленія его соляной кислотой, золото получается въ формѣ, легко отфильтровываемой. По этому способу золото можетъ быть легко отдѣлено отъ платины.

## 2. Золото сплавлено съ мѣдью и серебромъ.

Опредѣленіе золота въ сплавахъ производится наиболѣе быстро и точно сухимъ путемъ. Принципъ этого метода весьма простъ.

При сплавленіи на „капели“ (чрезвычайно пористомъ тигелькѣ изъ костяной золы) сплава золота и серебра со свинцомъ при доступѣ воздуха, свинецъ и мѣдь окисляются, окиси плавятся и просачиваются въ поры капели, золото же и серебро остаются на ней въ видѣ королька, вѣсъ котораго опредѣляютъ и затѣмъ отдѣляютъ золото отъ серебра путемъ обработки азотной кислотой, причѣмъ серебро растворяется, а золото, остающееся безъ измѣненія, взвѣшивается. Вычтя изъ вѣса королька (золота и серебра) вѣсъ золота, получаютъ вѣсъ серебра.

Для полученія точныхъ результатовъ необходимо принять во вниманіе слѣдующее. При капелированіи сплава со свинцомъ всегда происходитъ потеря небольшихъ количествъ благороднаго металла, причѣмъ тѣмъ больше, чѣмъ больше количество взятаго для опыта свинца и чѣмъ выше температура, при которой производится

<sup>1)</sup> В. В. (1899), 32 стр. 1968.

накапываніе. Крімъ того, незначительныя количества благороднаго металла просачиваются въ капель, причеиъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше употреблено было свинца. Но эта потеря значительно меньше той, которая обусловливается примѣненіемъ слишкомъ большого количества свинца. *Поэтому, при всякомъ капелированнн золота слѣдуетъ избѣгать ненужнаго избытка свинца.*

Опытъ показалъ, что чѣмъ богаче сплавъ золота съ серебромъ неблагородными металлами, тѣмъ больше свинца нужно для капелированія. Далѣе, слѣдуетъ принять во вниманіе, что отдѣленіе серебра отъ золота посредствомъ азотной кислоты только тогда протекаетъ количественно, когда на 3 и больше частей серебра приходится 1 часть золота. При отношеніи же серебра къ золоту меньшемъ, чѣмъ 3 : 1, отдѣленіе этихъ металловъ неполно. Въ этомъ случаѣ къ взятой пробѣ сплава прибавляютъ чистаго серебра (96 пробы) такъ, чтобы на 1 часть золота приходилось 3 части серебра. Эту операцію называютъ *квартвангемъ*. При обработкѣ азотной кислотой сплава золота съ серебромъ въ видѣ пластинки, состоящей изъ 3 частей серебра и 1 части золота, послѣднее остается въ видѣ сплошнаго бураго листочка; при большемъ количествѣ серебра золото остается въ видѣ мелкаго порошка.

Изъ вышесказаннаго вытекаетъ, что точныя результаты можно получать только въ томъ случаѣ, когда для капелиаціи употребляется *соотвѣтственное количество свинца* и когда *отношеніе* между золотомъ и серебромъ *правильное* въ вышеуказанномъ смыслѣ, другими словами, приблизительный составъ сплава долженъ быть *вѣрнѣе*, прежде чѣмъ приступаютъ къ окончательному опредѣленію. Для опредѣленія приблизительнаго состава служить

### Предварительное испытаніе.

Для этой цѣли муфельную печь (рис. 41) нагрѣваютъ до вишневокраснаго каленія, вдвигаютъ туда капель, вѣсомъ отъ 6 до 7 гр.<sup>1)</sup>, глубоко внутрь, прикрываютъ печь двердой и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока капель не пріобрѣтетъ той же окраски, что и печь. Положивъ на капель 5 гр. свинца, закрываютъ муфель и какъ только свинецъ расплавится, тотчасъ прибавляютъ къ нему (при помощи длинныхъ щипцовъ) 0.025 гр.<sup>2)</sup> точно отвѣшеннаго сплава, завернутаго въ кусочекъ свинцовой фольги, закрываютъ муфель и ждутъ, пока металлъ не расплавится и поверхность его не будетъ блестящей. Посредствомъ желѣзнаго крючка осторожно прндвигаютъ капель приблизительно къ сре-

<sup>1)</sup> Хорошая капель поглощаетъ количество свинца, равное ея собственному вѣсу. Для предосторожности выбираютъ такую капель, вѣсъ которой нѣсколько больше вѣса взятаго свинца. Рис. 42-й представляетъ капель вмѣстѣ съ поперечнымъ ея разрѣзомъ.



Рис. 42.

<sup>2)</sup> Пробираный мастеръ примѣняетъ, для упрощенія разсчета, особня разновѣски для отвѣшиванія сплавовъ и полученныхъ королекъ благороднаго металла. Наибольшая разновѣска вѣситъ 0.25 гр., но помѣчена она числомъ «1000». Поэтому разсчету 100 частей сплава вѣсятъ 0.025 гр., 200 частей — 0.05 гр. и т. д.

динѣ муфеля и приставляютъ къ отверстию дверцу такъ, чтобы воздухъ могъ въ изобиліи проходить въ печь.

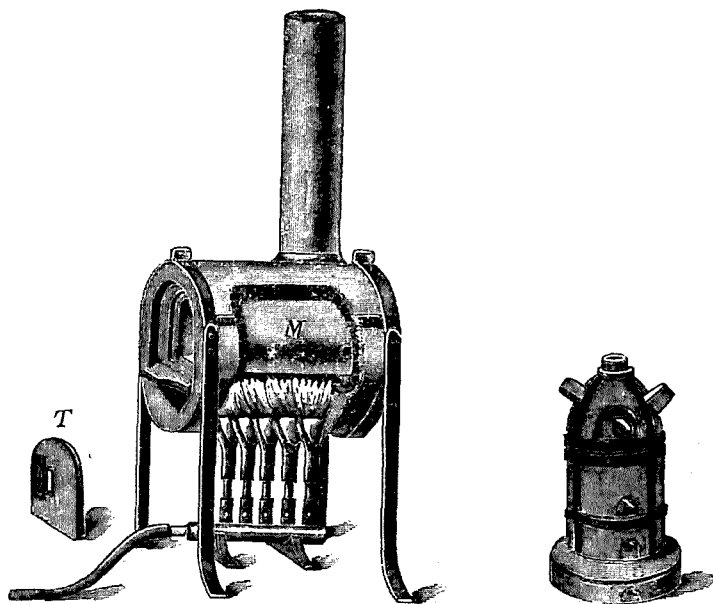


Рис. 41

Приблизительно черезъ 20 минутъ свинецъ отдѣляется, что можетъ быть узнано по „бликованію“<sup>1)</sup> благороднаго металла. Капель еще горячей вынимаютъ изъ муфеля и наблюдаютъ окраску королька послѣ охлажденія.

а) Если корольекъ зелено-желтый или болѣе темной окраски, то онъ содержитъ менѣе 3 частей серебра на 1 часть золота. Не взвѣсивая корольку, прибавляютъ по глазомѣру 4—6 частей чистаго серебра и капелируютъ на свѣжей капели съ 1 гр. свинца. Полученный послѣ этого корольекъ обрабатываютъ азотной кислотой и взвѣшиваютъ остающееся золото.

б) Если корольекъ чисто-бѣлаго цвѣта, то онъ содержитъ три или болѣе частей серебра на 1 часть золота и его тотчасъ обрабатываютъ, какъ ниже указано, азотной кислотой и взвѣшиваютъ остающееся золото.

Ориентировавшись относительно приближительнаго количества золота<sup>2)</sup>, узнаютъ по нижеслѣдующей таблицѣ, какое количество свинца необходимо для окончательнаго опредѣленія золота и серебра.

<sup>1)</sup> «Бликованіемъ» металла называютъ то яркое сверканіе, которое появляется, когда слой окиси свинца, становящійся все болѣе и болѣе тонкимъ, растрескивается и начинаетъ прѣсвѣчивать благородный металл. Незадолго до появленія бликованія наступаетъ замѣтная призраца, такъ что никогда не можетъ быть сомнѣнія, когда именно операція закончена.

<sup>2)</sup> На опытныхъ станціяхъ приближительное опредѣленіе содержанія золота производится на пробирномъ камнѣ, мелко-зернистомъ кремнистомъ сланцѣ, который, вслѣдствіе интенсивнаго пропитыванія углемъ, окрашенъ въ черный цвѣтъ



**Таблица для опредѣленія количества свинца, необходимаго для капеляціи.**

Содержаніе золота въ сплавѣ.	Необходимое количество свинца для капеляціи 0.25 гр. сплава.
1000 тысячныхъ долей . . . . .	0.25 гр.
900       "       "       " . . . . .	2.50   "
800       "       "       " . . . . .	4.00   "
700       "       "       " . . . . .	5.50   "
600       "       "       " . . . . .	6.00   "
500       "       "       " . . . . .	6.40   "
400 и менѣе       "       " . . . . .	8.50   "

**Окончательное опредѣленіе.**

Для окончательнаго опредѣленія золота и серебра отвѣшпваютъ двѣ пробы, точно по 0.25 гр.; къ одной пробѣ прибавляютъ необходимое количество свинца, капелируютъ и опредѣляютъ вѣсъ *королька, состоящаго изъ золота и серебра.*

Другая проба служитъ для опредѣленія золота. Если первоначальный сплавъ *очень блѣдъ*, то онъ содержитъ больше, чѣмъ 500 тысячныхъ частей чистаго серебра.

Если сплавъ *зеленовато-желтый*, то онъ содержитъ 550—750 тысячныхъ частей благороднаго металла, въ которомъ серебро находится въ избыткѣ.

Но если сплавъ *красиво-желтаго цвѣта* или *красновато-желтаго*, то онъ содержитъ болѣе 700 тысячныхъ частей благороднаго металла и золото въ немъ *преобладаетъ.*

Поэтому если сплавъ *очень блѣдъ*, то отвѣшпваютъ еще столько чистаго серебра, сколько было найдено золота при предварительномъ испытаніи (производятъ квартованіе съ 1 частью серебра) и капелируютъ съ такимъ же количествомъ свинца, какое было употреблено для первой пробы.

При *зеленовато-желтой* окраскѣ первоначальнаго сплава, производятъ квартованіе съ 2 частями серебра<sup>1)</sup> и съ 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> частями серебра, когда сплавъ замѣтно *желтаго* или *красновато-желтаго* цвѣта.

**Обработка квартованнаго королька (изъ золота и серебра).**

Корольекъ снимаютъ съ капли посредствомъ пробирныхъ щипчиковъ и очищаютъ твердой щеточкой (корольковая щеточка),

(индійскій камень). Исслѣдуемымъ сплавомъ наносятъ на пробирномъ камнѣ равномерный штрихъ и рядомъ штрихи сплавовъ съ извѣстнымъ содержаніемъ золота. Эти штрихи обрабатываютъ одновременно разбавленной царской водкой и наблюдаютъ время, въ которое происходитъ раствореніе штриховъ; сплавы съ равнымъ содержаніемъ золота растворяются въ одно и то же время.

<sup>1)</sup> Ср. стр. 177.

обрабатываютъ на наковальнѣ молоткомъ и получаютъ круглый, около 1 мм. толщиной дискъ (рис. 43а). Последний прокаливаютъ на свѣжей капели, быстро охлаждаютъ, для чего, положивъ его на латунный листъ, прокатываютъ<sup>1)</sup> между двумя стальными валками и при этомъ получаютъ продолговатую полосу, (рис. 43б), которую снова прокатываютъ и свертываютъ въ роликъ (рис. 43с), бросаютъ его въ колбочку (рис. 44.I), обливаютъ 30 — 40 % см. свободной отъ хлора азотной кислотой, крѣпостью въ 22° Вѣ, нагреваютъ до кипѣнія и кипятятъ 10 минутъ. Сливъ затѣмъ кислоту, наливаютъ столько же кислоты въ 32° Вѣ и повторяютъ опять кипяченіе. Послѣ того, какъ и эта кислота слита, промываютъ, три раза декантируя дистиллированной водой, послѣ чего колбочку наполняютъ до краевъ шейки водой, закрываютъ небольшимъ тигелькомъ изъ огнеупорнаго камня или, при неимѣніи такового, фарфоровымъ тиглемъ и быстро переворачиваютъ колбочку (рис. 44.II), причемъ золотой роликъ падаетъ въ тигель. Удаливъ колбу,<sup>2)</sup> воду сливаютъ съ ролика, сушатъ, поставивъ тигель вмѣстѣ съ роликкомъ сначала передъ отверстиемъ муфеля, послѣ чего сильно прокаливаютъ въ муфельной печи, причемъ до этого бурый и мягкій роликъ становится твердымъ и принимаетъ красивую золотисто-желтую окраску. Послѣ охлаждения его взвѣшиваютъ. Вытя въсь его изъ вѣса золота и серебра, полученнаго при первой пробѣ, получаютъ количество серебра.

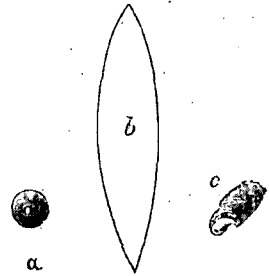


Рис. 43.

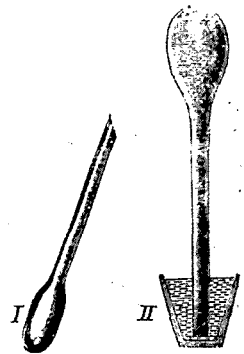


Рис. 44.

### 3. Опредѣленіе золота въ рудѣ.

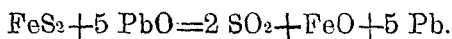
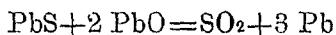
Руду, измельченную въ тончайшій порошокъ и просѣянную, сплавляютъ въ Парижскомъ тиглѣ № 9 съ окисью свинца, углемъ и какимъ-либо подходящимъ шлакомъ образующимъ веществомъ. Уголь возстановляетъ часть окиси свинца до металла, который сплавляется съ благороднымъ металломъ и въ видѣ королька опускается на дно, постороннія же примѣси переходятъ въ шлакъ. Послѣ охлаждения тигель разбиваютъ, освобождаютъ отъ шлака,

<sup>1)</sup> При обработкѣ молотомъ сплава золота съ серебромъ металлъ становится настолько хрупкимъ, что полученіе листочка съ ровными краями, путемъ прокатыванія дѣлается невозможнымъ. Вслѣдствіе этого, при обработкѣ такого листочка азотной кислотой, наибольшіе кусочки отщепляются, и золото не получается въ видѣ сплошнаго ролика, что, конечно, затрудняетъ дальнѣйшую работу. Прокаливъ же металлъ послѣковки и прокатки и быстро охладивъ его, получаютъ металлъ съ первоначальной его мягкостью.

<sup>2)</sup> При этомъ, чтобы избѣжать потери, необходимо принять слѣдующія мѣры предосторожности. Колбу вытягиваютъ вверхъ до уровня жидкости въ тиглѣ, затѣмъ удаляютъ ее ловкимъ поворотомъ внизъ.

капелируютъ свинцовый королекъ и получаютъ королекъ сплава золота съ серебромъ, который, какъ выше указано, обрабатываютъ азотной кислотой, и взвѣшиваютъ остающееся золото. *Извлеченіе благороднаго металла необходимо производить, по возможности малымъ количествомъ свинца, потому что при излишине большимъ избыткъ свинца, происходятъ при капелировании замѣтныя потери.*

Количество образующагося свинца всецѣло зависитъ отъ природы руды. Руды, которыя богаты *сѣрнистыми соединеніями*, дѣйствуютъ сильно возстановляющимъ образомъ, какъ это видно изъ нижеслѣдующихъ уравненій:



Слѣдствіемъ этого является въ такихъ случаяхъ или необходимость въ меньшемъ количествѣ угля, чѣмъ то, которое было вычислено для полученія желаемаго количества свинца, или прибавленіе угля оказывается совсѣмъ лишнимъ; наконецъ, при большомъ избыткѣ сульфидовъ, возстановляющее дѣйствіе руды приводитъ даже парализовать прибавленіемъ окислителей.

Возстановляющія руды узнаются по окраскѣ: онѣ *сѣры, синечерны, черны* или *желты* (пириты и т. п.). Руды, окрашенные въ краснобурый цвѣтъ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), дѣйствуютъ большею частью, какъ окислители:



поэтому къ пробирному образцу нужно прибавить больше угля, чтобы получить свинцовый королекъ желаемаго вѣса.

*Наибольше благоприятные результаты получаются при примѣненіи 30 гр. руды,\*) если свинцовый королекъ вѣситъ около 18 гр.*

Но чтобы составъ пробирнаго образца былъ таковъ, чтобы свинцовый королекъ вѣсилъ 18 гр., необходимо всегда производить предварительное испытаніе. Но прежде всего должно быть изслѣдовано дѣйствіе примѣняемыхъ реактивовъ.

### Изслѣдованіе реактивовъ.

Слѣдующіе реактивы употребляются для обыкновенной пробы на золото.

#### 1. Свинцовый глетъ ( $\text{PbO}$ ).

Свинцовый глетъ, важнѣйшій реактивъ, представляетъ собою *основной пламень* (флюсъ), дающій съ кремневою кислотой легкоплавкій спликатъ, но одновременно также является *освобождающимъ отъ сѣры* средствомъ при тигельной пробѣ на серебро и золото.

Глетъ долженъ быть сухимъ и свободнымъ отъ сурика, потому что послѣдній легко окисляетъ серебро и переводитъ въ

\*) Большею частью достаточно 30 гр. руды: при рудахъ очень богатыхъ золотомъ—10—15 гр.; при очень бѣдныхъ золотомъ необходимо употреблять до 120 гр. Срав. *Ricketts und Miller Notes on Assaying, New-York 1897, стр. 91.*

шлакъ, отчего получаютъ потери въ серебрѣ. Далѣе, глетъ долженъ быть свободнымъ отъ серебра, чего, однако, никогда почти не бываетъ; поэтому, разъ на всегда, содержаніе въ немъ серебра должно быть опредѣлено путемъ слѣдующаго опыта. Тщательно перемѣшиваютъ на листѣ глянцевитой бумаги:

120 гр. свинцоваго глета,  
60 гр. двууглекислаго натрія ( $\text{NaHCO}_3$ ),  
2 гр. виннаго камня

и смѣсь высыпаютъ въ Парижскій тигель № 9, покрываютъ слоемъ сухой, растертой въ порошокъ, неочищенной поваренной соли, тигель прикрываютъ крышкой и ставятъ его въ коксовую печь.

Какъ только смѣсь начинаетъ спокойно плавиться, тигель снимаютъ съ огня, постукиваютъ щипцами по стѣнкамъ его и слегка ударяютъ имъ о полъ, чтобы могущіе пристать къ стѣнкамъ тигля свинцовые шарики упали на дно его и соединились въ королекъ.

Послѣ охлажденія тигель разбиваютъ, отъ королька, находящагося на днѣ, отбиваютъ шлакъ молотомъ на наковальнѣ, капелируютъ его на капли, вѣсящей только на нѣсколько граммовъ больше самого королька, и взвѣшиваютъ полученный королекъ серебра. *Найденное такимъ путемъ серебро вычитается затѣмъ изъ вѣса, который получается при окончательной пробѣ.*

## 2. Двууглекислый натрій ( $\text{NaHCO}_3$ ).

## 3. Обезвоженная бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

2 и 3 реактивы не изслѣдуются.

## 4. Уголь (растертый въ порошокъ древесный уголь):

Для опредѣленія возстановляющей способности угля сплавляютъ:

свинцоваго глета 60 гр.  
двууглекислаго натрія 15 гр.  
угля 1 гр.

какъ выше указано, въ Парижскомъ тиглѣ № 9 подъ слоемъ поваренной соли, и послѣ охлажденія опредѣляютъ вѣсъ образовавшагося свинцоваго королька, и этимъ самымъ опредѣляютъ возстановляющую способность угля, выраженную въ граммахъ свинца.

1 гр. угля возстановляетъ около 30 гр. свинца.

## 5. Селитра ( $\text{KNO}_3$ )

служитъ въ качествѣ окислителя. Опредѣляютъ ея окисляющую способность, выраженную въ граммахъ свинца, для чего сплавляютъ подъ слоемъ поваренной соли смѣсь изъ

селитры	3 гр.
свинцоваго глета	60 „
угля	1 „
двууглекислаго натрія	15 „

и опредѣляютъ вѣсъ свинцоваго королька. Если 1 гр. угля возстановилъ (при опытѣ 4) Р гр. свинца, а по опыту 5-му получилъ р гр. свинца, то разница Р—р даетъ то количество свинца, которое окисляется 3 гр. селитры, и  $\frac{Р-р}{3}$  представляетъ собою количество свинца, окисляющагося 1 гр. селитры или окисляющую способность послѣдней.

1 гр. селитры окисляетъ около 4 гр. свинца.

### 6. Поваренная соль.

Обыкновенную продажную поваренную соль плавятъ въ большомъ гессенскомъ тиглѣ, содержимое котораго выливаютъ затѣмъ на желѣзный листъ съ загнутыми краями. Застывшую массу растираютъ въ грубый порошокъ и сохраняютъ въ закрытой стеклянкѣ.

Исслѣдовавъ реактивъ, приступаютъ къ предварительной пробѣ.

#### Предварительная проба.

Отвѣшиваютъ 5 гр. истертой въ тонкій порошокъ и просѣянной руды и смѣшиваютъ съ

80 гр.	свинцоваго глета
20 „	двууглекислаго натрія
5 „	буры

и, покрывъ слоемъ поваренной соли, сплавляютъ, какъ выше указано. Послѣ охлажденія взвѣшиваютъ освобожденный отъ шлака корольекъ.

Такъ какъ окончательную пробу мы въ большинствѣ случаевъ производимъ съ 30 гр. руды, то вѣсъ полученнаго королька при предварительной пробѣ, умноженный на 6, даетъ вѣсъ свинцоваго королька, который мы получили бы съ 30 гр. руды. При предварительной пробѣ могутъ быть слѣдующіе случаи:

#### 1. Полученный корольекъ вѣситъ 3 гр.

Слѣдовательно 30 гр. руды дали бы корольекъ =  $6 \times 3 = 18$  гр., т. е. корольекъ желаемаго вѣса. Въ этомъ случаѣ отвѣшиваютъ:

руды	30 гр.
свинцоваго глета	80 „
двууглекислаго натрія	30 „
буры	5 „

покрываютъ слоемъ поваренной соли и поступаютъ точно такъ, какъ при предварительной пробѣ.

2. *Получается свинцовый королекъ, вѣсящій меньше 3 гр.*

Руда обладаетъ возстановляющими свойствами, но не въ такой степени, чтобы при 30 гр. руды получился королекъ вѣсомъ въ 18 гр.; поэтому къ смѣси необходимо прибавить еще угля.

*Примѣръ* Предположимъ, что при предварительной пробѣ мы получили бы свинцовый королекъ въ 1 гр., то при окончательной пробѣ вѣсъ его равнялся бы  $6 \times 1 = 6$  гр. Чтобы получить свинцовый королекъ вѣсомъ въ 18 гр., мы должны прибавить столько угля, сколько необходимо для образования недостающаго количества свинца, т. е.  $18 - 6 = 12$  гр. Если возстановляющая способность нашего угля (см. стр. 183) будетъ  $= 30$  гр., то

$$\begin{aligned} 30 : 1 &= 12 : x \\ x &= 0.4 \text{ гр. угля.} \end{aligned}$$

Такимъ образомъ, къ смѣси нужно прибавить еще 0.4 гр. угля, чтобы получить королекъ приблизительно въ 18 гр.

3. *Возстановляется больше 3 гр. свинца.*

Руда дѣйствуетъ сильно возстановляюще, и возстановляющее дѣйствіе ея должно быть компенсировано какимъ либо окислителемъ (селитрой).

*Примѣръ.* Предположимъ, что королекъ, полученный при предварительной пробѣ  $= 6$  гр. Поэтому королекъ при окончательной пробѣ вѣсилъ бы  $6 \times 6 = 36$  гр., т. е. былъ бы тяжеле на 18 гр. Въ силу этого мы должны прибавить такое количество селитры, какое необходимо для окисленія 18 гр. свинца.

Если окисляющую способность селитры принять  $= 4$ , то мы имѣемъ:

$$\begin{aligned} 4 : 1 &= 18 : x \\ x &= 4.5 \text{ гр. селитры.} \end{aligned}$$

Такимъ образомъ необходимо прибавить 4.5 гр. селитры.

*Примѣчаніе.* При очень сильно возстановляющихъ рудахъ нужно было бы прибавлять столько селитры, что являлась бы опасность перехода пѣны черезъ край тигля. Въ такомъ случаѣ обжигаютъ около 40—50 гр. руды на плоской чашкѣ (обжигательной площадкѣ) въ муфелѣ и съ обожженной рудой производятъ предварительную и окончательную пробы, но полученный результатъ относятъ къ необожженной рудѣ.

4. *Свинецъ совсѣмъ не возстановляется.*

Руда относится или нейтрально или дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ.

Повторяютъ предварительную пробу, прибавивъ 1 гр. угля и такимъ образомъ легко узнаютъ, сколько угля нужно для окончательной пробы.

### Окончательная проба.

Для окончательной пробы употребляют, смотря по содержанию золота въ рудѣ, 30—120 *гр.* руды и столько же соды. Количество глета также варьируетъ съ количествомъ руды. Большею частью достаточно 80 *гр.* Въ нѣкоторыхъ случаяхъ приходится прибавлять до 240 *гр.* свинцоваго глета. Въ остальномъ поступаютъ точно такъ же, какъ и при предварительной пробѣ.

#### Обработка полученнаго при окончательной пробѣ королька изъ золота и серебра.

Сначала опредѣляютъ вѣсъ королька и затѣмъ отдѣляютъ золото отъ серебра азотной кислотой по стр. 181.

#### Платина = Pt. Ат. вѣсъ = 194·8.

Опредѣленіе платины производится только въ видѣ металла.

При этомъ мы различаемъ слѣдующіе случаи:

1. Платина находится въ солянокисломъ растворѣ или одна, или наряду съ другими металлами, исключая платиновые металлы.
2. Платина сплавлена съ золотомъ и серебромъ.
3. Платина сплавлена съ малыми количествами платиновыхъ металловъ, а также съ небольшими количествами неблагородныхъ металловъ. (Продажная платина).

#### 1. Платина находится въ солянокисломъ растворѣ или одна или наряду съ другими металлами.

Платину выдѣляютъ изъ раствора или въ видѣ *хлороплатината аммонія*  $[(NH_4)_2PtCl_6]$ , который разрушаютъ прокаливаніемъ и взвѣшиваютъ остающійся металлъ, или ее выдѣляютъ изъ раствора посредствомъ восстановителей непосредственно въ видѣ металла, или, наконецъ, платину осаждаютъ при нагрѣваніи сѣродородомъ въ видѣ сульфида, который прокаливаніемъ переводятъ въ металлическую платину. Первые два метода выдѣленія платины позволяютъ производить *отдѣленіе ея почти отъ всѣхъ металловъ*, между тѣмъ какъ послѣдній методъ даетъ возможность прямого отдѣленія платины отъ *щелочныхъ, щелочноземельныхъ металловъ* и отъ металловъ *группы стѣрнистаго аммонія*, но не отъ группы сѣрнистаго водорода.

#### а) Выдѣленіе платины въ видѣ хлороплатината аммонія.

По возможности концентрированный растворъ почти вполне нейтрализуютъ амміакомъ, прибавляютъ избытокъ хлористаго аммонія и много абсолютнаго алкоголя, даютъ постоять 12 часовъ подъ стекляннымъ колоколомъ, фильтруютъ черезъ взвѣшенную наполненную азбестомъ трубочку для фильтрованія, длиною въ 10—15 *см.*, промываютъ 80%<sub>0</sub>-нымъ алкоголемъ до тѣхъ поръ, пока

нѣсколько капель фильтрата, выпаренныхъ и слабо прокаленныхъ на платиновой пластинкѣ, уже больше не будутъ оставлять осадка; послѣ чего сушатъ, пропуская приблизительно при  $90^{\circ}$  воздухъ. Послѣ охлаждения взвѣшиваютъ, вставляютъ въ трубку пробку изъ прокаленного азбеста <sup>1)</sup> и снова взвѣшиваютъ, чтобы узнать вѣсъ пробки. Пропускаютъ затѣмъ сухую струю водорода, нагреваютъ, по возможности, при низкой температурѣ на голомъ огнѣ, пока не прекратится выдѣленіе хлористаго водорода и весь нашатырь не будетъ удаленъ, даютъ охладиться въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ.

Вмѣсто азбестоваго фильтра осадокъ можетъ быть отфильтрованъ черезъ обыкновенный невзвѣшенный бумажный фильтр. Еще влажный послѣ промыванія алкоголемъ осадокъ переносятъ вмѣстѣ съ фильтромъ въ помѣстительный фарфоровый тигель, но такъ, чтобы верхушка конуса фильтра была обращена кверху и, закрывъ тигель, прокаливаютъ. Прокаливаніе должно производиться съ величайшей осторожностью, въ противномъ случаѣ, возможны значительныя потери. При этомъ слѣдуетъ поступать слѣдующимъ образомъ. Сначала сушатъ осадокъ все время въ закрытомъ тиглѣ, очень слабо нагревая послѣдній надъ самымъ небольшимъ пламенемъ и, какъ только исчезнетъ запахъ спирта, постепенно повышаютъ жаръ до ярко-краснаго каленія. При этомъ во время *всей этой операции* изъ тигля не должны выходить *видимыя* пары. Разложеніе закончено когда при закрытомъ тиглѣ не будетъ чувствоваться рѣзкій запахъ. Лишь съ этого момента открываютъ тигель, прислоняютъ къ нему обратной стороной крышку, внутренняя поверхность которой всегда покрыта углемъ, и прокаливаютъ при доступѣ воздуха, пока совершенно не сгоритъ уголь, происшедшій отъ фильтра. Часто внутри, на верхней части тигля, а также на крышкѣ образуется налетъ платины <sup>2)</sup>; поэтому тигель долженъ быть постоянно взвѣшиваемъ съ крышкой.

*Примѣчаніе.* Если при вышеописанномъ осажденіи хлороплатината аммонія является опасеніе, что къ этой соли примѣшаны другія тѣла, напр., хлористый натрій и проч., то осадокъ послѣ промывки алкоголемъ сушатъ, затѣмъ растворяютъ въ водѣ и осаждаютъ платину, какъ указано на стр. 39 ртутью, промываютъ разбавленной соляной кислотой, потомъ водой, послѣ чего взвѣшиваютъ.

Получающіеся результаты удовлетворительны, но, все-таки, платины получается меньше дѣйствительнаго ея количества; болѣе точные результаты даетъ ниже слѣдующій способъ.

<sup>1)</sup> Хлороплатинатъ аммонія при нагреваніи растрескивается и поэтому возможна потеря, которую однако можно избѣгнуть, если вещество заключить между двумя азбестовыми пробочками.

<sup>2)</sup> При сухой перегонкѣ фильтра образуется окись углерода и при разложеніи хлороплатината образуется хлоръ. Оба эти газа совмѣстно дѣйствуютъ на металлическую платину, давая съ ней летучія платиновыя соединенія ( $PtCl_2$ ,  $CO$ — $PtCl_2$ ,  $2 CO$  и  $2 PtCl_2$ ,  $3 CO$ ), которыя, однако, позже, подъ влияніемъ имѣющагося водяного пара, разлагаются, образуя вышеуказанный налетъ. Чтобы избѣжать поэтому потери въ платинѣ, разложеніе производить въ помѣстительномъ тиглѣ.



## б) Выдѣленіе платины посредствомъ возстановителей.

Растворъ, выпаренный отъ избытка кислоты, вливаютъ въ помѣстительную Эрленмейеровскую колбу, къ шейкѣ которой прилаженъ пришлифованный обратно поставленный холодильникъ. Растворъ нейтрализуютъ амміакомъ, прибавляютъ избытокъ муравьиной кислоты и немного уксуснокислаго аммонія, разбавляютъ все приблизительно до 200 к. см. и нагрѣваютъ въ водяной банѣ при температурѣ около 80°С, пока не уменьшится сильное выдѣленіе угольной кислоты. Затѣмъ, вставивъ холодильникъ, кипятятъ 24 часа. Выдѣлившійся металлъ отфильтровываютъ промываютъ его сначала разбавленной соляной кислотой, затѣмъ водой, сушатъ и прокалываютъ.

## 2. Платина сплавлена съ золотомъ и серебромъ.

Рѣдко можно встрѣтить сплавъ, который состоялъ бы только изъ указанныхъ трехъ благородныхъ металловъ; большею частью въ составъ сплава входитъ еще и мѣдь. Поэтому сначала удаляютъ, какъ указано при золотѣ (см стр. 177), неблагородный металлъ путемъ капеляціи со свинцомъ и обрабатываютъ выкованный и прокатанный корольекъ чистой концентрированной сѣрной кислотой. Азотная кислота для этого отдѣленія не годится, такъ какъ платина съ серебромъ въ ней растворяется. Послѣ 10-минутнаго кипяченія все серебро растворяется, при условіи, чтобы на 1 часть платины приходилось, по меньшей мѣрѣ, 2 части серебра, что большею частью и бываетъ. Если подозреваютъ, что въ сплавѣ больше платины, чѣмъ то количество ея, которое отвѣчаетъ вышеуказанному отношенію, то прибавляютъ еще чистаго серебра и капелируютъ съ 1 гр. свинца.

Проклятивъ 10 минутъ въ сѣрной кислотѣ, даютъ раствору нѣсколько охладиться, сливаютъ сѣрную кислоту и повторяютъ эту обработку королька кислотой еще разъ. Оставшійся металлъ (роликъ или порошокъ) промываютъ трижды декантацией водой, прокалываютъ и взвѣшиваютъ, какъ указано при золотѣ, и опредѣляютъ сумму золота и платины, каковое количество, вычтенное изъ вѣса первоначальнаго королька сплава благородныхъ металловъ, даетъ вѣсъ серебра.

## Отдѣленіе золота отъ платины.

*Принципъ.* Если сплавъ золота съ платиной обработать азотной кислотой, то послѣдняя не окажетъ никакого вліянія на эти металлы. Но если въ сплавѣ на 1 часть золота и платины приходится 3 части серебра, то при продолжительной обработкѣ сначала 22 градусной затѣмъ 32 градусной кислотой вся платина переходитъ вмѣстѣ съ серебромъ въ растворъ.

*Производство отдѣленія.* Къ корольку сплава золота съ платиной прибавляютъ тройное по вѣсу количество чистаго серебра, капелируютъ съ 1 гр. свинца, выковываютъ и прокалываютъ корольекъ, обрабатываютъ его азотной кислотой и взвѣшиваютъ ос-

тающійся металлъ, снова производятъ квартованіе съ 3 частями чистаго серебра и повторяютъ вышеуказанную обработку азотной кислотой. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока остающееся золото не покажетъ постоянного вѣса, что большею частью бываетъ послѣ трехкратнаго повторенія этой операціи.

Вмѣсто отдѣленія золота отъ платины по только что описанному способу, можно королекъ, состоящій изъ золота и платины, растворить въ царской водкѣ и осадить золото желѣзнымъ купоросомъ (см. стр 177). Методъ очень хорошъ.

По *Vaino*<sup>1)</sup> и *Seemann*'у отдѣленіе совершается значительно быстрѣе, если золото осадить перекисью водорода изъ раствора, сдѣланнаго щелочнымъ посредствомъ ѣдкаго нагря. При этомъ выпадаетъ только золото. Для опредѣленія платины послѣднюю осаждаютъ при *температурѣ кипѣнія* изъ кислаго раствора въ видѣ сульфида, который путемъ прокаливанія въ фарфоровомъ тиглѣ переводятъ въ металлъ.

### 3. Анализъ продажной платины по методу Deville-Stass'a.

5 гр. платинового сплава<sup>2)</sup> кладутъ съ десятикратнымъ количествомъ свинца въ тигель, приготовленный изъ очищеннаго ретортнаго угля и, помѣстивъ этотъ тигель во избѣжаніе малѣйшаго окисленія, въ выполненный древеснымъ углемъ глиняный тигель, прскалываютъ въ продолженіе 4—5 часовъ приблизительно при 1000° С. Послѣ охлажденія нагрѣваютъ свинцовый королекъ съ очень разбавленной азотной кислотой до тѣхъ поръ, пока нельзя уже будетъ констатировать выдѣленіе газовъ.

Мы получаемъ при этомъ **растворъ А**, который содержитъ около 98.4% всего количества взятаго свинца, весь *паладій* и *мѣдь* и небольшія количества *платины*, *родія* и *железа*, и **остатокъ В**, въ видѣ чернаго металлическаго порошка, который, отфильтрованный и промытый, содержитъ остальную часть *родія* и *платины* и весь *рутеній* и *иридій*.

#### Обработка азотнокислаго раствора А.

Свинецъ осаждаютъ разбавленной сѣрной кислотой, взятой въ количествѣ нѣсколько большемъ, чѣмъ слѣдуетъ по вычисленію, въ видѣ сѣрнокислаго свинца и отфильтровываютъ.

Если сѣрнокислый свинецъ чисто-бѣлаго цвѣта, то его промываютъ водой, содержащей сѣрную кислоту. Если же онъ не абсолютно бѣлъ, то его промываютъ растворомъ углекислаго аммонія, пока не будетъ достигнута желаемая бѣлизна; при этомъ незначительныя количества свинца растворяются.

Поэтому, для выдѣленія углекислаго свинца изъ промывной жидкости, послѣднюю концентрируютъ, фильтруютъ, подкисляютъ соляной кислотой и прибавляютъ къ главному фильтрату.

<sup>1)</sup> Berliner Berichte 1899, стр. 1971.

<sup>2)</sup> Всякая продажная платина содержитъ еще и другіе платиновые металлы, преимущественно же иридій.

Растворъ выпариваютъ приблизительно до 100 *к. см.* и на холоду вливаютъ его въ насыщенный растворъ хлористаго аммонія, послѣ чего нагреваютъ до кипѣнія и даютъ охладиться. Выдѣляющіеся при этомъ хлороплатинатъ аммонія отфильтровываютъ, промываютъ насыщеннымъ растворомъ хлористаго аммонія и такимъ образомъ получаютъ главную часть платины

Къ фильтрату отъ хлороплатината аммонія прибавляютъ муравьиной кислоты и уксуснокислаго аммонія и кипятятъ, какъ указано на стр. 188 b.

При этомъ осаждаются: *остатокъ платины, палладій и родій*, которые отфильтровываютъ. Въ *фильтратъ* находятся *мѣдь и желѣзо*, опредѣляемые обычнымъ путемъ. Осажденный муравьиной кислотой черный металлическій порошокъ сплавляется послѣ просушки и слабого прокаливанія съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ въ фарфоровомъ тиглѣ. Сплавъ обрабатываютъ водой, декантируютъ отъ неизмѣнившейся *платины*, промываютъ попеременно углекислымъ аммоніемъ и азотной кислотой, чтобъ удалить слѣды сѣрнокислаго свинца, затѣмъ разбавленной плавиковой кислотой и наконецъ водой, послѣ чего сушатъ и взвѣшиваютъ. Фильтратъ отъ платины содержитъ *палладій и родій*. Палладій осаждаютъ двуцианистой ртутью и затѣмъ кипятятъ до исчезновенія запаха синильной кислоты. Объемистый, желтовато-бѣлый, слизистый осадокъ цианистаго палладія промываютъ сначала декантированіемъ, затѣмъ на фильтрѣ, сушатъ, очень осторожно прокаливаютъ, заканчивая сильнымъ прокаливаніемъ на паяльникѣ до полного разложенія образовавшагося параціана и, наконецъ, прокаливаютъ въ струѣ водорода (какъ при сѣрнистой мѣди по Rose, см. стр. 129), чтобы снова возстановить окисленный палладій. Какъ только удаляютъ пламя, прерываютъ струю водорода, чтобы воспрепятствовать поглощенію послѣдняго металломъ и взвѣшиваютъ по охлажденію.

Въ *фильтратѣ* отъ цианистаго палладія осаждаютъ *родій*, какъ выше указано, муравьиной кислотой, сушатъ, прокаливаютъ въ струѣ водорода, даютъ въ ней охладиться и взвѣшиваютъ.

### Обработка остатка В.

Промытый остатокъ обрабатываютъ при нагреваніи въ теченіи 6 часовъ разбавленной царской водкой (2 объема азотной кислоты, 8 объемовъ концентрированной соляной кислоты и 90 объемовъ воды). При этомъ получается **растворъ С**, содержащій остальную часть *свинца, платины и родія*, и **остатокъ D**, состоящій изъ сѣрыхъ пластинокъ *иридія и рутенія*.

### Обработка раствора С.

Изъ раствора, выпареннаго до небольшого объема, удаляютъ свинецъ сѣрной кислотой, снова выпариваютъ, растворяютъ въ соляной кислотѣ, разбавляютъ приблизительно до 100 *к. см.* и осаждаютъ еще вмѣющуюся платину, вливъ солянокислый растворъ въ насыщенный холодный растворъ хлористаго аммонія,

точно такъ, какъ указано при А. Полученный осадокъ хлороплатината аммонія, содержащаго родій, промываютъ насыщеннымъ растворомъ хлористаго аммонія и оставляютъ на время осадокъ въ сторону.

Фильтратъ вмѣстѣ съ промывной водой выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока при охлажденіи концентрированнаго раствора снова не выпадетъ хлороплатинатъ аммонія, содержащій родій. Осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ, какъ выше указано.

Оба осадка вмѣстѣ съ фильтрами еще влажными кладутъ въ маленькій взвѣшенный фарфоровый тигель, сушатъ, восстанавливаютъ при низкой температурѣ въ струѣ свѣтильнаго газа и нагрѣваютъ тигель для удаленія угля, образуемаго фильтрами, по возможности, при низкой температурѣ въ муфельной печи. Полученные такимъ путемъ металлы (платина + родій) взвѣшиваютъ. Для отдѣленія родія отъ платины сплавляютъ полученный такимъ образомъ губчатый металлъ въ той же чашкѣ съ кислымъ сѣрно-кислымъ калиемъ, повышая постепенно температуру, приблизительно нѣсколько выше темно-краснаго каленія. Полученный сплавъ выщелачиваютъ водой, отфильтровываютъ неизмѣнившуюся платину, могущую содержать еще родій, промываютъ, сушатъ и снова сплавляютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока родій не будетъ совершенно извлеченъ, что легко узнается по окраскѣ сплава: послѣдній, при отсутствіи родія, черезъ 10 минутъ не долженъ уже больше показывать желтаго окрашивания.

*Платину*, какъ указано при А промываютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ.

Соединенные фильтраты отъ платины содержатъ родій и иногда также немного платины. Поэтому осажденіе ихъ производятъ снова амміакомъ, уксусной и муравьиной кислотами при продолжительномъ кипяченіи. Осажденный металлъ отфильтровываютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ, а затѣмъ сплавляютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ при замѣтномъ красномъ накаливаніи, послѣ чего обрабатываютъ охладившійся сплавъ водой. Если при этомъ остается остатокъ, то его отфильтровываютъ, взвѣшиваютъ и затѣмъ обрабатываютъ царской водкой. Раствореніе въ послѣдней указываетъ на платину, нераствореніе — на родій.

Второй фильтратъ отъ родій-содержащаго хлороплатината аммонія разбавляютъ водой, прибавляютъ къ нему муравьиной кислоты и уксуснокислаго аммонія и подвергаютъ легкому кипяченію въ теченіе 2—3 дней въ Эрленмейеровской колбѣ съ обратво поставленнымъ холодильникомъ. Испаряющуюся, несмотря на обратво поставленный холодильникъ, жидкость замѣщаютъ очень разбавленнымъ растворомъ муравьинокислаго аммонія. Такимъ путемъ осаждаются еще дальнѣйшія небольшія количества *платины* и *родія*, которые, будучи отфильтрованы, отдѣляются другъ отъ друга, какъ выше описано, сплавленіемъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ. Въ фильтратѣ всегда еще могутъ быть незначительные слѣды *платины* и *родія*, наряду съ слѣдами желѣза.

Сначала выдѣляютъ желѣзо, прибавивъ для этого хлорной воды и затѣмъ амміаку; отфильтровываютъ выпавшій гидратъ окиси желѣза, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Чтобы получить, наконецъ, послѣдніе слѣды платины и родія, выпариваютъ фильтратъ отъ гидрата окиси желѣза и остатокъ нагреваютъ съ азотной кислотой для полного разрушенія хлористаго аммоніа, и снова кипятятъ продолжительное время съ муравьиной кислотой и уксуснокислымъ аммоніемъ. Полученные такимъ путемъ слѣды платины и родія промываютъ плавиковою кислотой и обрабатываютъ ихъ совмѣстно съ главнымъ количествомъ этихъ металловъ.

### Обработка остатка D.

Оставшіяся при обработкѣ разбавленной царской водкой нерастворенными сѣрыя пластинки, состоящія изъ *иридія*, *рутенія* и незначительныхъ количествъ *желѣза*, отфильтровываютъ, сушатъ, прокалываютъ въ струѣ водорода или свѣтильнаго газа и взвѣшиваютъ.

Взвѣшенный металлъ сплавляютъ съ селитрой и поташомъ въ тигль изъ чистаго золота. Для этого кладутъ въ тигель предварительно сплавленную смѣсь изъ 3 *гр.* селитры и 10 *гр.* поташа, прибавляютъ металлъ и нагреваютъ два часа до *темно-краснаго* каленія, причемъ рутеній окисляется вполне въ растворимый въ водѣ рутеновокислый калий ( $K_2RuO_4$ ), а иридій въ  $Jr_2O_3$ ,<sup>1)</sup> которая со щелочамъ даетъ соединеніе, только частью растворяющееся въ водѣ.

Охлажденный сплавъ обрабатываютъ водой и растворъ вмѣстѣ съ суспендированной въ немъ  $Jr_2O_3$  вливаютъ въ цилиндръ съ притертой пробкой, даютъ осадку осѣсть и сливаютъ прозрачный растворъ въ реторту.

Оставшійся въ цилиндрѣ осадокъ до тѣхъ поръ промываютъ разбавленными растворами хлорноватистокислаго натрія и соды, пока онъ уже больше не будетъ окрашенъ въ *желтый* цвѣтъ. Слитую жидкость присоединяютъ къ главному раствору въ ретортѣ.

Этотъ растворъ содержитъ *весь рутеній и часть иридія*. Его насыщаютъ на холоду хлоромъ, отгоняютъ и собираютъ дестилляты въ смѣси изъ перегнаннаго надъ ѣдкимъ кали спирта и чистой соляной кислоты.

По окончаніи дестилляціи алкогольный дестиллятъ выпариваютъ до-суха и полученный хлористый рутеній возстановляютъ въ струѣ водорода до металла, который послѣ взвѣшиванія изслѣдуютъ на чистоту. Онъ безъ остатка долженъ раствориться въ концентрированномъ растворѣ хлорноватистокислаго натрія.

Оставшаяся въ ретортѣ жидкость выпариваютъ до небольшого объема, прибавляютъ къ ней нерастворимый промытый въ цилиндрѣ хлорноватистокислымъ натріемъ и содой остатокъ и кипятятъ, прибавивъ немного спирта, съ ѣдкимъ натромъ до осажденія всего иридія.

<sup>1)</sup> Ср. *W. Palmaer, Z. f. anorg. Ch. 10 (1896), S. 332.*

Черно-голубой осадокъ, состоящій изъ окиси иридія и небольшихъ количествъ гидрата окиси желѣза, отфильтровываютъ, промываютъ и продолжительное время прокалываютъ. Содержащуюся въ немъ окись желѣза извлекаютъ соляной кислотой, содержащей небольшое количество іодистаго аммонія, а оставшуюся окись иридія обрабатываютъ послѣдовательно водой, хлоромъ и плавиковою кислотой, чтобы удалить золото, попавшее сюда изъ тигля, и кремневую кислоту, попавшую изъ фѣдкаго натра, послѣ чего прокалываютъ въ струѣ водорода и полученный *иридій* взвѣшиваютъ.

Находящееся въ солянокислой вытяжкѣ желѣзо осаждаютъ въ видѣ гидрата окиси желѣза, взвѣшиваютъ и нагрѣваніемъ въ струѣ водорода и хлористаго водорода превращаютъ въ летучее хлористое желѣзо и такимъ путемъ изслѣдуютъ на чистоту его.

Для изслѣдованія платины на присутствіе незначительныхъ примѣсей *F. Mylius* и *F. Förster* (В. В. 1892, стр. 665) рекомендуютъ употреблять три отдѣльныя пробы, по 10 *гр.* каждая. Одну пробу изслѣдуютъ на присутствіе *палладія, иридія и рутенія* только что описанному способу *Deville*'я и *Stass*'а, путемъ сплавленія со *свинцомъ*. Вторая проба служитъ для опредѣленія *желѣза*, для чего металлъ растворяютъ въ царской водкѣ, платиновые металлы выдѣляютъ муравьиной кислотой и въ фильтратѣ опредѣляютъ желѣзо. Въ третьей пробѣ опредѣляютъ *родій, серебро, медь* и *свинецъ*, для чего даютъ платинѣ посредствомъ нагрѣванія при 280° (пары хинолина) въ струѣ окиси углерода и хлора улетучиться въ видѣ  $PtCl_2CO$  и проч., а въ остаткѣ опредѣляютъ вышеперечисленныя тѣла.

*Примѣчаніе.* Опредѣленіе желѣза въ отдѣльной пробѣ особенно рекомендуется, такъ какъ при способѣ сплавленія со свинцомъ всегда поглощается желѣзо изъ угольнаго тигля.

## Селень и Теллуръ.

Селень=Se. Ат. вѣсъ=79.2.

Опредѣляется въ видѣ элемента **Se**.

При опредѣленіи селена слѣдуетъ принять во вниманіе слѣдующіе три случая:

I. Селень находится въ видѣ селенистоокислой соли щелочного металла или въ видѣ селенистой кислоты.

II. Селень находится въ видѣ селеновоокислой соли щелочного металла или въ видѣ селеновой кислоты.

III. Селень находится въ видѣ селеноціанистаго калия.

I. Селень находится или въ видѣ селенистоокислой соли или въ видѣ свободной селенистой кислоты. Растворъ подкисляютъ соляной кислотой, насыщаютъ сѣрнистымъ газомъ, кипятятъ и фильтруютъ черезъ тигель *Gooch*'а, промываютъ водой, затѣмъ абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ при 105°С и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Выдѣленіе селена сѣрнистымъ ангидридомъ всегда количественно, безразлично, концентрированъ ли, или разбавленъ растворъ, содержитъ ли онъ много или мало свободной соляной кислоты. Последнее обстоятельство важно для отдѣленія селена отъ теллура. Теллуръ въ присутствіи большого количества хлористаго водорода не осаждается двуокисью сѣры (срав. стр. 195).

Фосфористая кислота не осаждаетъ селена на холоду изъ крѣпкаго солянокислаго раствора селенистой кислоты. Этимъ свойствомъ селена пользуются при отдѣленіи его отъ ртути (срав. стр. 197).

II. *Селенъ находится въ видѣ селеновокислой соли щелочного металла или въ видѣ свободной селеновой кислоты.* Такъ какъ селенъ въ формѣ селеновой кислоты не осаждается сѣрнистымъ ангидридомъ, фосфористой кислотой и сѣрководородомъ, то она должна быть всегда возстановляема въ селенистую кислоту путемъ продолжительнаго кипяченія съ соляной кислотой (см. томъ I, стр. 416), послѣ чего поступаютъ, какъ указано въ I случаѣ.

III. *Селенъ находится въ видѣ селеноціанистаго калия.* Къ раствору, по возможности концентрированному, прибавляютъ соляной кислоты, нагреваютъ до кипѣнія, даютъ осѣсть, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, сушатъ при 105°C и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Изъ очень разбавленнаго раствора селеноціанистаго калия селенъ выдѣляется по этому методу, но очень медленно; поэтому цѣлесообразно растворъ употреблять, по возможности, концентрированный, или, если это невозможно, продолжительное время кипятить съ соляной кислотой и передъ фильтрованіемъ дать раствору долго постоять.

На практикѣ селенъ въ большинствѣ случаевъ находится не въ видѣ селенистой или селеновой кислоты, не въ видѣ селеноціанистаго калия, но въ видѣ *нечистаго селена* (селеноваго или) или *селенистаго металла* (селенида), и, смотря по способу обработки этихъ тѣлъ, селенъ опредѣляютъ по тому или другому изъ вышеприведенныхъ способовъ.

При обработкѣ селена или селенида концентрированной азотной кислотой<sup>1)</sup> или царской водкой, весь селенъ переходитъ въ растворъ въ видѣ селенистой (но не селеновой) кислоты. Послѣ многократнаго выпариванія раствора съ соляной кислотой для удаленія азотной кислоты, осаждаютъ селенъ сѣрнистымъ газомъ, какъ указано при I случаѣ.

Если селенъ или селениды, измельченные въ очень тонкій порошокъ, тщательно растереть съ 6 частями смѣси, состоящей изъ двухъ частей соды и 1 части селитры, и, покрывъ слоемъ такой смѣси изъ соды и селитры, *постепенно* нагревать въ никкелевомъ тиглѣ до плавленія всей массы, то весь селенъ переходитъ въ сплавъ въ видѣ селеновокислой щелочи, которая, при выщелачиваніи водой, переходитъ въ растворъ и такимъ образомъ селенъ можетъ быть отдѣленъ отъ имѣющихся въ большинствѣ случаевъ оки-

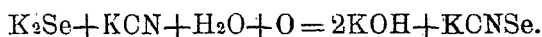
<sup>1)</sup> Селенистая ртуть не поддается дѣйствию азотной кислоты, но только дѣйствию царской водки.

словъ. Полученный такимъ путемъ растворъ содержитъ часто небольшія количества свинца. Для удаленія послѣдняго прибавляютъ къ фильтрованному раствору сероводородной воды, фильтруютъ, кипяченіемъ освобождаютъ фильтратъ отъ сернистаго водорода, сильно подкисляютъ соляной кислотой, кипятятъ до прекращенія выдѣленія хлора и осаждаютъ селень сернистой кислотой, какъ указано въ I случаѣ.

*Примѣчаніе.* Нагрѣваніе сплава съ содой должно производиться очень постепенно, такъ какъ селень легко улетучивается, отчего могутъ произойти замѣтныя потерп.

Очень хорошо опредѣляются селень и многія селеновыя соединенія слѣдующимъ образомъ. Сплавляютъ сухой, истертый въ порошокъ селеновый иль, по возможности, при низкой температурѣ въ струѣ водорода <sup>1)</sup> съ 12 частями цианистаго калия. Послѣ 15-ти минутнаго спокойнаго плавленія массы, даютъ охладиться въ струѣ водорода, выщелачиваютъ водой, нагрѣваютъ до кипѣнія и обрабатываютъ безцвѣтный растворъ, какъ указано при III.

Нагрѣваніе селеноцианистаго калия необходимо передъ подкисленіемъ, такъ какъ почти всегда въ сплавѣ имѣются небольшія количества селенистаго калия (K<sub>2</sub>Se), который при подкисленіи соляной кислотой разлагается, выдѣляя селенистый водородъ. Посредствомъ кипяченія селенистаго калия съ избыткомъ имѣющагося цианистаго калия, первый легко переходитъ въ селеноцианистый калий:



## Теллуръ = Te. Ат. вѣсъ = 127.6.

Опредѣляется въ видѣ **теллура (Te)**.

Если пропускать въ солянокислый растворъ теллуристой кислоты сернистый газъ, то осаждается количественно черный теллуръ, при условіи, чтобы растворъ не содержалъ слишкомъ много соляной кислоты. Если теллуристая кислота растворена въ 200 куб. см. соляной кислоты уд. вѣса 1.175, то изъ такого раствора сернистый газъ не осаждаютъ на холоду теллура. Но при разбавленіи этого раствора равнымъ объемомъ воды сернистый газъ выдѣляется при температурѣ кипѣнія весь теллуръ. Послѣдній отфильтровываютъ, промываютъ водой до исчезновенія реакціи на хлоръ, затѣмъ алкоголемъ сушатъ при 105°C и взвѣшиваютъ. Окисленіе теллура во время высушиванія настолько незначительно, что оно въ расчетъ не принимается <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Для этого употребляютъ тигель Rose (рис. 33 стр. 129) или стеклянную колбу изъ тугоплавкаго стекла, съ длинной шейкой; воздухъ вытѣсняется изъ колбы пропусканіемъ черезъ нее водорода. Трубка, приводящая газъ, должна быть настолько широка, чтобы она почти выполняла шейку колбы.

<sup>2)</sup> Такъ, мой ассистентъ, R. Philipp, опредѣлялъ теллуръ въ 25 г. см. раствора чистаго хлористаго теллура. Для этого онъ осадилъ сернистой кислотой,



## Отдѣленіе селена и теллура отъ металловъ V, IV и III группъ.

При пропусканиі сѣрнистаго газа въ умѣренно крѣпкой солянокислый растворъ селенъ и теллуръ осаждаются количественно остальные же металлы остаются въ растворѣ.

### Отдѣленіе селена и теллура отъ металловъ II группы.

#### I. Отъ мѣди, висмута и кадмія.

Пропускаютъ при температурѣ кипѣнія сѣрнистый газъ въ солянокислый растворъ, причемъ осаждаются селенъ, теллуръ и большею частью немного висмута. Полученный осадокъ, отфильтрованный и промытый, растворяютъ въ азотной кислотѣ, растворъ выпариваютъ до-суха, растворяютъ въ концентрированной соляной кислотѣ, разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды и осаждаютъ сѣрводородомъ. Осадокъ, состоящій изъ трехъ сульфидовъ, промываютъ и затѣмъ обрабатываютъ растворомъ сѣрнистаго натрія, причемъ селенъ и теллуръ растворяются, а висмутъ остается нераствореннымъ въ видѣ бурого сульфида, который удаляютъ фильтрованіемъ.

Растворъ, содержащій селенъ и теллуръ, подкисляютъ азотной кислотой, осторожно выпариваютъ до-суха и остатокъ кипятятъ до тѣхъ поръ съ 200 куб. см. соляной кислоты уд. вѣса 1.175, пока не прекратится выдѣленіе хлора. Послѣ этого отфильтровываютъ выдѣлившуюся сѣру черезъ тигель Goosch'a и насыщаютъ фильтратъ сѣрнистымъ газомъ, при чемъ весь селенъ осаждается. Его отфильтровываютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ сначала смѣсью, состоящей изъ 90 объемовъ соляной кислоты, и 10 объемовъ воды, затѣмъ разбавленной соляной кислотой, наконецъ, абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ при 105° и взвѣшиваютъ. Фильтратъ, содержащій теллуръ, разбавляютъ равнымъ объемомъ воды и при кипяченіи осаждаютъ сѣрнистымъ газомъ, фильтруютъ, промываютъ водой до исчезновенія реакціи на хлоръ, затѣмъ абсолютнымъ алкоголемъ сушатъ и взвѣшиваютъ.

отфильтровалъ теллуръ черезъ Goosch-Neubaer'овскій тигель и получилъ при просушкѣ осадка

- a) на воздухѣ при 105°: . . . . . 0.0647, 0.0647 0.0649 гр. Те  
 b) въ струѣ водорода: . . . . . 0.0645, 0.0650 — гр. Те  
 c) » CO<sub>2</sub> . . . . . 0.0650 гр. Те.

Присутствіе азотной а также сѣрной кислоты препятствуетъ полнотѣ осажденія теллура двуокисью сѣры. Поэтому если хотятъ выдѣлить теллуръ посредствомъ SO<sub>2</sub>, то растворъ не долженъ содержать обѣ эти кислоты. Для удаленія азотной кислоты прибавляютъ хлористый натрій или аммоній къ раствору и нѣсколько разъ выпариваютъ съ соляной кислотой. Прибавленіе хлористаго натрія и т. п. по *B. Brauner'y* безусловно необходимо, потому что, въ противномъ случаѣ, теллуръ улетучивается въ измѣримыхъ количествахъ въ видѣ хлорида.

По *A. Gubier'y* (*B. V. 34* (1901), стр. 2734) всѣ эти непріятныя стороны осажденія теллура устраняются, если выдѣленіе его производить при нагрѣваніи посредствомъ гидразингидрата или солянокислаго гидразина (но не сѣрноокислаго). См. также *P. Jannasch und M. Müller, B. V. 31* (1893) стр. 2393.

*Примѣчаніе.* Вышеописанный методъ очень пригоденъ для отдѣленія селена и теллура отъ небольшихъ количествъ висмута, но онъ непримѣнимъ для отдѣленія селена (и теллура) отъ мѣди. При этомъ образуются, смотря по условіямъ опыта, большія или меньшія количества селенистой мѣди, которыя сѣрнистымъ натріемъ не разлагаются количественно.<sup>1)</sup>

## 2. Отъ сурьмы, олова и мышьяка.

Если сурьма находится въ большихъ количествахъ, то по *Rose*<sup>2)</sup> къ раствору прибавляютъ винной кислоты и осаждаютъ селень и теллуръ сѣрнистой кислотой.

По *Muthmann*'у и *Schröder*'у (*Z. f. anorg. Chemie* **14** (1897), стр. 433) это отдѣленіе сурьмы и теллура другъ отъ друга не количественное, сурьма всегда выпадаетъ съ теллуромъ. Однако, по *A. Gubier*'у достигается полное отдѣленіе, если теллуръ осаждаютъ посредствомъ солянокислаго гидразина (но не сульфата) см. *Zeitschr. f. anorg. Ch.* **32** (1902) стр. 263.

## 3. Отъ ртути.

Селенистую или теллуристую ртуть растворяютъ въ царской водкѣ, прибавляютъ хлористаго водорода, разбавляютъ сильно водой и прибавляютъ фосфористой кислоты,<sup>3)</sup> причемъ черезъ 24 часа вся ртуть выдѣляется въ видѣ хлористой ртути и, какъ таковая, опредѣляется по стр. 118. Фильтратъ, содержащій селень и теллуръ, концентрируютъ, разбавляютъ водой и отдѣляютъ селень отъ теллура по *Keller*'у (см. ниже).

## 4. Отъ золота и серебра.

Отдѣленіе селена и теллура отъ серебра не представляетъ трудностей, такъ какъ серебро выдѣляется соляной кислотой въ видѣ хлорида и какъ таковой опредѣляется.

Для отдѣленія золота послѣднее осаждаютъ по стр. 176 щавелевой кислотой, а селень и теллуръ выдѣляютъ изъ фильтрата посредствомъ  $\text{SO}_2$ . Или всѣ три металла осаждаютъ сѣрнистымъ газомъ, затѣмъ ихъ взвѣшиваютъ, послѣ чего обжигаютъ, причемъ селень и теллуръ улетучиваются, а золото остается.

Теллуръ можно отдѣлить отъ золота, осадивъ послѣднее сѣрнокислой солью закиси желѣза. Но селень не можетъ быть такимъ путемъ отдѣленъ отъ золота, потому что онъ изъ крѣпкаго солянокислаго раствора осаждается количественно сѣрнокислой солью закиси желѣза.

<sup>1)</sup> Срав. *Ed. Keller*, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, стр. 771 и Chem. Centralbl. 1897, стр. 1093.

<sup>2)</sup> *Analyt. Ch.*, 6 Aufl. II Theil, S. 438.

<sup>3)</sup> Селенистая и теллуристая кислоты не осаждаются фосфористой кислотой изъ разбавленнаго холоднаго  $\text{HCl}$ -раствора, но осаждаются изъ горячаго концентрированнаго раствора.

## Отдѣленіе селена отъ теллура.

### а) Методъ Ed. Keller'a.<sup>1)</sup>

Методъ Keller'a основанъ на неосаждаемости теллуристой кислоты сѣрнистымъ газомъ изъ крѣпкаго солянокислаго раствора и на количественномъ выдѣленіи при тѣхъ же условіяхъ селена.

*Производство отдѣленія.* Растворяютъ осажденную сѣрнистымъ газомъ смѣсь обоихъ элементовъ въ азотной кислотѣ и выпариваютъ осторожно до-суха. Къ сухой массѣ прибавляютъ 200 *к. см.* соляной кислоты уд. вѣса 1.175, кипятятъ для удаленія азотной кислоты и насыщаютъ сѣрнистымъ газомъ; осажденный селенъ фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a, промываютъ сначала смѣсью изъ 90 объемовъ соляной кислоты уд. вѣса 1.175 и 10 объемовъ воды, затѣмъ разбавленной соляной кислотой, потомъ водой до исчезновенія реакціи на хлоръ, наконецъ, абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ при 105°С и взвѣшиваютъ. Фильтратъ, содержащій теллуръ, разбавляютъ равнымъ объемомъ воды, осаждаютъ при кипяченіи сѣрнистымъ газомъ, фильтруютъ и опредѣляютъ вѣсъ теллура точно такъ, какъ указано выше для селена.

По Keller'у этотъ методъ даетъ безусловно удовлетворительные результаты, если только количество теллура не превышаетъ 5 *гр*. Но также и въ этомъ случаѣ отдѣленіе легко удается при увеличеніи количества соляной кислоты до 450 *к. см.*

### б) Методъ отдѣленія посредствомъ цианистаго калия.

Осадокъ селена и теллура, образованный сѣрнистымъ газомъ, сплавляютъ, какъ описано на стр. 194, съ 12 частями чистаго (98%-наго) цианистаго калия въ атмосферѣ водорода. При этомъ теллуръ почти цѣликомъ переходитъ въ теллуристый калий ( $K_2Te$ ) (предполагаютъ, что очень незначительная часть превращается въ теллуроцианистый калий), между тѣмъ какъ большая часть селена переходитъ въ селеноцианистый калий, и очень незначительное количество его—въ селенистый калий.

Полученный бурый сплавъ растворяютъ въ водѣ и пропускаютъ черезъ растворъ медленную струю воздуха, отчего  $K_2Te$  количественно разлагается по уравненію:  $K_2Te + H_2O + O = 2 KOH + Te$ . Черезъ 12 часовъ отфильтровываютъ теллуръ черезъ тигель Gooch'a промываютъ водой, затѣмъ абсолютнымъ алкоголемъ, сушатъ при 105° и взвѣшиваютъ.

Безцвѣтный фильтратъ нагреваютъ до кипѣнія,<sup>2)</sup> чтобы могущій тамъ быть селенистый калий превратить въ селеноцианистый калий, подкисляютъ соляной кислотой подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ (синильная кислота!), фильтруютъ и опредѣляютъ въ видѣ селена по стр. 194.

*Примѣчаніе.* Такъ какъ очень незначительная часть теллура переходитъ въ сплавъ въ видѣ теллуроцианистаго калия, послѣд-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, стр. 771.

<sup>2)</sup> Сравн. стр. 194, примѣчаніе.

ній же не разлагается воздухомъ, но разлагается соляной кислотой, то при этомъ методѣ получается всегда нѣсколько меньше теллура и нѣсколько больше селена.

### Опредѣленіе селена и теллура въ неочищенной мѣди.

Многія мѣдныя руды содержатъ селенъ и теллуръ и такимъ образомъ въ полученной изъ этихъ рудъ неочищенной мѣди эти элементы всегда встрѣчаются; по *Keller'y* <sup>1)</sup> ихъ опредѣляютъ слѣдующимъ образомъ. Смотря по содержанію селена и теллура, для анализа употребляютъ 5—100 гр. неочищенной мѣди. Пробу растворяютъ въ азотной кислотѣ, прибавляютъ избытокъ амміака, причемъ фосфоръ, мышьякъ, сурьма, олово, висмутъ, селенъ и теллуръ выпадаютъ вмѣстѣ съ гидратомъ окиси желѣза, мѣдь же удерживается въ растворѣ избыткомъ амміака. Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ водой, содержащей амміакъ, до полного удаленія мѣди, растворяютъ въ соляной кислотѣ и осаждаютъ сѣрководородомъ на холоду, причемъ селенъ и теллуръ вмѣстѣ съ мышьякомъ, сурьмой, оловомъ и висмутомъ выдѣляются въ видѣ сульфидовъ и путемъ фильтраціи отдѣляются отъ желѣза и фосфора. Полученный такимъ образомъ осадокъ обрабатываютъ сѣрнистымъ натріемъ и фильтруютъ. Фильтратъ, содержащій весь селенъ и теллуръ, на ряду съ мышьякомъ, сурьмой и оловомъ, въ видѣ сульфосолей, подкисляютъ азотной кислотой, осторожно выпариваютъ до-суха, остатокъ растворяютъ въ 200 к. см. соляной кислоты уд. вѣса 1.175 и въ дальнѣйшемъ поступаютъ, какъ указано на стр. 198 а).

### Молибденъ = Mo. Ат. вѣсъ = 96.0.

Опредѣляется въ видѣ **трехокси молибдена MoO<sub>3</sub>**.

Если молибденъ находится въ видѣ молибденовокислаго аммонія, то анализируемую пробу нагреваютъ въ помѣстительномъ фарфоровомъ или платиновомъ тиглѣ, сначала очень осторожно, затѣмъ до темнокраснаго каленія, причемъ перикись молибдена остается въ видѣ плотнаго порошка, который при нагреваніи кажется желтымъ, а на холоду почти бѣлымъ.

До тѣхъ поръ, пока нагреваніе не будетъ перейдено за предѣлъ темно-краснаго калильнаго жара, нечего опасаться потери трехокси молибдена черезъ улетучиваніе.

Если молибденъ находится въ видѣ молибденовокислой щелочи, то его выдѣляютъ въ видѣ *молибденовокислой соли закиси ртути* или въ видѣ сѣрнистаго молибдена и превращаютъ эти соединенія, какъ ниже указано, въ трехокись молибдена.

### Выдѣленіе молибдена въ видѣ молибденовокислой соли закиси ртути.

Въ большинствѣ случаевъ задача сводится къ выдѣленію молибдена изъ сплава углекислаго щелочнаго металла.

<sup>1)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 22, стр. 241.

Большую часть щелочи нейтрализуютъ азотной кислотой и прибавляютъ къ *слабощелочному раствору* на холоду очень слабый кислый растворъ азотнокислой соли закиси ртути, пока не прекратится образование осадка. Нагрѣвъ затѣмъ до кипѣнія, даютъ вполне осѣсть черному осадку, состоящему изъ углекислой и молибденовокислой солей закиси ртути, фильтруютъ и промываютъ разбавленнымъ растворомъ азотнокислой соли закиси ртути. Послѣ этого осадокъ сушатъ, сколько возможно переносятъ на чаше-вое стекло, остатокъ, приставшій къ фильтру, растворяютъ въ теплой разбавленной азотной кислотѣ, растворъ собираютъ въ помѣстительный фарфоровый тигель, выпариваютъ до-суха и, прибавивъ главную часть осадка, *очень осторожно* нагрѣваютъ надъ маленькимъ пламенемъ до полного удаленія ртути, послѣ чего взвѣшиваютъ оставшуюся трехокись молибдена.

*Примѣчаніе.* Раньше обыкновенно прибавляли къ нейтральному раствору небольшой избытокъ раствора азотнокислой соли закиси ртути и затѣмъ желтой окиси ртути для нейтрализаціи избытка азотной кислоты (растворъ азотнокислой соли закиси ртути содержитъ азотную кислоту). По вышеописанному способу *Hillebrand'a* прибавленіе окиси ртути излишне, такъ какъ основной углекислой соли закиси ртути вполне достаточно, чтобы нейтрализовать незначительныя количества свободной азотной кислоты.

### **Выдѣленіе молибдена въ видѣ сѣрнистаго молибдена.**

Выдѣленіе молибдена можетъ быть произведено двоякимъ путемъ: или путемъ осажденія молибдена сѣроводородомъ изъ *кислаго* раствора или разложеніемъ разбавленнымъ кислотами сульфо-молибденовокислаго аммонія.

#### **а) Выдѣленіе сѣрнистаго молибдена изъ кислаго раствора.**

Растворъ молибдена, къ которому прибавлена *сѣрная кислота* <sup>1)</sup>, вливаютъ въ бутылку для нагрѣванія подъ давленіемъ, насыщаютъ на холоду сѣроводородомъ, закрываютъ бутылку и нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока осадокъ вполне не осядетъ, даютъ охладиться, фильтруютъ, промываютъ сначала водой, содержащей сѣрную кислоту, и, наконецъ, алкоголемъ до исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту. Еще влажнымъ фильтръ кладутъ въ помѣстительный фарфоровый тигель и сушатъ на водяной банѣ. Затѣмъ закрываютъ тигель и очень осторожно нагрѣваютъ надъ маленькимъ пламенемъ, пока не прекратится выдѣленіе углеводородовъ, снимаютъ крышку, сжигаютъ приставшій къ стѣнкамъ тигля уголь, по возможности, при низкой температурѣ и, постепенно повышая температуру, переводятъ сульфидъ въ трехокись. Операция закончена, когда двуокись сѣры уже больше не выдѣ-

<sup>1)</sup> Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр., при отдѣленіи молибдена отъ Са, Sr, Ва, молибденъ, что само собою разумѣется, не долженъ быть выдѣляемъ изъ сѣрнокислаго раствора; въ этомъ случаѣ осажденіе его должно производить въ солянокисломъ растворѣ.

ляется. После охлаждения прибавляют немного взмученной въ водѣ окиси ртути, тщательно перемѣшиваютъ, выпариваютъ досуха, удаляютъ ртуть легкимъ нагреваніемъ и взвѣшиваютъ остающуюся трехокись. Окись ртути прибавляютъ для полного сжиганія могущихъ остаться несгорѣвшихъ частицъ угля.

Трехсѣрнистый молибденъ можетъ быть значительно удобнѣе превращенъ въ трехокись молибдена слѣдующимъ образомъ. Сѣрнистый молибденъ отфильтровываютъ черезъ тигель Гоош<sup>1)</sup>а, промываютъ сначала водой, содержащей сѣрную кислоту, затѣмъ алкоголемъ, сушатъ при 100° и вставляютъ послѣ этого тигель въ никкелевый тигель; прикрывъ Гоош<sup>1)</sup>овскій тигель часовымъ стекломъ<sup>1)</sup>, осторожно нагреваютъ надъ очень маленькимъ пламенемъ, причѣмъ трехсѣрнистое соединеніе молибдена накаляется до слабого свѣченія и превращается въ трехокись. Какъ только исчезнетъ запахъ трехокиси сѣры, часовое стекло удаляютъ и снова нагреваютъ въ открытомъ тиглѣ (такъ, чтобы дно никкелеваго тигля было слабо раскалено) до постояннаго вѣса. Полученная такимъ путемъ трехокись молибдена содержитъ всегда слѣды SO<sub>2</sub> и вслѣдствіе этого имѣетъ синеватый оттѣнокъ, тѣмъ не менѣе, однако, результаты великолѣпны.

#### б) Выдѣленіе трехсѣрнистаго молибдена изъ щелочнаго раствора.

Къ раствору молибдена прибавляютъ амміакъ и пропускаютъ сѣроводородъ до тѣхъ поръ, пока растворъ не пріобрѣтетъ яркочернаго окрашиванія, затѣмъ подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой и съ осадкомъ поступаютъ такъ, какъ указано при а.

#### Отдѣленіе молибдена отъ щелочныхъ металловъ

можетъ быть произведено путемъ осажденія его въ видѣ молибденово-кислой соли закиси ртути по стр. 199 или въ видѣ сульфида по стр. 200 а.

#### Отдѣленіе молибдена отъ щелочно-земельныхъ металловъ.

Сплавляютъ съ углекислымъ натріемъ, выщелачиваютъ водой и фильтруютъ. Въ растворѣ находится весь молибденъ въ видѣ молибденовокислой соли щелочнаго металла, между тѣмъ какъ щелочныя земли остаются нерастворенными въ видѣ карбонатовъ. Изъ раствора молибденовокислой щелочи выдѣляютъ молибденъ какъ выше указано.

#### Отдѣленіе молибдена отъ металловъ группы сѣрнистаго аммонія.

Молибденъ осаждаютъ въ видѣ сульфида, лучше всего, изъ сѣрнокислаго раствора, обрабатывая сѣроводородомъ подъ давленіемъ (см. стр. 200 а). Если въ растворѣ находится титанъ, то осажденіе металловъ III группы лучше производить амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ; при этомъ молибденъ остается въ растворѣ въ видѣ сульфосоли. Изъ этого раствора осаждаютъ молибденъ въ видѣ сульфида по стр. 201 б.

<sup>1)</sup> При окисленіи сѣрнистаго молибдена масса растрескивается, поэтому тигель сначала держать закрытымъ.

## Отдѣленіе молибдена отъ металловъ II группы.

### а) Отъ свинца, мѣди, кадмія и висмута.

Къ раствору прибавляютъ ѣдкій натръ и затѣмъ сѣрнистый натрій, дигерпируютъ нѣкоторое время въ закрытой бутылкѣ, послѣ чего фильтруютъ. Молибденъ переходитъ въ растворъ въ видѣ сульфосоли, остальные же металлы въ видѣ сульфидовъ остаются нерастворенными. Растворъ, содержащій молибденъ, подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой и нагреваютъ въ бутылкѣ подъ давленіемъ до тѣхъ поръ, пока осадокъ не осядетъ и находящаяся надъ нимъ жидкость не станетъ безцвѣтной. Послѣ этого даютъ охладиться, фильтруютъ и переводятъ сѣрнистый молибденъ въ трехокись молибдена по стр. 200.

### б) Отъ мышьяка.

Къ раствору, который долженъ содержать мышьякъ въ видѣ мышьяковой кислоты, приливаютъ амміакъ, осаждаютъ мышьякъ по стр. 145 магнезіальной смѣсью и выдѣляютъ молибденъ изъ филтрата отъ мышьяковомагніево-аммонійной соли, послѣ подкисленія сѣрной кислотой, сѣроводородомъ по стр. 200 а, въ видѣ трехсѣрнистаго молибдена.

## Отдѣленіе молибдена отъ фосфорной кислоты.

Фосфорную кислоту выдѣляютъ изъ амміачнаго раствора въ видѣ фосфорнокислой аммонійно-магніевой соли (см. фосфорную кислоту), а изъ филтрата — молибденъ по стр. 200 а въ видѣ сульфида.

## Вольфрамъ = W. Ат. вѣсъ = 184·0.

Опредѣляется въ видѣ трехокиси вольфрама ( $WO_3$ ).

Если вольфрамъ находится въ формѣ вольфрамовокислаго аммонія или вольфрамовокислой соли закиси ртути или, наконецъ, въ видѣ вольфрамовой кислоты, то эти соединенія легко превращаются прокаливаніемъ при доступѣ воздуха въ желтую трехокись вольфрама. Такъ какъ послѣдняя нелетуча, то нечего опасаться потери при нагреваніи. Рекомендуются даже производить нагреваніе на хорошей горѣлкѣ Теклу или паяльникѣ,

Если вольфрамъ находится въ видѣ вольфрамовокислой соли щелочнаго металла, то вольфрамовая кислота можетъ быть выдѣлена или какъ таковая или она можетъ быть осаждена азотно-кислой солью закиси ртути въ видѣ вольфрамовокислой соли закиси ртути, которую превращаютъ прокаливаніемъ въ трехокись вольфрама и послѣднюю звѣщаютъ.

### Выдѣленіе вольфрамовой кислоты, какъ таковой.

Къ возможно концентрированному раствору вольфрамовокислой щелочи прибавляютъ равный объемъ концентрированной азотной кислоты и до тѣхъ поръ кипятятъ, пока осадокъ

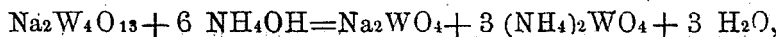
не приобрететь чисто-желтой окраски. Давши осадку осѣсть, жидкость сливаютъ черезъ фильтръ, а осадокъ промываютъ, сначала три раза путемъ декантированія смѣсью равныхъ частей азотной кислоты уд. вѣса 1.2 и воды и, наконецъ, на фильтрѣ до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель фильтрата не будутъ уже оставлять вѣсостаго остатка при прокаливаніи на платиновой пластинкѣ. Затѣмъ, для удаленія азотной кислоты промываютъ два раза нейтральнымъ 5%-нымъ растворомъ азотнокислаго аммонія. Эта операція удаляетъ изъ раствора большую часть вольфрамовой кислоты, но, все-таки, вѣсомыя количества ея всегда остаются въ фильтратѣ въ видѣ вольфрамовокислой щелочи, которую, лучше всего, извлекаютъ по способу *Philipp'a*.<sup>1)</sup> Фильтратъ выпариваютъ до-суха, смачиваютъ амміакомъ, выпариваютъ снова до-суха, остатокъ растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ воды, прибавляютъ равный объемъ концентрированной азотной кислоты, кипятятъ и фильтруютъ черезъ второй маленькій фильтръ, промываютъ разбавленной азотной кислотой и затѣмъ два раза нейтральнымъ растворомъ азотнокислаго аммонія.

Послѣ этого, просушивъ осадокъ, переносятъ послѣдній, по возможности весь, въ платиновый или фарфоровый тигель, фильтръ сжигаютъ въ платиновой спирали, золу прибавляютъ къ главной массѣ въ тиглѣ и прокалываютъ въ открытомъ тиглѣ до тѣхъ поръ, пока осадокъ, дѣлающійся сначала зеленымъ, не окрасится въ чисто-желтый цвѣтъ, послѣ чего его взвѣшиваютъ въ видѣ  $WO_3$ .

*Примѣчаніе.* То обстоятельство, что вольфрамовая кислота не можетъ быть выдѣлена путемъ однократнаго осажденія азотной кислотой, обуславливается неизбѣжнымъ образованіемъ метавольфрамовокислой щелочи:



которая весьма трудно разлагается кислотами. Но если фильтръ выпарить съ амміакомъ до-суха, то метавольфрамовокислая соль переходитъ въ обыкновенную вольфрамовокислую соль:



разлагающуюся азотной кислотой.

Прежде рекомендовали растворъ вольфрамовокислой щелочи выпаривать до-суха, подкисливъ его кислотой, затѣмъ, обработавъ разбавленной азотной кислотой, фильтровать. Способъ этотъ рѣшительно непригоденъ, такъ какъ при нагрѣваніи азотнокислой щелочи съ вольфрамовой кислотой образуются значительныя количества метавольфрамовокислой щелочи.

Промываніе вольфрамовой кислоты, кислотой или содержащей соль водой необходимо, чтобы воспрепятствовать образованію гидрозоя.

Слѣдуетъ, однако замѣтить, что очень рѣдко удается выдѣленіе всей вольфрамовой кислоты, даже послѣ трехкратнаго повто-

<sup>1)</sup> В. В. 15 (1832), стр. 501.



рения вышерописанной операции; всегда находят слѣды вольфрамовой кислоты въ послѣднемъ фильтратѣ. Такъ, *E. Wegelin*<sup>1)</sup> нашелъ при анализѣ чистаго вольфрамовокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), произведенномъ въ моей лабораторіи, 99·82—99·68—99·67—99·90—99·59%, дѣйствительнаго количества трехокиси вольфрама.

Значительно лучше удастся.

### Отдѣленіе вольфрамовой кислоты, концентрированной сѣрной кислотой по Margeritte'y.<sup>2)</sup>

Растворяютъ вольфраматъ щелочнаго металла въ небольшомъ количествѣ теплой воды, осторожно прибавляютъ 5 ж. см. концентрированной сѣрной кислоты и нагреваютъ при постоянномъ помѣшиваніи платиновой лопаточкой до появленія тяжелыхъ паровъ сѣрной кислоты, затѣмъ прибавляютъ 3—4 капли концентрированной азотной кислоты для окисленія могущихъ образоваться низшихъ окисловъ, и даютъ охладиться. По охлажденіи разбавляютъ тройнымъ количествомъ воды, фильтруютъ, лучше всего черезъ *Goosch-Neubauer*'овскій платиновый тигель, промываютъ разбавленной сѣрной кислотой до тѣхъ поръ пока нѣсколько капель фильтрата не будутъ оставлять при выпариваніи на платиновой пластинкѣ никакого остатка, удаляютъ сѣрную кислоту 2—3 кратнымъ промываніемъ спиртомъ, сушатъ и прокалываютъ въ электрической печи до постояннаго вѣса.

Поэтому методу *E. Wegelin* нашелъ при анализѣ чистаго вольфрамата натрія 99·98—100·01—99·99%, дѣйствительнаго количества трехокиси вольфрама.

### Выдѣленіе вольфрама въ видѣ вольфрамовокислой соли закиси ртути по Berzelius'y.<sup>3)</sup>

Задача большею частью сводится къ выдѣленію вольфрамовой кислоты изъ раствора сплава съ содой. *Большую часть щелочи* нейтрализуютъ азотной кислотой, но заботятся о томъ, чтобы растворъ еще остался слабо-щелочнымъ, прибавляютъ азотнокислой соли закиси ртути, пока не прекратится дальнѣйшее образованіе осадка, нагреваютъ до кипѣнія, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей азотнокислую соль закиси ртути, сушатъ, прокалываютъ подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{WO}_3$ .

*Примѣчаніе.* По этому методу вольфрамовая кислота выдѣляется всегда количественно при однократномъ осажденіи, даже въ присутствіи метавольфрамовокислой соли. Въ виду этого методъ осажденія азотнокислой солью закиси ртути слѣдуетъ предпочитать предыдущему методу.

1) *E. Wegelin*, Jnang, Dissert. Zürich, 1906.

2) *Erdmann*, Journ. 35, стр. 249.

3) Jahresber. 21 Jahrgang II, стр. 143.

## Отдѣленіе молибдена отъ вольфрама.

### а) Посредствомъ сѣрной кислоты.

Этотъ методъ, принадлежащій *M. Ruegenberg'у* и *Ed. F. Smith'у*<sup>1)</sup>, основанъ на томъ, что непрокаленная молибденовая кислота легко растворяется при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой уд. вѣса 1.378, вольфрамовая же кислота, напротивъ, не растворяется.

*W. Hommel*<sup>2)</sup> по этому методу, который былъ подвергнутъ имъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума тщательному изслѣдованію, не могъ получить точные результаты, напротивъ безупречные результаты получались, когда онъ влажные окислы обрабатывалъ концентрированной сѣрной кислотой и затѣмъ разбавлялъ тройнымъ объемомъ воды.

#### Производство опыта.

а) Обѣ кислоты находятся во влажномъ свѣжеосажденномъ состояніи.

Ихъ обливаютъ въ фарфоровой чашкѣ концентрированной сѣрной кислотой и нагрѣваютъ на голомъ огнѣ. При этомъ большею частью небольшое количество вольфрамовой кислоты восстанавливается въ синюю окись, отчего желтый осадокъ вольфрамовой кислоты пріобрѣтаетъ зеленоватый оттѣнокъ. Если прибавить 1—2 капли разбавленной азотной кислоты, то зеленая окраска тотчасъ исчезаетъ и вольфрамовая кислота становится чисто-желтой. Отдѣленіе заканчивается послѣ получасового нагрѣванія. По охлажденіи жидкость разбавляютъ тройнымъ объемомъ воды, фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей сѣрную кислоту, къ концу — 2—3 раза алкоголемъ, сушатъ, прокаливаютъ послѣ сожженія фильтра въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $WO_3$ .

Молибденъ выдѣляютъ изъ фильтра, содержащаго сѣрную кислоту, путемъ осажденія сѣрководородомъ въ бутылкѣ для нагрѣванія подъ давленіемъ въ видѣ сѣрнистаго молибдена, который, отфильтрованный и высушенный, переводится по стр. 200 въ  $MoO_3$  и таковымъ взвѣшивается.

Если для отдѣленія было употреблено мало сѣрной кислоты, то фильтратъ отъ вольфрамовой кислоты можно выпарить въ платиновой чашкѣ, удалить большую часть сѣрной кислоты нагрѣваніемъ, остатокъ отъ выпариванія смыть амміакомъ во взвѣшенный платиновый тигель, выпарить, прокалить и взвѣсить. При большихъ количествахъ молибденовой кислоты опредѣленіе молибдена путемъ выдѣленія его въ видѣ сульфида, какъ выше описано, всегда надежнѣе.

б) Вольфрамъ и молибденъ находятся въ видѣ прокаленныхъ окисей.

Такъ какъ прокаленные окисы не могутъ быть отдѣлены путемъ обработки сѣрной кислотой, то ихъ нужно перевести въ

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 22, стр. 772.

<sup>2)</sup> Inaug. Dissert. Giessen, 1902.

растворимое состояніе. По *W. Hommel*'ю это легко можетъ быть произведено, если окиси нагрѣвать въ бутылкѣ подѣ давленіемъ въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа съ концентрированнымъ амміакомъ при температурѣ водяной бани и при частомъ взбалтываніи.

Послѣ охлажденія смываютъ содержимое бутылки для нагрѣванія подѣ давленіемъ, независимо отъ того, все ли растворилось или нѣтъ, въ фарфоровую чашку, выпариваютъ до-суха и обрабатываютъ далѣе, какъ указано при *α*.

Еще надежнѣе отдѣленіе прокаленныхъ окисей другъ отъ друга, если ихъ сплавить съ четвернымъ количествомъ соды и сплавъ обработать по способу *α*.

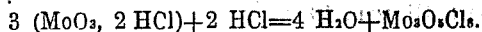
### в) Посредствомъ метода возгонки. <sup>1)</sup>

Если нагрѣть смѣсь трехокисей вольфрама и молибдена или смѣсь ихъ щелочныхъ солей до  $250-270^{\circ}\text{C}$  въ струѣ сухого хлористаго водорода, то молибденъ вполне улетучивается въ видѣ  $\text{MoO}_3$ ,  $2\text{HCl}$ , которая осаждается на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ видѣ прекраснаго бѣлаго ворсистаго возгона, между тѣмъ какъ трехокись вольфрама остается въ лодочкѣ. При болѣе высокой температурѣ улетучивается также вольфрамъ.

*Производство опыта.* Отвѣшиваютъ въ фарфоровой лодочкѣ оба окисла или ихъ натріевыя соли, лодочку вставляютъ въ трубку изъ тугоплавкаго стекла, одинъ конецъ которой отогнуть внизъ подѣ прямымъ угломъ и соединить съ трубкой *Péligot*, наполненной водой. Горизонтальная часть трубки для нагрѣванія ея проходитъ черезъ сушильный шкалъ, снабженный отверстиями и служащій воздушной баней, какъ это изображено на стр. 26, рис. 19, и соединяется съ аппаратомъ для выдѣленія хлористаго водорода. Послѣдній, прежде чѣмъ поступитъ въ трубку для разложенія, проходитъ медленной струей черезъ промывную стеклянку съ концентрированной соляной кислотой и затѣмъ черезъ концентрированную сѣрную кислоту. Какъ только температура достигаетъ приблизительно  $200^{\circ}$ , начинается возгонка молибдена. Отъ времени до времени прогоняютъ собирающійся въ трубкѣ возгонъ осторожнымъ нагрѣваніемъ газовымъ пламенемъ въ трубку *Péligot* <sup>2)</sup>, чтобы такимъ путемъ можно было замѣтить, не образуется ли снова возгонъ  $\text{MoO}_3$ ,  $2\text{HCl}$ . Большею частью разложеніе заканчивается въ  $1\frac{1}{2}-2$  часа. Послѣ этого вынимаютъ лодочку, въ которой находятся трехокись вольфрама или трехокись вольфрама съ хлористымъ натріемъ, смотря потому, была ли для опыта употреблена смѣсь окисловъ или натріевыя соли ихъ. Въ первомъ случаѣ взвѣшиваютъ послѣ охлажденія въ эксикаторѣ надъ *ѣдкимъ* кали, во второмъ случаѣ, т. е. въ присутствіи хлористаго натрія, послѣдній удаляютъ обработкой водой и взвѣшиваютъ отфильтрованную  $\text{WO}_3$ .

<sup>1)</sup> *Péhard Comptes* т. 114, стр. 173 и *Debray Comptes* т. 46, стр. 1101.

<sup>2)</sup> При поглощеніи  $\text{MoO}_3$ ,  $2\text{HCl}$  водой въ трубкѣ *Péligot* часто выдѣляется кирпично-красный осадокъ  $\text{Mo}_2\text{O}_3\cdot\text{Cl}_3$ . Это вещество нерастворимо въ соляной кислотѣ, легко растворимо въ азотной кислотѣ и образуется по уравненію:



Для опредѣленія молибдена находящийся еще въ трубкѣ возгонъ смываютъ небольшимъ количествомъ воды, содержащей азотную кислоту и, наконецъ, всю жидкость осторожно выпариваютъ до-суха въ фарфоровой чашкѣ. Остатокъ отъ выпариванія растворяютъ въ аммиакъ, растворъ смываютъ въ фарфоровый тигель, выпариваютъ до-суха, слабымъ прокаливаніемъ переводятъ въ  $\text{MoO}_3$  и взвѣшиваютъ.

### с) Посредствомъ винной кислоты по способу Rose.

Растворяютъ щелочныя соли обѣихъ кислотъ въ большомъ количествѣ винной кислоты, пересыщаютъ разбавленной сѣрной кислотой, осаждаютъ молибденъ въ бутылкѣ для нагреванія подъ давленіемъ сѣроводородомъ по стр. 200, фильтруютъ и превращаютъ сѣрнистый молибденъ обжиганіемъ на воздухѣ въ трехокись молибдена. Для опредѣленія вольфрама разрушаютъ винную кислоту повторнымъ выпариваніемъ съ азотной кислотой и отфильтровываютъ, наконецъ, выдѣлившуюся вольфрамовую кислоту и переводятъ ее затѣмъ прокаливаніемъ въ трехокись.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ вѣрныя числа, но, вслѣдствіе большой траты времени, необходимой при разрушеніи винной кислоты для опредѣленія вольфрамовой кислоты, онъ значительно уступаетъ методу отдѣленія посредствомъ сѣрной кислоты.

### Анализъ вольфрамита (вольфрамъ).

Вольфрамитъ, кристаллизующійся въ моносимметрической системѣ, представляетъ собою изоморфную смѣсь ферберита  $\text{FeWO}_4$  и гюбнерита  $\text{MnWO}_4$ , но содержитъ часто небольшія количества кремневой, ніобіевой, танталовой и оловянной кислотъ, кромѣ того кальцій и магній.

1 гр. весьма тонко пзмельченнаго, высушеннаго при  $100^\circ$  минерала нагреваютъ въ платиновомъ тиглѣ въ смѣси съ 4 гр. углекислаго натрія надъ пламенемъ хорошей горѣлки Теклу въ теченіе  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа. Послѣ охлажденія сплавъ выкипачиваютъ горячей водой и фильтруютъ. Остатокъ содержитъ желѣзо, марганецъ, кальцій и магній и иногда незначительныя количества ніобіевой и танталовой кислотъ; въ растворѣ находятся вся вольфрамовая и кремневая кислоты (оловянная кислота).

Вольфрамовую кислоту выдѣляютъ, какъ выше указано, или путемъ выпариванія съ азотной кислотой или осажденіемъ азотнокислой солью закиси ртути и взвѣшиваютъ полученную послѣ прокаливанія *нечистую трехокись вольфрама*.

Полученная тѣмъ или инымъ путемъ окись вольфрама, содержитъ почти всегда *кремневую кислоту* и иногда оловянную кислоту. Для удаленія кремнезема осадокъ выпариваютъ съ плавиковою кислотой и избыткомъ сѣрной кислоты, сначала на водяной банѣ, наконецъ, на голомъ огнѣ, послѣ чего взвѣшиваютъ. Разница даетъ кремневую кислоту. Оловянная кислота находится большею частью въ столь незначительномъ количествѣ, что опредѣленіемъ ея обыкновенно пренебрегаютъ.

Отдѣленіе вольфрама отъ олова можетъ быть произведено по *Rammelsberg*'у путемъ повторнаго прокалыванія съ сухимъ, чистымъ нашатыремъ. При этомъ олово вполне улетучивается въ видѣ четыреххлористаго олова, вольфрамъ же остается.

Опредѣленіе производятъ слѣдующимъ образомъ. Къ остатку, освобожденному отъ кремневой кислоты обработкой плавиковой кислотой, прибавляютъ 6—8 частей нашатыря, тигель вставляютъ въ другой большій тигель, <sup>1)</sup> прикрываютъ первый и прокалываютъ до полнаго вытѣсненія нашатыря. Эту операцію повторяютъ три раза. Послѣ этого прокалываютъ продолжительное время внутренній тигель при доступѣ воздуха до тѣхъ поръ пока, сдѣлавшаяся зеленой окись вольфрама не перейдетъ въ чисто-желтую и таковой ее взвѣшиваютъ. Прокалываніе съ нашатыремъ и взвѣшиваніе остатка повторяютъ до полученія постояннаго вѣса.

*Примѣчаніе.* Для опредѣленія ніобіевой или танталовой кислоты необходимо брать для анализа большую навѣску, а именно около 5 гр. вещества. Мелко измельченное вещество обрабатываютъ соляной кислотой, къ которой прибавляютъ около  $\frac{1}{4}$  объема азотной кислоты, и нагреваютъ нѣсколько часовъ на водяной банѣ, пока остатокъ не станетъ желтымъ. Послѣ этого фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей кислоту, до исчезновенія реакціи на желѣзо, остатокъ обрабатываютъ амміакомъ и фильтруютъ, и этимъ удаляютъ вольфрамовую кислоту. Большею частью окрашенный въ темный цвѣтъ остатокъ, состоящій изъ неразложившаго минерала, кремневой, оловянной и ніобіевой (танталовой) кислотъ, снова обрабатываютъ царской водкой, извлекаютъ водой, фильтруютъ и остатокъ снова обрабатываютъ амміакомъ. Освобожденный, наконецъ, отъ вольфрама остатокъ прокалываютъ, взвѣшиваютъ и выпариваніемъ съ плавиковой и сѣрной кислотами освобождаютъ отъ кремневой кислоты. Полученный теперь остатокъ, состоящій изъ двуокиси олова и пятиокиси ніобія, прокалываютъ въ фарфоровой лодочкѣ въ струѣ водорода, извлекаютъ образовавшееся металлическое олово соляной кислотой и взвѣшиваютъ остатокъ, состоящій изъ  $Nb_2O_5(Ta_2O_5)$ .

На сплавы желѣза, богатые вольфрамомъ, царская водка дѣйствуетъ, но только очень медленно. Если же ихъ обжечь по указаніямъ *Jos. Preusser*'а <sup>2)</sup>, то переведеніе ихъ въ растворимое состояніе легко удастся.

### Анализъ вольфрамовыхъ бронзъ.

Анализъ этихъ открытых *Wöhler*'омъ <sup>3)</sup> въ 1824 г. щелочныхъ солей комплексныхъ вольфрамовыхъ кислотъ состава  $B_2WO_4$ ,  $WO_2$ ,  $nWO_3$ , представлялъ долгое время значительныя затрудненія, вслѣдствіе неразлагаемости ихъ кислотами.

<sup>1)</sup> Это дѣлается съ цѣлю, чтобы двуокись олова не осаждалась на вѣшнихъ стѣнкахъ тигля, что всегда бываетъ, когда хлорное олово встрѣчается съ влажнымъ воздухомъ.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. anal. Chemie* (1889), стр. 173.

<sup>3)</sup> *Pogg. Ann.* 2, стр. 350.

Вольфрамовыя бронзы при сплавлении со щелочами на воздухѣ или, лучше, въ присутствіи селитры могутъ легко быть переведены въ вольфрамовокислую соль и опредѣленіе вольфрамовой кислоты производится тогда по одному изъ вышеприведенныхъ методовъ. Само собою разумѣется, что въ пробѣ, разложенной такимъ путемъ, щелочи не могутъ быть опредѣлены. *Philipp* <sup>1)</sup> постуналъ слѣдующимъ образомъ:

Бронзу разлагаютъ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра причемъ  $WO_3$  окисляется въ  $WO_5$  съ выдѣленіемъ эквивалентнаго количества серебра, между тѣмъ какъ весь вольфрамъ переходитъ въ растворъ въ видѣ вольфрамовокислой соли щелочнаго металла и аммонія. Отфильтровавъ серебро, опредѣляютъ въ фильтратѣ вольфрамовую кислоту, выдѣляя ее азотной кислотой.

Отдѣливъ вольфрамовую кислоту фильтрованіемъ, осаждаютъ въ полученномъ фильтратѣ избытокъ серебра въ видѣ хлористаго серебра, фильтруютъ и въ фильтратѣ опредѣляютъ щелочи въ видѣ сѣрнокислыхъ солей, выпаривая его съ сѣрной кислотой.

Хотя этотъ методъ можетъ быть съ успѣхомъ примѣненъ для анализа бронзъ, бѣдныхъ вольфрамомъ, но онъ совершенно непригоденъ для бронзъ, богатыхъ вольфрамомъ.

Нижеслѣдующій методъ, впервые разработанный по моему предложенію *O. Brunner* <sup>2)</sup>, примѣнимъ во всѣхъ случаяхъ.

Онъ основанъ на томъ фактѣ, что бронзы, не теряя щелочныхъ металловъ, превращаются количественно въ вольфрамовокислую соль при выпариваніи ихъ съ *надсѣрнокислымъ* или *кислымъ сѣрнокислымъ аммоніемъ*.

*Производство опыта.* Приблизительно къ 0.5 гр. растертой въ тонкій порошокъ бронзы въ фарфоровомъ тиглѣ прибавляютъ 2 гр. сѣрнокислаго аммонія, не содержащаго щелочей и 2 к. см. концентрированной сѣрной кислоты <sup>3)</sup> и, часто встряхивая тигель, осторожно нагреваютъ на маленькомъ пламени. Появляющееся сначала выдѣленіе газовъ скоро прекращается, и какъ только начинаютъ выдѣляться пары сѣрной кислоты, происходитъ разложеніе бронзы.

Натріевая и литіевая бронзы даютъ сплавъ, окрашенный въ зеленоватый цвѣтъ, калиевая бронза—въ желтовато-бѣлый цвѣтъ. Послѣ того какъ часть сѣрнокислаго аммонія улетучилась, массѣ даютъ охладиться, прибавляютъ еще 1 гр. сѣрнокислаго аммонія и 1 к. см. концентрированной сѣрной кислоты, снова выпариваютъ до обильнаго выдѣленія сѣрной кислоты и даютъ охладиться.

Полученный зеленоватый или желтовато-бѣлый сплавъ размягчаютъ водой и смываютъ въ фарфоровую чашку. Прибавивъ теперь 50 к. см. концентрированной азотной кислоты, нагреваютъ на водяной банѣ въ теченіе 3—4 часовъ и, разбавивъ водой, от-

<sup>1)</sup> В. В. 15 (1882), стр. 500.

<sup>2)</sup> Jnaug. Dissert. Zürich, 1903.

<sup>3)</sup> При примѣненіи надсѣрнокислаго аммонія сѣрной кислоты не прибавляютъ. Но такъ какъ продажный надсѣрнокислый аммоній часто загрязненъ надсѣрнокислымъ калиемъ, то я рекомендую разложеніе производить сѣрнокислымъ аммоніемъ и сѣрной кислотой.

фильтровываютъ выдѣлившуюся чисто-желтаго цвѣта вольфрамовую кислоту.

Чтобы получить находящаяся въ фильтратѣ еще незначительныя количества вольфрамовой кислоты, фильтратъ выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ, даютъ охладиться, разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды, осторожно пересыщаютъ аммиакомъ, выпариваютъ на водяной банѣ до-суха и обрабатываютъ далѣе точно такъ, какъ указано на стр. 202.

Фильтратъ отъ вольфрамовой кислоты выпариваютъ до-суха, аммоніевыя соли удаляютъ нагреваніемъ и взвѣшиваютъ оставшуюся сѣрноокислую щелочь (см. стр. 31 и 33).

### Отдѣленіе вольфрама отъ олова по Н. Angenot. <sup>1)</sup>

Тщательно смѣшиваютъ въ желѣзномъ тиглѣ 1 гр. растертаго въ тонкій порошокъ вольфрамъ-оловяннаго минерала съ 8 гр. перекиси натрія и осторожно нагреваютъ до плавленія на бунзеновской горѣлкѣ, для чего необходимо около  $\frac{1}{4}$  часа. По охлажденіи сплавъ размягчаютъ водой, смываютъ все въ колбу, емкостью въ 250 к. см. (въ присутствіи свинца пропускаютъ нѣсколько минутъ черезъ растворъ двуокиси углерода), выполняютъ до марки, перемѣшиваютъ и фильтруютъ черезъ сухой фильтръ.

Для опредѣленія вольфрамовой кислоты Angenot слѣдуетъ указаніямъ Н. Bornträger'a.<sup>2)</sup> 100 к. см. фильтрата вливаютъ въ смѣсь изъ 15 к. см. азотной кислоты и 45 к. см. концентрированной соляной кислоты, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до-суха, сухую массу обрабатываютъ 50 к. см. раствора, состоящаго изъ 1000 к. см. воды, 100 гр. концентрированной соляной кислоты и 100 гр. нашатыря, фильтруютъ и промываютъ этимъ же растворомъ. Осадокъ, содержащій, кромѣ вольфрамовой кислоты, еще кремневую кислоту и окись олова, растворяютъ въ тепломъ аммиакѣ, промываютъ послѣднимъ фильтръ, аммиачный растворъ снова вливаютъ въ смѣсь изъ 15 к. см. концентрированной азотной кислоты и 45 к. см. концентрированной соляной кислоты, выпариваютъ вторично до-суха, растворяютъ въ вышеприведенномъ растворѣ, фильтруютъ черезъ Gooch-Neubauer'овскій платиновый тигель, промываютъ разбавленной азотной кислотой и прокалываютъ, лучше всего, въ электрической печи, а если таковой нѣтъ, то ставятъ тигель въ другой платиновый тигель и прокалываютъ надъ горѣлкой Теклу до постояннаго вѣса. Полученная такимъ образомъ вольфрамовая кислота не содержитъ ни кремневой кислоты, ни окиси олова.

Для опредѣленія олова пользуются второй пробой въ 100 к. см. щелочнаго фильтрата. Прибавляютъ къ раствору 40 к. см. концентрированной соляной кислоты, причемъ выпадаютъ вольфрамовая и оловянная кислоты. Затѣмъ прибавляютъ 2—3 гр. чистаго цинка отчего вольфрамовая кислота восстанавливается въ синюю окись, оловянная же кислота—въ металлическое олово. Оставля-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Ch. 19 (1906), стр. 140.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Ch. 39 (1900), стр. 361.

ютъ все въ покоѣ въ теченіе часа при температурѣ въ 50—60°. Олово при этомъ переходитъ въ растворъ въ видѣ хлористаго олова, между тѣмъ какъ большая часть вольфрама остается нерастворенной въ видѣ синей окиси. Фильтруютъ и промываютъ и такимъ путемъ получаютъ все олово въ кислотъ растворѣ съ примѣсью небольшого количества окиси вольфрама, которая дальнойшей работѣ не мѣшаетъ. Синюю окись на фильтрѣ растворяютъ въ тепломъ, разбавленномъ амміакѣ, чтобы убѣдиться въ отсутствіи въ остаткѣ металлическаго олова.

Если послѣднее обнаруживается, то небольшія частички олова растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты и присоединяютъ растворъ къ главной массѣ.

Послѣ этого разбавляютъ водой и осаждаютъ олово сѣрводородомъ въ видѣ сѣрнистаго олова ( $\text{SnS}$ ), которое, отфильтрованное, промытое и высушенное, превращаютъ по стр. 158 въ  $\text{SnO}_2$  и взвѣшиваютъ. Еще лучше растворить промытое влажное сѣрнистое олово въ кислотъ щавелевокислотомъ аммоніа и выдѣлать олово электролитически по стр. 159.

По Ed. Donath'у и F. Müller'у <sup>1)</sup> вольфрамъ и олово въ смѣси окисловъ этихъ металловъ могутъ быть слѣдующимъ образомъ отдѣлены другъ отъ друга. Смѣсь прокаливаетъ въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа въ закрытомъ фарфоровомъ тиглѣ съ цинковымъ порошкомъ или цинковыми опилками. По охлажденіи содержимое тигля въ видѣ губчатой массы нагрѣваютъ въ стаканѣ съ соляной кислотой (1 : 2) до прекращенія выдѣленія водорода. Охладивъ немного жидкость, прибавляютъ къ ней щепотками хлорноватокислаго калия въ порошокъ до тѣхъ поръ, пока синяя окись вольфрама не окислится въ желтую вольфрамовую кислоту и жидкость не будетъ показывать ни малѣйшаго синяго оттѣнка. Послѣ этого разбавляютъ  $1\frac{1}{2}$ -кратнымъ объемомъ воды и отфильтровываютъ черезъ 24 часа вольфрамовую кислоту, промываютъ сначала водой, содержащей азотную кислоту, затѣмъ разбавленнымъ (10%-нымъ) растворомъ щавелевокислаго аммоніа, сушатъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $\text{WO}_3$ .

Изъ фильтра, не содержащаго теперь вольфрама, осаждаютъ олово въ видѣ сульфида и опредѣляютъ, какъ выше указано

### **Отдѣленіе вольфрамовой кислоты отъ кремневой кислоты.**

Если вмѣстѣ смѣсь  $\text{WO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , каковую получаютъ при выпариваніи смѣси обѣихъ кислотъ съ азотной кислотой, то ихъ можно очень точно отдѣлить другъ отъ друга путемъ выпариванія съ плавиковою кислотой и избыткомъ сѣрной кислоты. Отдѣленіе ихъ, однако, не удается, если обѣ кислоты осадить въ видѣ закисныхъ солей ртути, потому что въ получающейся смѣси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  при прокалываніи ртутныхъ солей кремневая кислота настолько обволакивается вольфрамовою кислотой, что весьма значительныя количества первой ускользаютъ отъ дѣйствія плавиково-

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 8. (1887), стр. 647.



ковой кислоты. Поэтому великодушные результаты, какъ это недавно указалъ *Friedheim*, даетъ

*Metod Perillon'a.*

Смѣсь прокаленныхъ окисей всыпаютъ въ платиновую лодочку и нагреваютъ до краснаго каленія въ токѣ сухого хлористоводороднаго газа. При этомъ улетучивается вольфрамъ, вѣроятно, въ видѣ кислаго хлорида (Acichlorid), который можетъ быть собираемъ въ приемникъ съ соляной кислотой, двуокись же кремнія остается въ лодочкѣ.

Часто  $WO_3$  возстаивается въ синій, низшій окисель, который не улетучивается въ токѣ хлористаго водорода. Въ такомъ случаѣ вытѣсняютъ по охлажденіи аппарата хлористый водородъ воздухомъ и прокаливаютъ въ струѣ послѣдняго. Затѣмъ даютъ охладиться, вытѣсняютъ воздухъ хлористымъ водородомъ и снова нагреваютъ до краснаго каленія и т. д., пока, наконецъ, не останется чисто-бѣлая  $SiO_2$ . Находящійся въ приемникѣ кислый хлоридъ вольфрама выпариваютъ съ азотной кислотой и взвѣшиваютъ выдѣлившуюся  $WO_3$ . Примѣняемый для этого отдѣленія хлористый водородъ не долженъ содержать воздуха, въ противномъ случаѣ сильно страдаетъ платина.

Менѣе точенъ бисульфатный методъ, срав. т. I, стр. 414.

**Ванадій = V. Ат. вѣсъ = 51.2.**

Опредѣляется въ видѣ пятнистис ванадія  $V_2O_5$ .

Опредѣленіе ванадія удобнѣе всего производить объемнымъ путемъ. См. объемный анализъ.

Если ванадій находится въ видѣ ванадіевокислыхъ солей амонія или закиси ртути, то при прокаливаніи эти соединенія количественно переходятъ въ пятнистис ванадія, красно-бурое плавкое тѣло, при застываніи дѣлающееся лучисто-кристаллическимъ. Ванадій также въ формѣ своего сѣрнистаго соединенія переходитъ при обжиганіи на воздухѣ количественно въ пятнистис ванадія.

При анализѣ большинства минераловъ и рудъ, содержащихъ ванадій, послѣдній отдѣляютъ отъ имѣющихся металловъ путемъ сплавления со смѣсью изъ 6 частей углекислаго натрія и 1 части азотнокислаго калія и сплавъ обрабатываютъ по охлажденіи водой, причемъ образовавшійся ванадіевокислый натрій переходитъ въ растворъ, между тѣмъ какъ другіе металлы остаются нерастворенными въ видѣ окисловъ или карбонатовъ. Въ присутствіи фосфора, мышьяка (молибдена, вольфрама) и хрома при обработкѣ сплава водой эти элементы переходятъ вмѣстѣ съ ванадіевой кислотой въ растворъ въ видѣ фосфорной, мышьяковой и хромовой кислотъ.

На практикѣ, такимъ образомъ, задача сводится почти всегда къ выдѣленію ванадіевой кислоты изъ раствора ея сплава съ со-

1) Zeitschr. f. anorg. Kh. 45 (1895). стр. 398.

2) Bull. Loc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.

дой и селитрой и къ отдѣленію ея отъ сопровождающихъ ее кислотъ (фосфорной, мышьяковой и хромовой).

### Выдѣленіе ванадіевой кислоты изъ раствора ванадіевокислаго натрія.

Для выдѣленія ванадіевой кислоты изъ раствора ванадіевокислой щелочи пригодны лишь два метода: методъ *Rose*, по которому ванадій выдѣляется въ видѣ ванадіевокислой соли закиси ртути, и методъ *Roscoe*, по которому этотъ элементъ выдѣляется въ видѣ ванадіевокислаго свинца. Способъ *Berzelius'a-Hauer'a*<sup>1)</sup>, сводящійся къ выдѣленію ванадія въ видѣ метаванадіевокислаго аммонія даетъ по *R. Holverschell'u* (Dissert., Berlin 1890) всегда слишкомъ малыя числа, напротивъ, по *F. A. Gonch'y* и *R. D. Gilbert'y* (Zeitschrift f. anorg. Chem. **32** (1902), S. 175 и *Em. Champagne'y* (B. V. 1903, S. 3164) получаютъ правильные результаты, при условіи, чтобы работа производилась въ амміачномъ растворѣ, насыщенномъ хлористымъ аммоніемъ.

#### I. Выдѣленіе ванадія азотнокислой солью закиси ртути по *H. Rose*.

Щелочный растворъ нейтрализуютъ большею частью азотной кислотой и прибавляютъ по каплямъ, по возможности, нейтральнаго раствора азотнокислой соли закиси ртути<sup>2)</sup> до тѣхъ поръ, пока, послѣ того какъ осадокъ отсѣлъ, слѣдующая капля уже не вызоветъ больше образованія осадка. Нагрѣвъ затѣмъ до кипѣнія, даютъ осадку, окрашенному въ сѣрый цвѣтъ, отсѣсть, фильтруютъ, промываютъ водой, къ которой прибавлено нѣсколько капель раствора азотнокислой соли закиси ртути, сушатъ, прокалываютъ (подъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ) и взвѣшиваютъ остающуюся  $V_2O_5$ .

*Примѣчаніе.* При вышеописанномъ нейтрализованіи щелочнаго раствора ванадіевокислой соли растворъ безусловно не долженъ быть сдѣланъ кислымъ, потому что, въ противномъ случаѣ, азотистая кислота (изъ сплава съ содой и селитрой) становится свободной и восстанавливаетъ ванадіевую кислоту въ соль ванаділа, которая азотнокислой солью закиси ртути не осаждается. Чтобы избѣгнуть избытка азотной кислоты, сплавление производятъ, по *W. Hillebrand'y*, съ *отвѣшеннымъ количествомъ соды* и на отдѣльной пробѣ послѣдней опредѣляютъ количество азотной кислоты, необходимое для нейтрализаціи. Результаты очень хороши.

#### 2. Выдѣленіе ванадія уксуснокислымъ свинцомъ по *Roscoe*<sup>3)</sup>.

*Принципъ.* Если къ слабо уксуснокислому раствору ванадіевокислой щелочи прибавить уксуснокислаго свинца, то выпадаетъ количественно ванадіевокислый свинецъ. Но ванадіево-свинцовая

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **22**, стр. 54 и Journ. f. prakt. Chem. **69**, стр. 388.

<sup>2)</sup> Употребляемая для этого азотнокислая соль закиси ртути не должна оставаться послѣ прокалыванія въсомый остатокъ.

<sup>3)</sup> Ann. Ch. und Pharm. (1872) Suppl. **8**, стр. 102.

соль не имѣетъ постояннаго состава, поэтому содержаніе ванадія не можетъ быть опредѣлено взвѣшиваніемъ осадка. Его послѣ промыванія растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ азотной кислоты, выдѣляютъ свинецъ въ видѣ сѣрносвинцовой соли и опредѣляютъ ванадій въ фильтратѣ, выпаривъ послѣдній, удаливъ нагрѣваніемъ сѣрную кислоту и взвѣсивъ остающуюся  $V_2O_5$ .

*Производство опыта.* Къ раствору сплава съ содой и селитрой, нейтрализованному, какъ указано при предыдущемъ методѣ, почти точно азотной кислотой, прибавляютъ избытокъ уксуснокислаго свинца, тщательно перемѣшиваютъ, причемъ объемистый осадокъ собирается въ комки, быстро осѣдаетъ на дно и жидкость, находящаяся надъ нимъ, становится совершенно прозрачной. Осадокъ, окрашенный вначалѣ въ оранжевый цвѣтъ, дѣлающийся послѣ долгаго стоянія желтымъ и, наконецъ, бѣлымъ, отфильтровываютъ и промываютъ водой, содержащей уксусную кислоту, до тѣхъ поръ, пока  $\frac{1}{2}$  ж. см. промывной воды при выпариваніи не будетъ оставлять никакого остатка. Промытый осадокъ смываютъ въ фарфоровую чашку, растворяютъ оставшуюся еще часть на фильтрѣ, по возможности, въ небольшомъ количествѣ теплої разбавленной азотной кислоты, раствору даютъ стечь къ главному количеству осадка въ фарфоровой чашкѣ и прибавляютъ еще достаточное количество азотной кислоты, чтобы растворить весь ванадіевокислый свинецъ. Къ раствору прибавляютъ избытокъ сѣрной кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ и, наконецъ, нагрѣваютъ чашку въ воздушной банѣ, пока не начнутъ выдѣляться густые пары сѣрной кислоты. Послѣ охлажденія разбавляютъ 50—100 ж. см. воды, фильтруютъ и промываютъ водой, содержащей сѣрную кислоту, до тѣхъ поръ, пока 1 ж. см. фильтрата не будетъ давать больше желтаго окрашиванія съ растворомъ перекиси водорода. Полученный такимъ образомъ сѣрно-кислый свинецъ бѣлаго цвѣта и вполне свободенъ отъ ванадіевой кислоты, если только былъ взятъ достаточный избытокъ сѣрной кислоты и масса при выпариваніи сѣрной кислоты не была *сухой*. Фильтратъ, содержащій всю ванадіевую кислоту, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до небольшого объема, смываютъ жидкость въ тарированный платиновый тигель, выпариваютъ снова на водяной банѣ, затѣмъ на воздушной до полнаго удаленія сѣрной кислоты, прокалываютъ продолжительное время <sup>1)</sup> до слабо-краснаго каленія въ открытомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ остающуюся  $V_2O_5$ .

*Примѣчаніе.* Въмѣсто того чтобы ванадіевокислый свинецъ, какъ выше указано, разлагать сѣрной кислотой, свинецъ можно по *Holverscheldt*'у выдѣлять сѣрководородомъ въ видѣ сульфида. а ванадій опредѣлить въ фильтратѣ отъ сѣрнистаго свинца. Для этого фильтратъ, содержащій окрашенную въ синій цвѣтъ соль ванадила, кипятятъ до удаленія сѣрководорода и отфильтровываютъ выдѣлившуюся сѣру. Прибавляютъ нѣсколько капель азотной кислоты, выпариваютъ до-суха и переводятъ остающійся красно-жел-

<sup>1)</sup> При выпариваніи сѣрной кислоты образуется къ концу смѣсь зеленыхъ и бурыхъ кристалловъ (соединенія ванадіевой кислоты съ сѣрной кислотой), которые лишь при слабомъ красномъ каленія отдаютъ сѣрную кислоту.

тый гидратъ ванадіевоѣ кислоты посредствомъ слабого прокаливанія въ пятиокись ванадія. Оченьъ красиво свинецъ можетъ быть отдѣленъ отъ ванадіевоѣ кислоты въ видѣ хлористаго свинца; при этомъ поступаютъ такъ, какъ указано при анализѣ ванадинита на стр. 216.

Выдѣленіе ванадія въ видѣ сѣрнистаго соединенія путемъ подкисленія раствора ванадіевокислой щелочи, къ которому предварительно прибавленъ избытокъ сѣрнистаго аммонія, недопустимо, потому что при этомъ только часть ванадія осаждается въ видѣ бураго сульфида, часть же всегда остается въ растворѣ въ видѣ соли ванадила. Уже *H. Rose* обращаетъ вниманіе на неточность этого метода, что однако не помѣшало рекомендовать его въ нѣкоторыхъ новѣйшихъ руководствахъ по аналитической химіи. На основаніи тщательнаго изслѣдованія этого метода, я убѣдился въ совершенной непригодности его.

### Отдѣленіе ванадія отъ мышьяковой кислоты.

Большинство минераловъ, содержащихъ ванадіи, содержитъ также мышьякъ, который при извлеченіи водою сплава съ содой и селитрой (ср. стр. 212) переходитъ въ растворъ вмѣстѣ съ ванадіемъ. Для отдѣленія обоихъ элементовъ растворъ подкисляютъ разбавленной сѣрною кислотой, пропускаютъ при нагрѣваніи сѣрнистый газъ, отчего ванадіевоѣ кислота возстановляется въ синюю сѣрнокислую соль ванадила, а мышьяковоѣ кислота—въ мышьяковистую кислоту. По удаленіи избытка сѣрнистаго газа путемъ кипяченія и одновременнаго пропусканія двуокиси углерода, растворъ насыщаютъ сѣроводородомъ и отфильтровываютъ трехсѣрнистый мышьякъ. Фильтратъ сначала освобождаютъ отъ сѣроводорода, затѣмъ выпариваютъ съ азотной кислотой, чтобъ ванадіевое соединеніе превратитъ въ ванадіевую кислоту, послѣ чего, сдѣлавъ растворъ щелочнымъ при помощи углекислаго натрія, выдѣляютъ и опредѣляютъ ванадіи по одному изъ вышеприведенныхъ методовъ.

### Отдѣленіе ванадія отъ фосфорной кислоты.

Если растворъ сплава съ содой и селитрой содержитъ наряду съ ванадіевоѣ кислотой еще и фосфорную кислоту, то ихъ осаждаютъ азотнокислой солью закиси ртути, фильтруютъ, промываютъ растворомъ азотнокислой соли закиси ртути, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ опредѣляютъ сумму  $V_2O_5 + P_2O_5$ . Въ присутствіи  $P_2O_5$  пятиокись ванадія не сплавляется, но лишь спекается. Опредѣливъ сумму обоихъ окисловъ, послѣдніе сплавляютъ съ равнымъ вѣсомъ углекислаго натрія, сплавъ растворяютъ въ водѣ и, прибавивъ сѣрнистой кислоты, кипятятъ подкисленный сѣрною кислотой растворъ, чтобы возстановить ванадіевую кислоту въ сѣрнокислую соль ванадила, что узнается по синей окраскѣ раствора (ср. Т. I стр. 408). Послѣ этого кипятятъ, одновременно пропуская двуокись углерода до вытѣсненія избытка сѣрнистаго газа, и даютъ охладиться. Къ холодному раствору, приблизительно въ количествѣ 100 к. см., при-

бавляютъ 20 к. см. 75%-наго раствора азотнокислаго аммонія и 50 к. см. раствора молибденовоксилаго аммонія (см. примѣчаніе), нагреваютъ при помѣшиваніи приблизительно до 60°C, удаляютъ затѣмъ съ пламени, даютъ часъ постоять, сливаютъ жидкость, находящуюся надъ осадкомъ, черезъ фильтръ, промываютъ три раза декантацией, каждый разъ употребляя по 50 к. см. промывной жидкости (для приготовления послѣдней растворяютъ 200 гр. азотнокислаго аммонія и 160 к. см. азотной кислоты въ 4 литрахъ), осадокъ растворяютъ въ 10 к. см. 8%-наго амміака, фильтръ промываютъ 30 к. см. воды, прибавляютъ 20 к. см. 34%-наго раствора азотнокислаго аммонія и 1 к. см. раствора молибденовоксилаго аммонія, нагреваютъ до появления пузырьковъ, осаждаютъ 200 к. см. горячей 25%-ной азотной кислоты и опредѣляютъ фосфорную кислоту въ видѣ  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$  по *Wou*'ю (см. главу: „Определение фосфорной кислоты въ видѣ фосфорно-молибденоваго ангидрита по *Wou*'ю“). Найденная такимъ путемъ пятоокись фосфора, вычтенная изъ вышеприведенной суммы, даетъ количество  $V_2O_5$ .

*Примѣчаніе.* *Al. Gressly*, который подвергъ этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума тщательному изслѣдованію, сдѣлалъ интересное наблюденіе, что въ присутствіи около 0.15 гр.  $V_2O_5$  и 0.1 гр.  $P_2O_5$  по способу *Wou*'я не осаждаются и слѣды фосфорнаго ангидрида, даже при кипяченіи раствора. Напротивъ, осажденіе тотчасъ происходило при употребленіи болѣе крѣпкаго раствора молибденовоксилаго аммонія; растворъ этотъ получается, если растворить 75 гр. молибденовоксилаго аммонія въ 500 к. см. воды и полученный растворъ влить въ 500 к. см. азотной кислоты уд. в. 1.2.

Вышеописанный способъ отдѣленія даетъ только тогда вѣрные результаты, когда ванадій находится въ видѣ сѣрнокислаго ванадила; въ присутствіи ванадіевой кислоты послѣдняя осаждается вмѣстѣ съ фосфорной кислотой. При слишкомъ долгомъ стояніи раствора, къ которому прибавленъ молибденовоксилый аммоній, сѣрнокислый ванадилъ постепенно окисляется въ ванадіевую кислоту, вслѣдствіе чего немедленное фильтрованіе необходимо.

### Отдѣленіе ванадія отъ молибдена.

Подкисляютъ растворъ щелочныхъ солей обѣихъ кислотъ сѣрной кислотой и осаждаютъ молибденъ въ бутылкѣ для нагреванія подъ давленіемъ сѣроводородомъ въ видѣ трехсѣрнистаго молибдена, который отфильтровываютъ по стр. 200 черезъ тигель *Goosch*'а и осторожнымъ прокаливаніемъ превращаютъ въ трехокись молибдена, послѣ чего взвѣшиваютъ. Фильтратъ, послѣ удаленія сѣроводорода, окисляютъ азотной кислотой и опредѣляютъ ванадій, какъ указано на стр. 215 при отдѣленіи отъ мышьяковой кислоты.

### Анализъ ванадинита $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ .

Ванадинитъ, кромѣ свинца, ванадіевой кислоты и хлора, содержитъ часто мышьяковую и фосфорную кислоты.

### Определение хлора.

Растворяют около 1 гр. мелко измельченного минерала в разбавленной азотной кислотѣ, причемъ, чтобы избѣгнуть потери въ хлорѣ, раствореніе производятъ на холоду. Разбавивъ растворъ большимъ количествомъ воды, осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a и опредѣляютъ вѣсъ хлористаго серебра по стр. 220.

### Определение свинца.

Къ фильтрату отъ хлористаго серебра прибавляютъ соляной кислоты для осажденія избытка серебра, фильтруютъ, свободный отъ серебра фильтратъ выпариваютъ до-суха до полного удаленія азотной кислоты, прибавивъ предварительно соляной кислоты. Сухой остатокъ смачиваютъ соляной кислотой, приливаютъ 95%-ный алкоголь для полного выдѣленія хлористаго свинца, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ алкоголемъ, сушатъ при 110° и взвѣшиваютъ  $PbCl_2$ .

### Определение ванадія и фосфорной кислоты.

Фильтратъ отъ хлористаго свинца содержитъ ванадій въ видѣ ванадилловой соли, что узнается по синему окрашиванію. Алкоголь удаляютъ осторожнымъ нагреваніемъ на водяной банѣ, прибавляютъ азотной кислоты и выпариваютъ нѣсколько разъ, чтобы окислить ванадилловую соль въ бурюю пятиокись ванадія. Сухую массу смываютъ во взвѣшенный тигель, по возможности, малымъ количествомъ воды, часть, приставшую къ стѣнкамъ чашки, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ амміака и также вливаютъ въ тигель, выпариваютъ до-суха, затѣмъ нагреваютъ сначала очень слабо до удаленія амміака, наконецъ, сильнѣе при обильномъ доступѣ воздуха (т. е. при открытомъ тиглѣ) до тѣхъ поръ, пока восстановленные амміакомъ, окрашенные въ темный цвѣтъ низшіе окислы не превратятся въ бурю-красную пятиокись. Послѣ этого увеличиваютъ жаръ до плавленія и взвѣшиваютъ. Въ присутствіи фосфорной кислоты послѣдняя взвѣшивается вмѣстѣ съ пятиокисью ванадія. Опредѣляютъ количество  $P_2O_5$  по стр. 215, вычитаютъ изъ суммы и получаютъ такимъ образомъ  $V_2O_5$ .

Для опредѣленія мышьяка берутъ лучше всего отдѣльную большую навѣску. Минераль разлагаютъ азотной кислотой при нагреваніи, выпариваютъ большую часть кислоты, разбавляютъ водой и осаждаютъ свинецъ сѣрной кислотой. Въ фильтратѣ отъ сѣрнокислаго свинца осаждаютъ остатокъ свинца и мышьякъ сѣрноводородомъ, послѣ предварительнаго восстановленія сѣрнистой кислотой. Отфильтрованный осадокъ настаиваютъ съ сѣрнистымъ натріемъ, фильтруютъ и осаждаютъ мышьякъ въ видѣ сульфида, подкисливъ соляной кислотой. Сѣрнистый мышьякъ переводится затѣмъ въ мышьяковую кислоту, лучше всего путемъ растворенія въ амміачной перекиси водорода, послѣ чего опредѣляется по стр. 145 въ видѣ пиромышьяковокислаго магнея.

## Определение ванадія въ желѣзныхъ рудахъ и горныхъ породахъ.

По W. F. Hillebrand'y 1).

Такъ какъ ванадій встрѣчается, хотя и въ незначительныхъ количествахъ, въ очень многихъ желѣзныхъ рудахъ и горныхъ породахъ, то определение его представляетъ часто интересъ и значеніе. При этомъ слѣдуетъ поступать лучше всего слѣдующимъ образомъ. 5 *gr* пестертаго въ тонкій порошокъ минерала смѣшиваютъ съ 20 *gr*. углекислаго натрія и 3 *gr*. селитры и сплавляютъ на паяльномъ огнѣ. Зеленый, содержащій марганецъ, сплавъ выщелачиваютъ водой, прибавляютъ нѣсколько капель алкоголя для возобновленія марганцовистокислой соли и затѣмъ фильтруютъ 2).

Водный растворъ содержитъ ванадіевокислый натрій, часто еще фосфорнокислый, мышьяковокислый, хромовокислый, молибденовокислый натрій, щелочный алюминатъ и очень много силиката. Сначала удаляютъ алюминій и большую часть кремневой кислоты, для чего щелочный растворъ почти нейтрализуютъ азотной кислотой 3). Весьма важно, чтобы при этомъ растворъ не былъ кислый, такъ какъ освобождающаяся въ кислотѣ растворѣ азотистая кислота дѣйствуетъ восстанавливающимъ образомъ. Почти нейтральный растворъ выпариваютъ почти до-суха, обрабатываютъ водой и фильтруютъ 4).

Къ щелочному раствору прибавляютъ до тѣхъ поръ, по возможности, нейтральный растворъ азотнокислой соли закиси ртути, пока не прекратится образование осадка. Довольно объемистый осадокъ содержитъ, кромѣ углекислой соли, закиси ртути, еще соли закиси ртути хромовой, ванадіевой, молибденовой, мышьяковой и фосфорной кислотъ, если только эти составныя части находились въ изслѣдуемомъ матеріалѣ. Если бы образовавшійся осадокъ былъ слишкомъ великъ, то, приливъ осторожно немного азотной кислоты, убѣждаются въ полнотѣ осажденія прибавленіемъ одной капли раствора азотнокислой соли закиси ртути.

Послѣ этого нагреваютъ до кипѣнія, фильтруютъ, промываютъ осадокъ водой, содержащей азотнокислую соль закиси ртути, сушатъ и сжигаютъ его при возможно-низкой температурѣ въ платиновомъ тиглѣ. Остатокъ сплавляютъ съ очень малымъ количествомъ соды, извлекаютъ водой и, если окраска желтая, фильтруютъ въ колбу емкостью въ 25 *к. см.* и послѣ промыванія во-

1) Amer. Journ. Chem. Soc. (4), VI, стр. 209 (1898).

2) Въ присутствіи большого количества ванадія нерастворимый въ водѣ остатокъ содержитъ всегда ванадій, поэтому является необходимость въ повторномъ сплавленіи съ содой.

3) Необходимое для этого количество кислоты определяютъ, нейтрализуя отдѣльно 20 *gr*. соды.

4) Остатокъ, состоящій изъ гидрата окиси алюминія и кремневой кислоты, почти никогда не содержитъ ванадія, но всегда немного хрома. Если послѣдній долженъ быть определенъ, то остатокъ выпариваютъ съ плавиковою и сѣрною кислотами до-суха, сплавляютъ сухую массу съ небольшимъ количествомъ соды и селитры, выщелачиваютъ сплавъ водой и вытяжку прибавляютъ къ главному раствору.

дой дополняютъ до мѣтки и опредѣляютъ хромъ колориметрически, для чего окраску сравниваютъ съ точно установленнымъ растворомъ хромовокислаго калия.

Слабо подкисливъ затѣмъ растворъ сѣрной кислотой, осаждаютъ въ бутылкѣ для нагреванія подъ давленіемъ молибденъ, мышьякъ и слѣды платины сѣрководородомъ, фильтруютъ, осторожно сжигаютъ фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ въ фарфоровомъ тиглѣ, прибавляютъ каплю концентрированной сѣрной кислоты и нагреваютъ почти до полного удаленія кислоты. При охлажденіи масса окрашивается въ присутствіи *молибдена* въ красивый синій цвѣтъ.

Фильтратъ отъ осадка, образованнаго сѣрнистымъ водородомъ, освобождаютъ отъ послѣдняго путемъ кипяченія въ струѣ двуокиси углерода и затѣмъ титруютъ *горячій* растворъ  $\frac{n}{100}$  растворомъ марганцовокислаго калия до розоваго окрашиванія (срав. II часть, объемный анализъ). Для полученія очень точныхъ результатовъ растворъ по окончаніи опредѣленія снова возстановляютъ посредствомъ  $SO_2$ , повторяютъ титрованіе и въ основаніе расчета кладутъ среднее изъ полученныхъ результатовъ.

Этотъ методъ даетъ только тогда надежные результаты, когда количество хрома очень мало, что въ большинствѣ случаевъ и бываетъ.

При количествахъ хрома, превышающихъ 5 *мг.*, должна быть внесена поправка, потому что въ этомъ случаѣ расходуются измѣримыя количества раствора перманганата на окисленіе хрома. Для опредѣленія этого количества марганцовокислой соли, готовятъ растворъ, содержащій столько же хрома, сколько его находится въ изслѣдуемой пробѣ, и, послѣ возстановленія его посредствомъ  $SO_2$ , оттитровываютъ марганцовокислой солью. Затраченное число куб. сантиметровъ вычитаютъ изъ числа куб. сантиметровъ, затраченныхъ при окисленіи ванадія и хрома вмѣстѣ, и изъ разницы вычисляютъ ванадій. Срав. также *Al. Steffan*, *Inaugural-Dissertation, Zürich (1902), стр. 35.*

### Опредѣленіе ванадія (и хрома) въ чугуѣ.

5—10 *гр.* чугуна растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ въ колбѣ, черезъ которую проходитъ постоянная струя двуокиси углерода, причемъ на каждый граммъ желѣза употребляютъ 5 *к. см.* соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1.12 и 10 *к. см.* воды. Растворенію желѣза помогаютъ умереннымъ нагреваніемъ, къ концу нагреваютъ до кипѣнія, продолжая кипяченіе до тѣхъ поръ, пока выдѣленіе газа уже больше не будетъ замѣтно. Разбавивъ равнымъ объемомъ воды, даютъ раствору охладиться и прибавляютъ, не отфильтровывая небольшого остатка, очень малый избытокъ углекислаго барія, закрываютъ колбу и при частомъ вѣбалтываніи оставляютъ стоять 24 часа, послѣ чего фильтруютъ, быстро промываютъ холодной водой, сушатъ и прокалываютъ въ платиновомъ тиглѣ для сожженія угля и графита. Смѣшавъ за-



тѣмъ съ 5-ю частями соды и 1 частью селитры, нагрѣваютъ до спокойнаго плавленія.

Сплавъ выщелачиваютъ водой; въ растворѣ находится весь хромъ въ видѣ хромовокислой соли, ванадій въ видѣ ванадіевокислой соли, наряду съ кремневокислой и фосфорнокислой щелочью. Водный растворъ почти нейтрализуютъ азотной кислотой. Слѣдуетъ заботиться о томъ, чтобы растворъ не былъ кислымъ такъ какъ могущая при этомъ освободиться азотистая кислота возстановила бы хромовую и ванадіевую кислоты. Прибавивъ теперь къ щелочному раствору, растворъ азотнокислой соли закиси ртути до прекращенія образованія осадка, нагрѣваютъ до кипѣнія, фильтруютъ и промываютъ водою, къ которой прибавлено нѣмного азотнокислой соли закисп ртути. Послѣ просушки переносятъ, по возможности, весь осадокъ въ платиновый тигель, озолоютъ фильтръ, золу прибавляютъ къ главной массѣ и прокалываютъ, чтобы удалить ртуть. Полученный остатокъ сплавляютъ съ очень небольшимъ количествомъ углекислаго натрія; сплавъ выщелачиваютъ водой, фильтруютъ, въ случаѣ желтаго окрашиванія раствора (присутствіе хрома), въ градуированный взмѣрительный цилиндръ и опредѣляютъ хромъ колориметрически<sup>1)</sup>, сравнивая окраску съ таковой же раствора хромовокислаго калия опредѣленнаго содержанія. Опредѣливъ хромъ, жидкость подкисляютъ сѣрной кислотой и пропускаютъ при температурѣ кипѣнія сѣроводородъ, отчего осаждаются слѣды платины и мышьяка. Фильтруютъ, фильтратъ кипятятъ, одновременно пропуская двуокись углерода, и оттитровываютъ тотчасъ по удаленіи сѣроводорода горячій растворъ  $\frac{n}{100}$  растворомъ марганцовокислаго калия. См. II часть, Методы окисленія.

## Металлы I группы.

Серебро, свинѣцъ, соединенія закиси ртути (и таллій).

О свинѣцѣ и ртути мы уже говорили на стр. 121 и 116; такъ образомъ рѣчь теперь будетъ о серебрѣ.

### Серебро = Ag. Ат. вѣсъ = 107.93.

Серебро опредѣляется въ видѣ хлористаго серебра (AgCl) и металла.

#### I. Опредѣленіе въ видѣ хлористаго серебра.

Къ слабо-азотнокислому раствору прибавляютъ до тѣхъ поръ при температурѣ кипѣнія, постоянно помѣшывая, соляной кислоты, пока еще образуется осадокъ; даютъ послѣднему осѣсть въ тем-

<sup>1)</sup> Колориметрическій способъ опредѣленія пригоденъ только для небольшихъ количествъ хрома. Для сортовъ желѣза съ большимъ процентнымъ содержаніемъ хрома (инструментальная сталь) колориметрическое опредѣленіе даетъ на 2% болшія противъ теоріи числа. Въ такихъ случаяхъ хромовую кислоту оттитровываютъ растворомъ сѣрвокислой соли закиси желѣза (см. II часть, объемный анализ).

номъ мѣстѣ, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, промываютъ холодной водой, содержащей немного азотной кислоты, до исчезновения реакціи на хлоръ, затѣмъ два раза чистой водой или алко-големъ; чтобы удалить азотную кислоту, и сушатъ сначала при 100°C и затѣмъ при 130° до постояннаго вѣса. Вмѣсто фильтро-ванія черезъ тигель Goosch'a, можно воспользоваться обыкновен-нымъ фильтромъ, осадокъ промываютъ, какъ выше указано, су-шатъ при 100°C, осадокъ насколько возможно переносятъ въ фар-форовый тигель и сжигаютъ фильтръ, какъ указано на стр. 17, въ платиновой спирали, приче-мъ приставшія къ фильтру частицы хлористаго серебра возста-навливаются до металлическаго серебра. Зола присоеди-няютъ къ главной массѣ, смачиваютъ небольшимъ количествомъ азотной кислоты и затѣмъ 1—2 каплями концентри-рованной соляной кислоты, сушатъ на водяной банѣ, нагрѣваютъ на небольшомъ големъ огнѣ до начинающагося плавленія хлори-стаго серебра и взвѣшиваютъ послѣ охлаждения.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ металла.

Путе-мъ прокаливанія окиси серебра, углекислаго, синероди-стаго серебра или серебряныхъ солей органическихъ кислотъ по-лучается металлическое серебро. При прокаливаніи серебряныхъ солей органическихъ кислотъ нагрѣваніе вначалѣ должно произ-водиться очень осторожно въ закрытомъ тиглѣ, чтобы избѣжать потери черезъ разбрызгиваніе. Когда органическое вещество со-вершенно обуглится, нагрѣваютъ въ открытомъ тиглѣ до сгоранія угля и взвѣшиваютъ.

Также и хлористое, бромистое (но не іодистое) и сѣрнистое серебро могутъ быть восстановлены путе-мъ прокаливанія въ струѣ водорода до металла. Очень удобно производить восстановленіе хлорида, бромида и іодида посредство-мъ электрическаго тока, приче-мъ галлоидосеребряная соль должна быть совершенно сплав-ленной. Фарфоровый тигель съ серебряной солью помѣщаютъ въ чашку для кристаллизаціи, рядомъ ставятъ второй тигель съ не-большимъ количествомъ ртути, къ которой прибавляютъ маленькій кусочекъ цинка. На серебряную соль кладутъ небольшую круг-лую платиновую пластинку, прикрѣпленную къ платиновой про-волоку, другой конецъ которой погружаютъ въ ртуть. Кристал-лизационную чашку наполняютъ разбавленной сѣрной кислотой (1:20) такъ, чтобы тигли были совершенно покрыты кислотой и оставляютъ стоять на ночь. На слѣдующій день вся серебряная соль оказывается восстановленной до металла. Тигель вынимаютъ изъ кислоты, споласкиваютъ водой, сушатъ, прокалываютъ и взвѣ-шиваютъ. По такому простому методу *E. Lagutt* получалъ въ ла-бораторіи Цюрихскаго Политехникума очень хорошіе результаты. Если галлоидо-серебряная соль не сплавлена въ компактную мас-су, то легко получаютъ ошибки, такъ какъ небольшія частички серебрянаго осадка плаваютъ и не подвергаются восстановленію.

Серебро можетъ быть также опредѣлено электролитическимъ путе-мъ. Я, однако, не останавливаюсь на описаніи этого метода, такъ какъ онъ не представляетъ никакихъ преимуществъ срав-

нительно съ опредѣленіемъ серебра въ видѣ хлористаго серебра, при пользованіи тиглемъ Goosch'a.

### Отдѣленіе серебра отъ всѣхъ остальныхъ металловъ.

Такъ какъ всѣ хлористые металлы растворимы въ соляной кислотѣ, то серебро можетъ быть отдѣлено отъ нихъ путемъ осажденія его хлористоводородной кислотой. Если растворъ содержитъ соли закиси ртути, то послѣднія необходимо, передъ прибавленіемъ соляной кислоты, окислить азотной кислотой въ соли окиси ртути.

Относительно отдѣленія серебра отъ золота и платины въ сплавахъ смотри стр. 177 и 188.

### В. ВЪСОВОЕ ОПРЕДѢЛЕНІЕ МЕТАЛЛОИДОВЪ (АНИОНОВЪ).

#### Группа I.

Хлористоводородная, бромистоводородная, іодистоводородная, цианистоводородная, желѣзистосинеродистоводородная, желѣзосинеродистоводородная, роданистоводородная и хлорноватистая кислоты.

### Хлористоводородная кислота = HCl. Мол. вѣсъ = 36.458.

Опредѣляется въ видѣ хлористаго серебра AgCl.

При этомъ необходимо различать два случая:

**A.** *Измѣруемое вещество представляетъ собою свободную хлористоводородную кислоту или въ водѣ растворимый хлоридъ.*

**B.** *Измѣруемое вещество представляетъ въ водѣ нерастворимый хлоридъ.*

#### **A.** Измѣруемое вещество есть водный растворъ какаго-либо хлорида.

Если растворъ содержитъ только щелочные или щелочно-земельные металлы, то его слабо подкисляютъ на холоду азотной кислотой, прибавляютъ при постоянномъ помѣшиваніи растворъ азотнокислаго серебра до тѣхъ поръ, пока осадокъ не соберется въ комки и не прекратятся дальнѣйшее образование осадка. Лишь послѣ этого нагреваютъ до кипѣнія, даютъ осадку осѣсть въ темномъ мѣстѣ, фильтруютъ черезъ тигель Goosch'a, какъ указано при серебрѣ, на стр. 221, и взвѣшиваютъ, высушивъ при 130°C, до постояннаго вѣса.

*Если водный растворъ содержитъ хлориды тяжелыхъ металловъ, то во многихъ случаяхъ нельзя производить выдѣленія хлора, подобно только что описанному. Въ присутствіи, напр., солей, разлагающихся при нагреваніи съ выдѣленіемъ основной соли, хлористое серебро загрязняется бы послѣдней и результатъ получился бы слишкомъ высокимъ. Особенно же это относится къ солямъ окиси олова и окиси желѣза. Соли закиси желѣза могутъ, при*

маломъ количествѣ азотной кислоты, возстановить азотнокислосое серебро при *нагрѣваніи* до металла. Въ присутствіи же количества азотной кислоты, достаточнаго, чтобы соль закиси желѣза окислить въ соль окиси, является опасность образованія основной соли. Въ такихъ случаяхъ осажденіе производятъ на холоду, *не прибѣгая затѣмъ къ предписанному выше нагрѣванію*.

*Надежныѣ во всѣхъ случаяхъ предварительно выдѣлять тяжелыѣ металлы путемъ осажденія ихъ амміакомъ, ѣдкимъ натромъ или углекислымъ натріемъ.*

*Примѣръ:*

### **Анализъ продажнаго воду содержащаго хлорнаго олова.**

Хлорное олово можетъ быть или въ видѣ твердой соли состава  $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  или въ видѣ концентрированнаго воднаго раствора.

Такъ какъ твердая соль, равно какъ и жидкій препаратъ чрезвычайно гигроскопичны, то отвѣшиваніе ихъ должно производиться въ хорошо закрывающемся сосудѣ. Лучше всего поступать слѣдующимъ образомъ.

Около 10 гр. твердой соли всыпаютъ въ предварительно тарированный стаканчикъ для взвѣшиванія, закрываютъ и взвѣшиваютъ его, затѣмъ приливаютъ около 10 к. см. дистиллированной воды, взбалтываютъ до образованія гомогеннаго сиропа и снова взвѣшиваютъ. Посредствомъ пипетки вливаютъ приблизительно по 2 к. см. этого сиропа въ четыре взвѣшенныхъ стаканчика, тотчасъ закрываютъ и взвѣшиваютъ.

*Опредѣленіе олова.* Содержимое одного изъ стаканчиковъ смываютъ въ стаканъ емкостью въ 400—500 к. см., разбавляютъ приблизительно до 300 к. см. и прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа, причѣмъ жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ. Затѣмъ приливаютъ по каплямъ растворъ амміака, не содержащій хлора. до желтаго окрашиванія раствора (избытокъ амміака безусловно долженъ быть избѣгаемъ, такъ какъ гидратъ окиси олова въ амміакѣ замѣтно растворимъ!) Къ раствору прибавляютъ теперь азотнокислаго аммонія (5 к. см. концентрированнаго амміака точно нейтрализуютъ азотной кислотой, удѣльнаго вѣса 1.2) и, покипавъ 1—2 минуты, фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей азотнокислый аммоній, сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ  $\text{SnO}_2$ .

*Опредѣленіе хлора.* Фильтратъ отъ гидрата окиси олова слабо подкисляютъ азотной кислотой, на холоду осаждаютъ небольшимъ избыткомъ азотнокислаго серебра, нагрѣваютъ до кипѣнія и фильтруютъ отсѣвший осадокъ черезъ тигель Goussé'a, промываютъ холодной водой, содержащей азотную кислоту, сушатъ при  $130^\circ\text{C}$  и взвѣшиваютъ.

Вычисленіе количества олова и хлора производится слѣдующимъ образомъ:

Вѣсъ твердой соли = А.

Вѣсъ твердой соли + вода = В.

Вѣсъ раствора, взятаго для анализа = а.

Вѣсъ найденнаго въ немъ  $\text{SnO}_2 = p$ .  
Вѣсъ найденнаго въ немъ  $\text{AgCl} = p'$ .

Такъ какъ В *гр.* раствора содержитъ А *гр.* твердой соли, то количество а, взятое для анализа, содержитъ:

$$B : A = a : x$$

$$x = \frac{A \cdot a}{B}$$

Это количество вещества дало *p гр.*  $\text{SnO}_2$ , что отвѣчаетъ количеству олова:

$$\text{SnO}_2 : \text{Sn} = p : x'$$

$$x' = \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2}$$

и въ процентахъ:

$$\frac{A \cdot a}{B} \cdot \frac{\text{Sn} \cdot p}{\text{SnO}_2} = 100 : x''$$

$$x'' = \frac{100 \cdot \text{Sn}}{\text{SnO}_2} \cdot \frac{p \cdot B}{a \cdot A} = \%$$

Подобнымъ же образомъ вычисляется и хлоръ:

$$\frac{100 \text{Cl}}{\text{AgCl}} \cdot \frac{p' \cdot B}{a \cdot A} = \% \text{Cl}$$

Значительно быстрѣ этотъ анализъ можетъ быть произведенъ объемнымъ путемъ. См. II часть, Анализы осажденіемъ.

Въ хлористыхъ соединеніяхъ сурьмы и хлористомъ оловѣ хлоръ не можетъ быть опредѣленъ такъ, какъ въ хлорномъ оловѣ, потому что, вслѣдствіе гидролиза этихъ соединеній, образуются очень трудно разлагающіеся нерастворимые основные хлориды. Было предложено къ раствору прибавлять винную кислоту, затѣмъ, разбавивъ водой, осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ. Лучше, однако, примѣнять слѣдующій способъ: Сурьму осаждаютъ сѣроводородомъ въ видѣ сульфида, избытокъ сѣроводорода вытѣсняютъ, пропуская двуокись углерода, фильтруютъ и промываютъ. Фильтратъ, содержащій весь хлоръ, дѣлаютъ слабоаммиачнымъ, затѣмъ прибавляютъ немного свободной отъ хлора перекиси водорода или надуглекислаго калия и кипятятъ до разложенія избытка перекиси. При такой обработкѣ могущіе находиться въ растворѣ слѣды сѣроводорода окисляются въ сѣрную кислоту. По охлажденіи раствора послѣдній подкисляютъ азотной кислотой и опредѣляютъ хлоръ въ видѣ хлористаго серебра, какъ выше описано.

По этому методу хлоръ можетъ быть легко и точно опредѣленъ также въ присутствіи большихъ количествъ сѣроводорода.

Менѣе практиченъ слѣдующій способъ. Растворъ пересыщаютъ амміакомъ и осаждаютъ сѣроводородъ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, отфильтровываютъ сѣрнистое серебро, промываютъ амміакомъ и выдѣляютъ хлорное серебро изъ фильтрата, подкисливъ послѣдній азотной кислотой.

## В. Изслѣдуемое вещество—нерастворимый въ водѣ хлоридъ.

Хлоридъ кипятятъ съ концентрированнымъ не содержащимъ хлора растворомъ соды <sup>1)</sup>, фильтруютъ и опредѣляютъ въ фильтратѣ, какъ выше описано, хлоръ.

Нѣкоторые хлориды, какъ напр., хлористое серебро, нѣкоторые хлоръ содержащіе минералы, какъ апатитъ <sup>2)</sup>, содалитъ и горныя породы, содержащія содалитъ, не переводятся въ растворимое состояніе путемъ простого кипяченія съ растворомъ соды. Въ такихъ случаяхъ вещество подлежитъ *сплавленію* съ содой.

*Хлористое серебро* нагрѣваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ съ тремя вѣсовыми частями углекислаго натрія до сплавленія, обрабатываютъ водой, отфильтровываютъ отъ металлическаго серебра и опредѣляютъ въ фильтратѣ, какъ выше указано, хлоръ.

Для *опредѣленія хлора въ горныхъ породахъ* сплавляютъ 1 гр. растертаго въ тонкій порошокъ матеріала съ 4—5 частями углекислаго натрія или смѣси изъ равныхъ частей углекислыхъ натрія и калия, сначала надъ пламенемъ Бунзеновской горѣлки, позже въ теченіе нѣсколькихъ минутъ надъ пламенемъ горѣлки Теклу или паяльника. Сплавъ выплещиваютъ горячей водой и послѣ охлаждения, прибавивъ нѣсколько капель метилоранжа, точно подкисляютъ азотной кислотой и оставляютъ стоять на ночь. Если бы произошло выдѣленіе незначительнаго количества кремневой кислоты, то, прибавивъ амміака, кипятятъ и фильтруютъ, промываютъ горячей водой и осаждаютъ послѣ подкисленія охладившагося фильтрата хлоръ въ видѣ хлористаго серебра, какъ выше описано.

Если при подкисленіи водной вытяжки сплава не происходитъ выдѣленіе кремневой кислоты <sup>3)</sup>, то тотчасъ приступаютъ къ осажденію хлора на холоду.

## Свободный хлоръ.

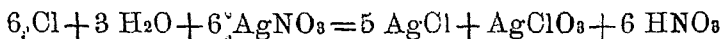
При вѣсовомъ опредѣленіи хлора въ хлорной водѣ осажденіе хлора азотнокислымъ серебромъ непримѣнимо, такъ какъ при этомъ не весь хлоръ выпадаетъ въ видѣ хлористаго серебра; часть

<sup>1)</sup> Хлористая ртуть съ трудомъ разлагается растворомъ углекислаго натрія, напротивъ, легко—ѣдкимъ кали или натромъ.

<sup>2)</sup> По Jannasch'у хлоръ въ апатитѣ можетъ быть легко опредѣленъ путемъ обработки мелко измельченнаго минерала азотной кислотой, содержащей азотнокислосое серебро, на водяной банѣ. Все переходитъ въ растворъ, за исключеніемъ хлористаго серебра, которое отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ.

<sup>3)</sup> По W. F. Hillebrand'у (Bull. U. S. Geol. Survey 1900, стр. 103) при употребленіи для анализа 1 гр. матеріала нечего опасаться выдѣленія кремневой кислоты.

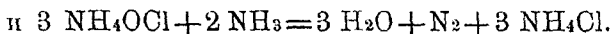
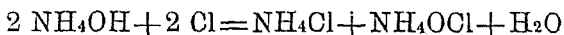
его остается въ растворѣ, въ видѣ растворимаго хлорноватокислаго серебра:



Хлоръ долженъ быть сначала превращенъ въ хлористоводородную кислоту, и затѣмъ уже приступаютъ къ осажденію азотнокислымъ серебромъ.

Переведеніе хлора въ хлористый водородъ можетъ быть произведено различнымъ образомъ:

1. Посредствомъ пипетки вливаютъ въ колбу съ амміакомъ отмѣренное количество хлорной воды, перемѣшиваютъ и медленно нагреваютъ до кипѣнія. Послѣ охлажденія жидкость подкисляютъ азотной кислотой и осаждаютъ азотнокислымъ серебромъ и т. д. Амміакъ превращаетъ хлоръ частью въ хлористый аммоній, частью въ хлорноватистокислый аммоній. Послѣдній, однако, распадается почти уже на холоду, а при нагреваніи цѣликомъ на хлористый аммоній и азотъ:



2. Къ хлорной водѣ прибавляютъ избытокъ сѣрнистой кислоты, растворъ дѣлаютъ амміачнымъ, прибавляютъ перекись водорода, кипятятъ до разложенія избытка послѣдней, даютъ охладиться, подкисляютъ азотной кислотой, сильно разбавляютъ водой и осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ.

3. Къ раствору прибавляютъ разбавленнаго раствора ѣдкаго натра, приливаютъ по каплямъ водный растворъ мышьяковистокислаго натрія (растворъ трехокси мышьяка въ углекисломъ натріи) до тѣхъ поръ, пока вынутая капля раствора не будетъ уже больше давать синяго окрашиванія на іоднокрахмальной бумагѣ, затѣмъ подкисляютъ азотной кислотой и осаждаютъ хлоръ растворомъ серебра.

При содержаніи въ растворѣ одновременно свободнаго хлора и хлористоводородной кислоты, опредѣляютъ въ одной пробѣ, какъ выше описано, весь хлоръ, а въ другой—свободный хлоръ объемнымъ путемъ (срав. II часть, Іодометрія).

### Опредѣленіе хлора въ неіонизирующихъ веществахъ (въ органическихъ соединеніяхъ).

#### 1. Методъ Carius'a <sup>1)</sup>.

*Принципъ.* Этотъ методъ основанъ на полномъ разрушеніи всѣхъ органическихъ веществъ при нагреваніи ихъ съ концентрированной азотной кислотой, при высокой температурѣ и подъ давленіемъ. Если вещество содержитъ *галюиды, стру, фосфоръ, мышьякъ* или *металлы*, то галюиды выдѣляются сначала какъ та-

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. (1865), 136, стр. 129 и Zeitschr. für anal. Ch. (1865) IV, стр. 451.

ковые, но, вслѣдствіе возстановляющаго дѣйствія образовавшейся азотистой кислоты, переходятъ въ водородныя соединения. Азотная кислота ихъ снова окисляетъ, хотя и не совсѣмъ. Такимъ образомъ, эта реакція относится къ числу обратимыхъ. Но если вещество нагрѣвать съ азотной кислотой въ присутствіи азотнокислаго серебра, то образующіяся галоидоводородныя кислоты вступаютъ въ реакцію съ азотнокислымъ серебромъ, образуя нерастворимыя серебряныя соли, и превращеніе галоидовъ въ водородныя соединения или въ ихъ серебряныя соли становится количественнымъ.

*Сура, фосфоръ и мышьякъ* окисляются при этомъ въ сѣрную, фосфорную и мышьяковую кислоты, металлы превращаются въ нитраты

### Производство опредѣленія галоидовъ.

Трубку изъ тугоплавкаго стекла, запаивную съ одного конца, длиной около 50 см., діаметромъ въ 2 см., при толщинѣ стѣнокъ въ 2 мм. (рис. 45 а), тщательно очищаютъ и высушиваютъ путемъ нагрѣванія и просасыванія воздуха.

Въ такую трубку всыпаютъ 0.5 гр. азотнокислаго серебра (при соединеніяхъ очень богатыхъ галоидами — 1 гр.) черезъ свернутую глянцевитую бумагу, вставленную такъ, чтобы она достигала нѣсколько ниже середины трубки. Затѣмъ черезъ воронку, конецъ которой вытянутъ въ капиллярную трубку, длиной около 40 см., вливаютъ 2 к. см. самой чистой свободной отъ хлора азотной кислоты уд. в. 1.5, но такъ, чтобы только нижняя половина трубки для запаиванія была смочена кислотой. Наклонивъ сильно трубку, опускаютъ въ нее маленькую, очень тонкостѣнную и съ одной стороны запаивную стеклянную трубочку, длиной около 5 см., діаметромъ въ 5 мм., въ которой отвѣшено 0.15—0.2 гр. анализируемаго вещества. Какъ только трубочка достигаетъ нижней половины трубки, смоченной азотной кислотой, она прилипаетъ къ стѣнкѣ (рис. 45 а). Весьма важно, чтобы вещество до запаиванія трубки не приходило въ соприкосновеніе съ кислотой, потому что разложение часто происходитъ уже при обыкновенной температурѣ, вслѣдствіе чего возможны потери въ галоидахъ.



Рис. 45.

Верхнюю часть трубки осторожно нагрѣваютъ на паяльномъ пламени до размягченія и утолщенія стекла (рис. 45 б), затѣмъ оттягиваютъ трубку въ толстостѣнный капилляръ, длиной въ 4—5 см. и запаиваютъ конецъ (рис. 45 в).

По охлажденіи трубки послѣднюю обертываютъ азбестовой бумагой и осторожно вкладываютъ въ желѣзную муфту печи для нагрѣванія запаивныхъ трубокъ. Нагрѣваніе производятъ постепенно. Вещества жирнаго ряда большею частью разлагаются послѣ 4 часового нагрѣванія при 150—200°, соединенія же арома-



тическаго ряда для своего разложенія требуютъ 8—10 часового нагрѣванія до 250—300° С, нѣкоторыя—еще болѣе продолжительнаго нагрѣванія. Продолжительность нагрѣванія и высота температуры должны быть устанавливаемы для каждаго отдѣльнаго вещества. Разложеніе нужно считать законченнымъ, когда послѣ охлажденія въ трубкѣ не замѣчаются ни кристаллы, ни капли жира<sup>1)</sup>. Нагрѣваніе такъ регулируютъ, чтобы температура поднялась черезъ 3 часа приблизительно до 200°, черезъ слѣдующіе 3 часа—до 250—270° и, наконецъ, до 300° еще черезъ 3 часа.<sup>2)</sup> Послѣ нагрѣванія и *полнаго* охлажденія трубки въ печи, вынимаютъ изъ послѣдней желѣзную муфту вмѣстѣ съ трубкой и наклоненіемъ муфты заставляютъ трубку высунуться такъ, чтобы изъ муфты выглядывалъ только капилляръ. Большею частью въ кончикѣ капилляра находится капелька жидкости. Чтобы ея не потерять, нагрѣваютъ самый внѣшній конецъ капилляра надъ очень небольшимъ пламенемъ, отчего жидкость прогоняется обратно въ трубку. Только послѣ этого нагрѣваютъ<sup>3)</sup> конецъ сильнѣе до размягченія стекла. Вслѣдствіе давленія внутри трубки размягченное стекло продувается и газы вырываются съ шипѣніемъ. Послѣ того какъ давленіе въ трубкѣ сравняется съ внѣшнимъ давленіемъ, напильникомъ дѣлаютъ надрѣзъ подъ оттянутой частью трубки, прикасаются къ надрѣзу горячей стеклянной палочкой, отчего трубка лопается вдоль надрѣза, и оттянутая часть легко можетъ быть отдѣлена. Содержимое трубки осторожно выливаютъ въ помѣстительный стаканъ, не разбивая маленькой стеклянной трубочки, въ которой было отвлѣшено подлежащее вещество, споласкиваютъ тщательно водой какъ трубку, такъ и отдѣленный конецъ ея, трубочку вынимаютъ посредствомъ стеклянной палочки, споласкиваютъ и нагрѣваютъ до кипѣнія жидкость въ стаканѣ, разбавленную водой приблизительно до 300 *к см.*, даютъ охладиться, хлористое серебро (бромистое, іодистое серебро) отфильтровываютъ черезъ тигель Goosch'a и, послѣ промыванія и сушенія при 130° С, опредѣляютъ вѣсъ его.

Если есть основаніе опасаться засоренія галоиднаго серебра осколками стекла, что иногда случается даже при осторожной работѣ, то прозрачную жидкость декантируютъ черезъ фильтръ, промываютъ остатокъ, декантируя водой, содержащей небольшое количество азотной кислоты, до исчезновенія реакціи на серебро, остатокъ обрабатываютъ въ стаканѣ теплымъ амміакомъ, причемъ хлористое серебро (также и бромистое, но не іодистое) растворяется. Фильтруютъ черезъ тотъ же фильтръ, черезъ который про-

<sup>1)</sup> Нѣкоторыя вещества, богатая сѣрой, даютъ иногда кристаллы нитрозисѣрной кислоты, осаждающіеся на стѣнкахъ трубки. Но ихъ легко отличить отъ кристалловъ неразложившагося вещества.

<sup>2)</sup> Часто давленіе бываетъ настолько высокимъ, что трубки разрываются, какъ только производимое нагрѣваніе будетъ очень сильно. Въ такихъ случаяхъ нагрѣвать слѣдуетъ лишь до 200°, затѣмъ, охладивъ, открыть капилляръ и выпустить скопившійся газъ. Послѣ этого трубку снова запаиваютъ и продолжаютъ нагрѣваніе до желаемой температуры.

<sup>3)</sup> Передъ нагрѣваніемъ капилляра слѣдуетъ трубку и руку обернуть полотенцемъ, чтобы предохранить себя въ случаѣ взрыва отъ пораненій.

извѣдывалась декантациа жидкости, но фильтратъ собираютъ теперь въ другой стаканъ и промываютъ фильтръ разбавленнымъ теплымъ амміакомъ. Послѣ этого фильтратъ подкисляютъ азотной кислотой, нагреваютъ до кипѣнія, осадку даютъ осѣсть въ темномъ мѣстѣ, затѣмъ фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a и взвѣшиваютъ.

При опредѣленіи іода іодистое серебро не можетъ быть отдѣлено отъ осколковъ стекла посредствомъ амміака. Въ этомъ случаѣ іодистое серебро вмѣстѣ со стекломъ фильтруютъ черезъ обыкновенный фильтръ (не Gooch'овскій), промываютъ тщательно водой, содержащей немного азотной кислоты, затѣмъ нѣсколько разъ алкоголемъ для удаленія азотной кислоты, и сушатъ при 100° С. Послѣ этого переносятъ сколько возможно осадка на часовое стекло, сжигаютъ фильтръ, золу бросаютъ во взвѣшенный фарфоровый тигель, прибавляютъ немного разбавленной азотной кислоты (чтобы возстановленное серебро превратить въ нитратъ), выпариваютъ на водяной банѣ, прибавляютъ нѣсколько капель воды и затѣмъ каплю чистой іодистоводородной кислоты, снова выпариваютъ до суха, прибавляютъ главное количество осадка, нагреваютъ до начинающагося плавленія и взвѣшиваютъ. Обливъ затѣмъ массу въ тигль очень разбавленной чистой сѣрной кислотой, прибавляютъ немного химически чистаго цинка и оставляютъ стоять въ теченіе ночи. По истеченіи этого времени іодистое серебро возстановляется въ губчатое металлическое серебро. Цинкъ удаляютъ и промываютъ остатокъ многократной декантацией водой до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ реакція на іодъ; остатокъ нагреваютъ съ разбавленной азотной кислотой на водяной банѣ, чтобы растворить серебро, фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ, промываютъ водой и сушатъ. Фильтръ сжигаютъ, взвѣшиваютъ золу (осколки стекла), полученный вѣсъ вычитаютъ изъ суммы вѣса іодистаго серебра + стекло и опредѣляютъ такимъ образомъ вѣсъ чистаго іодистаго серебра.

Этотъ методъ пригоденъ также для переведенія ртути и свинца во многихъ органическихъ соединеніяхъ въ форму, осаждаемую сѣроводородомъ.

Методъ Carius'a наиболѣе удобный для опредѣленія галондовъ въ органическихъ веществахъ, если только приходится имѣть дѣло съ однимъ изъ нихъ. Въ присутствіи же двухъ или всѣхъ трехъ галондовъ приходится предпочесть методу Carius'a слѣдующій „известковый“ методъ.

## 2. Известковый методъ.

Въ трубку изъ тугоплавкаго стекла, запаянную съ одного конца, длиною около 40 см., діаметромъ въ 1 см., всыпаютъ несодержащую хлора известь (CaO) слоемъ въ 5—6 см., затѣмъ около 0.5 гр. вещества, далѣе снова слой извести длиною въ 5 см., перемеживаютъ мѣдной проволокой, конецъ которой образуетъ одинъ винтообразный завитокъ, послѣ чего трубку почти выполняютъ известью. Осторожно постукиваютъ трубкой о столъ, чтобы образовался каналъ поверхъ смѣси, и кладутъ трубку въ неболь-

шую печь для сожженія (см. Углеродъ). Сначала нагрѣваютъ передній слой извести, свободный отъ анализируемаго вещества до темно-краснаго каленія, затѣмъ осторожно задній конецъ трубки и постепенно передвигаются съ нагрѣваніемъ впередъ, пока вся трубка не накалится до темно-краснаго каленія. Послѣ охлажденія содержимое трубки высыпаютъ въ помѣстительный стаканъ, растворяютъ известь въ холодной, разбавленной азотной кислотѣ, несодержащей хлора, отфильтровываютъ отъ углерода и осаждаютъ галоидъ азотнокислымъ серебромъ и т. д.

Если известь содержитъ сѣрнокислый кальцій, то послѣдній восстанавливается въ сѣрнистый кальцій, который съ разбавленной азотной кислотой выдѣляетъ сѣроводородъ, выпадающій при прибавленіи къ раствору азотнокислаго серебра вмѣстѣ съ галоидо-серебряными солями въ видѣ сѣрнистаго серебра. Въ такомъ случаѣ къ раствору передъ подкисленіемъ его прибавляютъ немного перекиси водорода, несодержащей галоида, нагрѣваютъ, чтобы разрушить избытокъ перекиси водорода, подкисляютъ по охлажденіи, фильтруютъ и осаждаютъ азотнокислымъ серебромъ<sup>1)</sup>. При соединеніяхъ, богатыхъ азотомъ, можетъ образоваться растворимый ціанистый кальцій и поэтому въ такихъ случаяхъ долженъ быть принятъ во вниманіе также и ціанъ (см. ниже: Отдѣленіе ціана отъ хлора, брома и іода), стр. 238.

### Бромистоводородная кислота = HBr. Мол. вѣсъ = 80·968

Опредѣляется въ видѣ бромистаго серебра (AgBr).

При опредѣленіи бромистоводородной кислоты поступаютъ точно такъ же, какъ и при опредѣленіи хлористоводородной кислоты. Тоже самое нужно сказать и объ опредѣленіи *свободнаго брома* и брома въ *неэлектролитахъ*.

### Іодистоводородная кислота = HI. Мол. вѣсъ = 127·978.

Опредѣляется въ видѣ іодистаго серебра (AgI) и іодистаго палладія (PdI<sub>2</sub>).

#### I. Опредѣленіе въ видѣ іодистаго серебра.

Опредѣленіе іодистаго водорода въ видѣ іодистаго серебра производится точно также, какъ и опредѣленіе хлористаго водорода въ видѣ хлористаго серебра. Если желаютъ іодистое серебро фильтровать не черезъ тигель Goosch'a, но черезъ обыкновенный фильтръ, то поступаютъ, какъ указано на стр. 229: образующееся при озоленіи фильтра серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ и переводятъ азотнокислое серебро снова въ іодистое серебро путемъ

<sup>1)</sup> W. Biltz (Chem. Ztg. 1903, Ver. стр. 142) отдѣляетъ галоидъ отъ сульфида, осаждаъ оба въ видѣ солей серебра, которыя онъ затѣмъ обрабатываетъ амміачнымъ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія, отчего галоидное серебро переходитъ въ растворъ; изъ послѣдняго осаждаютъ серебро сѣрнистымъ аммоніемъ въ видѣ сѣрнистаго серебра и опредѣляютъ въ видѣ серебра.

прибавленія іодистоводородной кислоты. При неизмѣннн іодистоводородной кислоты, главную массу іодистаго серебра переносятъ во взвѣшенный фарфоровый тигель, нагрѣваютъ до плавленія и взвѣшиваютъ. Зола фильтра обрабатываютъ въ другомъ тиглѣ азотной и хлористоводородной кислотой, отчего серебро и можетъ быть еще невозстановленное іодистое серебро превращаются въ хлориды. Взвѣшиваютъ хлористое серебро, но въ расчетъ принимаютъ эквивалентное количество іодистаго серебра. Если напр., а гр. вещества дали р гр. іодистаго и р' гр. хлористаго серебра, то мы имѣемъ:

$$\text{AgCl} : \text{AgJ} = p' : x$$

$$x = \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} \cdot p'$$

Такимъ образомъ, въ а гр. вещества найдено  $\frac{p'}{p} + \frac{\text{AgJ}}{\text{AgCl}} \cdot p'$  гр. іодистаго серебра, а отсюда количество іода вычисляется известнымъ уже путемъ.

## 2. Опредѣленіе въ видѣ іодистаго палладія.

Это опредѣленіе, важное для отдѣленія іода отъ брома и хлора, производится слѣдующимъ образомъ:

Растворъ, содержащій іодидъ, слабо подкисляютъ соляной кислотой, прибавляютъ до тѣхъ поръ, пока еще образуется осадокъ, растворъ хлористаго палладія, оставляютъ стоять 1—2 дни въ тепломъ мѣстѣ, отфильтровываютъ бурно-черный осадокъ іодистаго палладія черезъ тигель Goosch'a или черезъ высушенный при 100° и взвѣшенный фильтръ, промываютъ теплой водой, сушатъ при 100°C и взвѣшиваютъ PdJ<sub>2</sub>.

По Rose PdJ<sub>2</sub> превращаютъ путемъ прокалыванія въ сгущѣ водорода въ палладій и на основаніи вѣса послѣдняго вычисляютъ іодъ.

## Отдѣленіе галоидовъ другъ отъ друга.

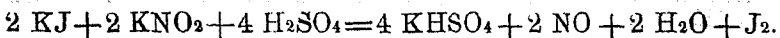
### 1. Отдѣленіе іода отъ хлора.

#### a) Іодистопалладіевый методъ.

Опредѣляютъ какъ выше указано, іодъ въ видѣ іодистаго палладія и въ другой навѣскѣ вещества—сумму хлора и іода въ видѣ серебряныхъ солей.

#### b) По методу Goosch'a.

Этотъ методъ основанъ на томъ, что азотистая кислота въ разбавленномъ растворѣ трехъ галоидовъ выдѣляетъ только іодъ, который при кипяченіи улетучивается:



Поэтому въ одной пробѣ опредѣляютъ сумму галоидовъ, осадивъ ихъ въ видѣ серебряныхъ солей, а изъ другой пробы удаляютъ іодъ посредствомъ азотистой кислоты и въ остаткѣ опредѣляютъ хлоръ, осадивъ его азотнокислымъ серебромъ; количество іода опредѣляется изъ разницы. Чтобы получить по методу Gooch'a правильные результаты, растворъ долженъ быть во время кипяченія очень разбавленнымъ, въ противномъ случаѣ хлоръ улетучивается вмѣстѣ съ іодомъ.

*Производство отдѣленія.* Къ смѣси галоидныхъ солей (около 0.5 гр. растворяютъ въ 600—700 к. см. воды въ колбѣ, емкостью приблизительно въ 1 литръ) приливаютъ 2—3 к. см. разбавленной сѣрной кислоты, прибавляютъ 0.5—1 гр. азотистокислаго калия, не содержащаго галоидовъ, и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока пожелтѣвшій растворъ совершенно не обезцвѣтится, на что требуется приблизительно  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа. Чтобы быть вполне увѣреннымъ въ полномъ удаленіи іода, растворъ послѣ его обезцвѣчиванія кипятятъ еще  $\frac{1}{4}$  часа, послѣ чего растворъ осаждаютъ азотнокислымъ серебромъ и, давши образовавшемуся осадку вполне осѣсть, фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a и затѣмъ взвѣшиваютъ.

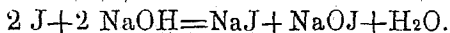
### с) По методу Jannasch'a.<sup>1)</sup>

*Jannasch* поступаетъ точно такъ же, какъ и *Gooch*, т. е. выдѣляетъ іодъ азотистой кислотой, но вмѣсто вытѣсненія его изъ раствора и опредѣленія количества іода изъ разницы, онъ собираетъ его въ смѣсь изъ раствора ѣдкаго натра и перекиси водорода, превращая его такимъ образомъ въ іодистый натрій, послѣ чего опредѣляетъ іодъ въ видѣ іодистаго серебра. Изъ остатка отъ перегонки хлоръ выдѣляется въ видѣ хлористаго серебра и, какъ таковой, взвѣшивается.

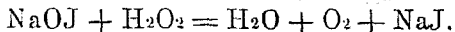
*Производство отдѣленія.* Растворъ галоидныхъ металловъ, разбавленныхъ до 600—700 к. см. вливаютъ въ 1½-литровую круглодонную колбу, которая, подобно промывалкѣ, снабжена стеклянной пришлифованной пробкой съ двумя трубками; одна изъ нихъ, паръ приводящая трубка, достигаетъ дна колбы, а другая, газъ отводящая трубка, проходитъ до дна Эрленмейеровской колбы, служащей приемникомъ и еще соединенной герметически съ трубкой Péligot. Въ Эрленмейеровскую колбу вливаютъ 50 к. см. чистаго 5%-наго раствора ѣдкаго натра и 50 к. см. 3%-ной перекиси водорода, не содержащей хлора, и для охлажденія вставляютъ ее въ ледъ или снѣгъ. Въ трубку Péligot также вливаютъ подходящее количество ѣдкаго натра и перекиси водорода. Къ раствору галоидныхъ солей прибавляютъ 5—10 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1 : 5) и 10 к. см. 10%-наго раствора азотистокислаго натрія, колбу тотчасъ закрываютъ и пропускаютъ водяной паръ, одновременно нагревая ее на голомъ огнѣ. Какъ только жидкость начинаетъ кипѣть, пространство надъ нею выполняется фиолетовыми парами іода, которые постепенно перегоняются въ Эрлен-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Ch. I, стр. 144 и «Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse», стр. 182 и сл.

мейеровскую колбу, гдѣ они, выдѣляя кислородъ, совершенно абсорбируются растворомъ перекиси водорода. Іодъ вступаетъ въ реакцію съ *разбавленнымъ холоднымъ* растворомъ ѣдкой щелочи, образуя іодистый и іодноватистокислый натрій:



Но іодноватистокислый натрій возстановляется перекисью водорода съ выдѣленіемъ кислорода въ іодистый натрій:



Когда весь іодъ перешелъ въ приемникъ (что всегда происходитъ, если продолжать кипяченіе, послѣ того какъ жидкость въ перегонной колбѣ становится совершенно безцвѣтной, еще 20 минутъ), то удаляютъ газъ отводящую трубку изъ перегонной и Эрленмейеровской колбъ, промываютъ ее горячей водой и лишь теперь прерываютъ струю пара. Соединивъ содержимое Эрленмейеровской колбы и трубки Péligot, нагреваютъ до кипѣнія, чтобы разложить избытокъ перекиси водорода. По охлажденіи слабо подкисляютъ жидкость чистой разбавленной сѣрной кислотой, причемъ всегда появляется слабое желтое окрашиваніе<sup>1)</sup>, происходящее отъ выдѣлявшагося іода. Поэтому къ раствору прибавляютъ каплю сѣрнистой кислоты, отчего тотчасъ происходитъ обезцвѣчиваніе. Прибавивъ затѣмъ избытокъ азотнокислаго серебра и немного азотной кислоты, кипятятъ, отфильтровываютъ іодистое серебро черезъ тигель Goosch'a и взвѣшиваютъ.

Для опредѣленія хлора выливаютъ въ стаканъ остатокъ отъ перегонки и, осадивъ хлоръ въ видѣ хлористаго серебра, фильтруютъ и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Только что изложенный методъ былъ самымъ тщательнымъ образомъ провѣренъ *О. Brunner'омъ* въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума и въ выше описанной формѣ найдены имъ весьма точнымъ. *Jannasch* поступаетъ нѣсколько иначе. Онъ прибавляетъ азотнокислое серебро къ *щелочной* поглощающей іодъ жидкости и потомъ подкисляетъ ее. Такимъ путемъ также получаютъ вѣрные результаты, при условіи, что при поглощеніи іода не образовался *іодноватокислый натрій*. Но если таковой образуется, что всегда бываетъ при недостаточномъ охлажденіи щелочи, то отъ прибавленія азотнокислаго серебра получается, наряду съ іодистымъ серебромъ, также іодноватокислое серебро, которое, какъ растворимое (хотя и очень трудно), ускользаетъ отъ

<sup>1)</sup> Если работать, какъ выше описано, то происходящее при подкисленіи сѣрной кислотой выдѣленіе іода (желтое окрашиваніе) очень незначительно. Это выдѣленіе іода обусловлено разложеніемъ незначительныхъ слѣдовъ азотистой кислоты, которые не окислились въ щелочномъ растворѣ перекисью водорода въ азотную кислоту. Если при поглощеніи іода ѣдкой щелочью пренебречь охлажденіемъ послѣдней, то образуются замѣтныя количества *іодноватокислаго натрія* ( $\text{NaIO}_2$ ), не возстановляющіяся перекисью водорода въ *іодистый натрій*. Въ такомъ случаѣ при подкисленіи поглощающей жидкости происходитъ весьма значительное выдѣленіе іода, который, однако, можетъ быть безъ потери возстановленъ въ іодидъ сѣрнистой кислотой.

опредѣленія, и тогда получаются слишкомъ малыя числа для іода. Когда же подкисленіе раствора производится до прибавленія азотнокислаго серебра, то присутствіе іодноватокислой соли узнается по выдѣленію іода; послѣдній превращаютъ легко безъ потери въ іодидъ сѣрнистой кислотой и тогда получаются всегда вѣрные результаты.

### Опредѣленіе галоидовъ путемъ косвеннаго (непрямого) анализа.

#### 2. Определеніе брома и хлора при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

*Принципъ.* Этотъ методъ основанъ на томъ, что сначала опредѣляютъ сумму обѣихъ галоидовъ въ формѣ ихъ серебряныхъ солей и затѣмъ, путемъ нагрѣванія въ струѣ хлора, превращаютъ бромистое серебро въ хлористое.

*Производство опредѣленія.* Растворъ около 0.5 гр. галоидныхъ солей подкисляютъ немного разбавленной несодержащей хлора азотной кислотой и осаждаютъ на *холоду* небольшимъ избыткомъ азотнокислаго серебра, нагрѣваютъ при постоянномъ помѣшиваніи до кипѣнія, послѣ охлажденія фильтруютъ черезъ трубку (длиною въ 15 сант.) изъ тугоплавкаго стекла съ азбестовымъ фильтромъ, сушатъ при 150° въ струѣ воздуха и взвѣшиваютъ послѣ охлажденія.

Для превращенія бромистаго серебра въ хлористое пропускаютъ черезъ нѣсколько наклонно установленную трубку сухую струю хлора. Чтобы облегчить прохожденіе хлора, стеклянной палочкой вдавливаютъ азбестовую пробку нѣсколько вглубь. При пропусканіи хлора трубку нагрѣваютъ сначала очень осторожно отъ руки небольшимъ пламенемъ. Въ теченіе перваго 1/2 часа осадокъ не долженъ плавиться, къ концу жаръ повышаютъ настолько, чтобы осадокъ только началъ плавиться, вслѣдъ зачѣмъ вытѣсняють хлоръ воздухомъ и взвѣшиваютъ по охлажденіи.

Если сумму галоидосеребряныхъ солей обозначить черезъ  $p$  и количество хлористаго серебра черезъ  $q$ , то мы имѣемъ:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgCl} & & \text{AgBr} \\ x & + & y = p \\ x & + & my = q \quad (\text{AgCl}) \end{array}$$

отсюда слѣдуетъ:

$$y = \frac{1}{1-m}(p-q).$$

$$\text{Въ этомъ уравненіи } m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311.$$

Если эту величину для  $m$  вставить въ послѣднее уравненіе, то мы получимъ:

$$\text{(бромистое серебро) } y = 4.2213 (p-q)$$

$$\text{и (хлористое серебро) } x = p - y$$

на основаніи чего вычисляются количества хлора и брома.

### 3. Опредѣленіе іода и хлора при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Поступаютъ точно такъ, какъ при 2.

Если обозначить сумму іодистаго и хлористаго серебра черезъ  $p$ , а черезъ  $q$  полученное изъ нихъ хлористое серебро, то мы имѣемъ слѣдующія уравненія:

$$\begin{array}{r} \text{AgCl} \quad \text{AgJ} \\ x \quad + \quad y = p \\ x \quad + \quad my = q \quad (\text{AgCl}) \end{array}$$

отсюда слѣдуетъ

$$y = \frac{1}{1-m}(p-q)$$

гдѣ

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040.$$

Вставивъ эту величину въ уравненіе, получаютъ:

$$\text{(іодистое серебро)} \quad y = 2.5667(p-q)$$

$$\text{и (хлористое серебро)} \quad x = p - y.$$

### 4. Опредѣленіе брома и іода при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Обозначивъ сумму серебряныхъ солей опять черезъ  $p$  и полученное изъ нихъ обработкой хлора хлористое серебро черезъ  $q$ , получаютъ:

$$\begin{array}{r} \text{AgJ} \quad \text{AgBr} \\ x \quad + \quad y = p \\ mx \quad + \quad ny = q(\text{AgCl}) \end{array}$$

отсюда слѣдуетъ

$$x = \frac{n}{n-m} p - \frac{1}{n-m} q$$

гдѣ

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgJ}} = 0.61040 \quad \text{и} \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0.76311.$$

Если эти величины для  $m$  и  $n$  вставить въ уравненіе, то получаютъ:

$$\text{(іодистое серебро)} \quad x = 4.9971.p - 6.5605.q$$

$$\text{и (бромистое серебро)} \quad y = p - x$$

### 5. Опредѣленіе іода, брома и хлора при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Въ одной части вещества опредѣляютъ сумму галоидосеребряныхъ солей ( $P$ ), превращаютъ ихъ обработкой хлоромъ въ хлориды ( $Q$ ) и въ другой пробѣ опредѣляютъ іодъ по стр. 231 въ видѣ іодистаго палладія ( $t$ ).

Умноживъ  $t$  на 1.3034, получаютъ количество іодистаго серебра ( $p$ ), соотвѣтствующее іоду.



Вычтя  $p$  изъ  $P$ , получаютъ сумму бромистаго и хлористаго серебра ( $P - p$ ).

Далѣе, умноживъ  $t$  на 0.7956, получаютъ соответствующее іоду количество хлористаго серебра ( $q$ ), которое, по вычитаніи изъ  $Q$ , даетъ то количество хлористаго серебра ( $Q - q$ ), которое получилось бы при обработкѣ хлоромъ смѣси ( $P - p$ ).

Поэтому, если хлористое серебро обозначить черезъ  $x$ , а бромистое серебро черезъ  $y$ , то получатся слѣдующія уравненія:

$$\begin{array}{rcl} \text{AgCl} & & \text{AgBr} \\ x & + & y = (P - p) \\ x & + & my = (Q - q) \quad (\text{AgCl}) \end{array}$$

откуда по стр. 235, слѣдуетъ:

$$y = \frac{1}{1-m} [(P - p) - (Q - q)]$$

$$y = 4.2213[(P - p) - (Q - q)] = \text{бромистое серебро.}$$

$$x = (P - p) - y = \text{хлористое серебро.}$$

Вмѣсто того чтобы опредѣлять іодъ въ видѣ  $\text{PdJ}_2$ , можно также въ одной пробѣ опредѣнить сумму серебряныхъ солей и превратить послѣднія послѣ взвѣшиванія въ хлориды. Изъ другой пробы удаляютъ іодъ по Гоуш'у (стр. 231, b) путемъ обработки азотистой кислотой, въ остаткѣ опредѣляютъ сумму бромистаго и хлористаго серебра, превративъ ихъ затѣмъ въ хлористое серебро. Способъ вычисленія вытекаетъ изъ предыдущаго.

Для опредѣленія брома и іода объемнымъ путемъ см. II часть, Іодомерію.

### Ціанистоводородная (синильная) кислота = $\text{HCN}$ . Мол. вѣсъ = 27.018.

Опредѣляется въ видѣ **ціанистаго серебра ( $\text{AgCN}$ )** и **металлическаго серебра ( $\text{Ag}$ )**.

Свободная ціанистоводородная кислота, а также ціанистыя соединенія щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ, разлагаются количественно азотнокислымъ серебромъ съ выдѣленіемъ нерастворимаго ціанистаго серебра.

При вѣсовомъ опредѣленіи ціана въ *водномъ растворѣ* ціанистоводородной кислоты или ціанистаго щелочнаго металла къ раствору прибавляютъ на холоду избытокъ азотнокислаго серебра, перемѣшиваютъ, прибавляютъ очень мало разбавленной азотной кислоты, даютъ осѣсть, фильтруютъ черезъ взвѣшенный фильтр, промываютъ водой, сушатъ при  $100^\circ$  и взвѣшиваютъ. Для контроля ціанистое серебро переносятъ въ взвѣшенный фарфоровый тигель, сжигаютъ фильтръ въ платиновой спиралѣ, прибавляютъ золу къ главной массѣ, нагреваютъ сначала слегка, затѣмъ сильно, но не до плавленія серебра, и взвѣшиваютъ.

При разложеніи ціанистаго серебра образуется всегда трудно летучій параціанъ, который при прокалivanіи въ открытомъ тиглѣ постепенно вполне сгораетъ.

*Примѣръ. Опредѣленіе цианистоводородной кислоты въ горько-миндальной водѣ (лавровишневой водѣ).*

Горькоминдальная вода содержитъ цианъ въ видѣ свободной цианистоводородной кислоты, далѣе въ видѣ цианистаго аммонія, но большая часть его находится въ видѣ нитрила миндальной кислоты ( $C_6H_5CN(OH)CN$ ). Последнее соединеніе не разлагается въ водномъ растворѣ азотнокислымъ серебромъ, напротивъ, оно легко разлагается, если растворъ послѣ прибавленія азотнокислаго серебра сдѣлать амміачнымъ и затѣмъ подкислить азотной кислотой.

Поэтому при вѣсовомъ опредѣленіи ціана въ этихъ жидкостяхъ поступаютъ по *Feldhaus*'у <sup>1)</sup> слѣдующимъ образомъ:

Къ 100 гр. горькоминдальной воды прибавляютъ 10 к. см. 10%-наго раствора азотнокислаго серебра и 2—3 к. см. концентрированнаго амміака, тотчасъ подкисляютъ азотной кислотой, фильтруютъ, послѣ того какъ осадокъ осѣлъ, и опредѣляютъ HCN, какъ выше указано.

Болѣе изящно производится опредѣленіе ціана во всѣхъ такихъ жидкостяхъ объемнымъ путемъ по способу *Liebig*'а (см. главу III. Анализы по осажденію).

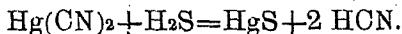
Если желаютъ опредѣлить количество ціана въ *твердой цианистой соли щелочного металла*, то навѣску послѣдняго обрабатываютъ растворомъ азотнокислаго серебра, затѣмъ разбавляютъ водой, подкисляютъ азотной кислотой и далѣе поступаютъ такъ, какъ указано выше.

При раствореніи цианистаго соединенія въ водѣ до прибавленія азотнокислаго серебра происходитъ всегда небольшая потеря въ цианистоводородной кислотѣ.

Нѣкоторыя комплексныя цианистыя соединенія могутъ быть разложены количественно азотнокислымъ серебромъ, такъ напр., соединенія никкеля, цинка и мѣди; послѣднія, однако, очень медленно; другія, какъ желѣзисто- и желѣзосинеродистые щелочные металлы, а также цианистая ртуть, напротивъ, не разлагаются.

### Опредѣленіе ціана въ цианистой ртути по *Rose*.

Такъ какъ цианистая ртуть—неэлектролитъ, то она не осаждается азотнокислымъ серебромъ, но осаждается сѣроводородомъ съ образованіемъ нерастворимой сѣрнистой ртути и цианистоводородной кислоты:



Это разложеніе, вслѣдствіе летучести цианистоводородной кислоты, не должно быть производимо въ нейтральномъ и, тѣмъ паче, въ кисломъ растворѣ; его необходимо производить въ щелочномъ растворѣ.

Но, чтобы избѣжать введенія въ растворъ избытка сѣроводорода, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Къ раствору цианистой ртути прибавляютъ около двойного количества раствореннаго въ амміакѣ сѣрнокислаго цинка. Если-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anal. Ch. III (1864), стр. 34.

бы при этомъ образовалась муть, то прибавляютъ еще амміака до полного проясненія раствора и медленно прибавляютъ сѣроводородной воды. Образующійся сначала осадокъ бурого цвѣта переходитъ послѣ перемѣшиванія въ густой черный. Сѣроводородную воду прибавляютъ до тѣхъ поръ, пока не образуется въ растворѣ надъ осадкомъ сѣрнистой ртути *чисто-бѣлый* осадокъ сѣрнистаго цинка. Такимъ образомъ сѣрнокислый цинкъ служитъ какъ-бы индикаторомъ, такъ какъ чисто-бѣлый осадокъ появляется лишь послѣ полного осажденія сѣрнистой ртути. Осадокъ, состоящій изъ сѣрнистыхъ ртути и цинка, отфильтровываютъ и промываютъ очень разбавленнымъ амміакомъ. Къ фильтрату, содержащему весь ціанъ, прибавляютъ избытокъ азотнокислаго серебра, подкисляютъ азотной кислотой, фильтруютъ и опредѣляютъ вѣсъ ціанистаго серебра, какъ указано на стр. 236.

### Опредѣленіе ціанистаго водорода въ присутствіи галоидоводородной кислоты по Neubauer'у и Kernig'у <sup>1)</sup>.

Осаждаютъ на холоду азотнокислымъ серебромъ, сушатъ при 100° взвѣшиваютъ и опредѣляютъ сумму серебряныхъ солей. Затѣмъ переносятъ въ фарфоровый тигель произвольную часть осадка, нагружаютъ до полного плавленія, восстанавливаютъ цинкомъ и сѣрною кислотой по стр. 228, отфильтровываютъ отъ металлическаго серебра и параціана и опредѣляютъ галоиды въ фильтратѣ по стр. 222 и слѣд.

Очень красиво производится этотъ анализъ объемнымъ путемъ. См. анализы по осажденію.

### Роданистоводородная (сѣросинеродистоводородная) кислота = =HCNS. Мол. вѣсъ = 59078.

Опредѣляется въ видѣ  $Cu_2(CNS)_2 - Ag(CNS) - BaSO_4$ .

#### 1. Опредѣленіе въ видѣ роданистой мѣди $[Cu_2(CNS)_2]$ .

Къ нейтральному или слабо-солянокислому или сѣрнокислому раствору роданистаго щелочного металла прибавляютъ 20—50 к. см. насыщеннаго раствора сѣрнистой кислоты и приливаютъ при помѣшиваніи до тѣхъ поръ сѣрнокислой мѣди, пока растворъ не окрасится въ блѣдно-зеленый цвѣтъ; даютъ нѣсколько часовъ постоять, фильтруютъ черезъ *Gooch-Neubauer'*овскій платиновый тигель, промываютъ холодной водой, содержащей  $SO_2$ , затѣмъ нѣсколько разъ алкоголемъ, сушатъ при 130—140° до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ. Результаты хороши.

#### 2. Опредѣленіе въ видѣ роданистаго серебра $[Ag(CNS)]$ .

Этотъ прекрасный методъ опредѣленія роданистоводородной кислоты примѣнимъ только въ отсутствіи галоидоводородныхъ и синильной кислоты.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chim. et Pharm. (1857), 101, стр. 344.

Прибавляют на холоду къ разбавленному раствору роданистаго щелочного металла въ небольшомъ избыткѣ растворъ азотнокислаго серебра, предварительно слабо подкисленнаго азотной кислотой, сильно перемѣшиваютъ, отфильтровываютъ черезъ *Goosch-Neubauer*'овскій платиновый тигель, промываютъ водой, затѣмъ небольшимъ количествомъ алкоголя, сушатъ при 130—150° и взвѣшиваютъ.

*R. Philipp* получалъ по этому методу очень хорошіе результаты.

### 3. Опредѣленіе въ видѣ сѣрнокислаго барія.

Роданистоводородная кислота можетъ быть очень точно опредѣлена въ отсутствіи сульфатовъ и другихъ сѣрнистыхъ соединений путемъ окисленія ея и выдѣленія образовавшейся сѣрной кислоты въ видѣ сѣрнокислаго барія. Въ качествѣ окислителя лучше всего примѣнять бромную воду. Къ раствору роданистаго щелочного металла приливаютъ избытокъ бромной воды, нагреваютъ  $\frac{1}{2}$ —1 часъ на водяной банѣ, подкисляютъ затѣмъ соляной кислотой, осаждаютъ по стр. 240 и слѣд. сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ и взвѣшиваютъ полученный сѣрнокислый барій.

Вмѣсто бромной воды окислителемъ можетъ служить азотная кислота.

Однако, обработка твердой роданистой соли щелочного металла крѣпкой азотной кислотой въ открытомъ сосудѣ недопустима, такъ какъ, вслѣдствіе чрезвычайно бурной реакціи, выдѣляющаяся всегда при этомъ въ небольшомъ количествѣ роданистоводородная кислота улетучивается и, такимъ образомъ, не подвергается окисленію. Лучше, какъ это нашель *E. Heberlein* въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, роданистую щелочь растворить въ водѣ (*Heberlein* употреблялъ 20 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора роданистаго калия) и къ раствору прибавить 10 к. см. красной дымящейся азотной кислоты, примѣняя охлажденіе льдомъ. При этомъ растворъ окрашивается сначала въ желтый цвѣтъ, затѣмъ въ темно-красный, красно-бурый и, наконецъ, становится безцвѣтнымъ. Но сѣра далеко еще не окислена въ сѣрную кислоту; чтобы достигнуть этого, обезцвѣтившійся растворъ необходимо два часа слабо кипятить. Послѣ этого растворъ выпариваютъ почти до-суха, растворяютъ въ 200 к. см. воды и нагрѣтый до кипѣнія растворъ осаждаютъ кипящимъ растворомъ хлористаго барія, отфильтровываютъ сѣрнокислый барій и взвѣшиваютъ. *Heberlein* находилъ 99.79 и 99.94% взятаго для анализа роданистаго калия. Надежнѣе протекаетъ окисленіе, если растворъ роданистаго калия обработать избыткомъ красной дымящейся азотной кислоты въ колбѣ съ прилифованнымъ обратно поставленнымъ холодильникомъ, кипятить такъ два часа и затѣмъ поступать дальше, какъ выше указано. *Heberlein* нашель такимъ путемъ 100.1 и 100.2% взятаго для анализа количества роданистаго калия. Но окисленіе роданистоводородной кислоты удается еще точнѣе (по *W. Borchers*'у<sup>1)</sup>, если ее сначала осадить въ видѣ серебряной соли и затѣмъ отфильт-

<sup>1)</sup> Repert. d. anal. Chemie 1881, стр. 130.

тровать (промываніе необходимо лишь при одновременномъ присутствіи сульфатовъ). Воронку вставляютъ въ маленькую колбочку, фильтръ прокальваютъ тонкимъ концомъ стеклянной палочки и смываютъ осадокъ азотной кислотой уд. вѣса 1.37—1.40. При этомъ не происходитъ бурной реакціи и поэтому нѣтъ основанія опасаться потери роданистоводородной кислоты. Содержимое колбы кипятятъ  $\frac{3}{4}$  часа. Если-бы по истеченіи этого времени еще продолжали выдѣляться красные пары, что большею частью и бываетъ, благодаря волокнамъ фильтра, попавшимъ въ колбочку, то это не имѣетъ никакого значенія: окисленіе роданистоводородной кислоты безспорно уже закончено. Теперь выпариваютъ содержимое колбы до небольшого объема, чтобы удалить избытокъ азотной кислоты, растворяютъ въ водѣ серебро, выдѣляютъ соляной кислотой въ видѣ хлористаго серебра и фильтруютъ. Изъ фильтрата осаждаютъ и опредѣляютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрно-кислаго барія <sup>1)</sup>.

Роданистоводородная кислота въ амміачномъ растворѣ также окисляется количественно *перекисью водорода* въ сѣрную кислоту. Но окисленіе протекаетъ значительно медленнѣе, чѣмъ съ азотной кислотой. По этому методу, къ анализируемой роданистой щелочи по *E. Heberlein*'у прибавляютъ большой избытокъ (на 20 к. см.  $\frac{1}{10}$  н раствора роданистаго калия берутъ 120 к. см. 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>-ной перекиси водорода) 3—4<sup>o</sup>/<sub>10</sub>-ной перекиси водорода, дѣлаютъ жидкость амміачной и даютъ постоять 24 часа при обыкновенной температурѣ, затѣмъ нагреваютъ 2 часа на водяной банѣ, наконецъ, нагреваютъ до кипѣнія, подкисляютъ соляной кислотой, осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ и осаждаютъ въ видѣ сѣрно-кислаго барія.

Окисленіе *надулекислымъ калиемъ* протекаетъ еще медленнѣе и потому оно ненадежно.

### **Опредѣленіе роданистоводородной и ціанистоводородной кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи по Borchers'у.<sup>2)</sup>**

Въ одной пробѣ опредѣляютъ объемнымъ путемъ необходимое количество серебра для обѣихъ кислотъ (см. Анализъ по осажденію), а въ другой, послѣ окисленія азотной кислотой, опредѣляютъ образовавшуюся сѣрную кислоту въ видѣ сѣрно-кислаго барія, который служитъ мѣриломъ имѣющагося количества роданистоводородной кислоты и одновременно мѣриломъ количества серебра необходимаго для осажденія этой кислоты. Вычтя послѣднее изъ количества серебра, полученнаго при титрованіи, получаютъ эквивалентное ціанистоводородной кислотѣ количество серебра.

### **Опредѣленіе роданистоводородной и галондоводородныхъ кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи по Volhard'у.**

Въ одной пробѣ опредѣляютъ роданистоводородную кислоту, послѣ окисленія азотной кислотой, въ видѣ сѣрно-кислаго барія.

<sup>1)</sup> Borchers осаждастъ сѣрную кислоту изъ фильтрата, содержащаго серебро, посредствомъ азотно-кислаго барія. Надежнѣе поступать такъ, какъ выше указано.

<sup>2)</sup> *Loc. cit.*

Другую пробу разлагаютъ по *Carius'у*<sup>1)</sup> (стр. 226), отфильтровываютъ галогеносеребряныя соли черезъ азбестовый фильтръ, взвѣшиваютъ и затѣмъ превращаютъ въ хлористое серебро по стр. 234. Третью пробу сплавляютъ съ содой и селитрой и опредѣляютъ въ сплавѣ іодъ въ видѣ іодистаго палладія по стр. 231. На основаніи полученныхъ данныхъ вычисляютъ количества трехъ галогеновъ по стр. 235, 5.

**[Желѣзистосинеродистоводородная кислота = Fe (CN)<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.  
Мол. вѣсъ = 215.992.**

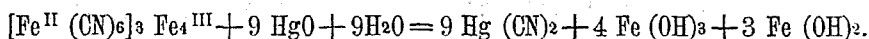
**Опредѣляется въ видѣ ціанистаго серебра (AgCN).**

Опредѣленіе углерода и азота производится наиболѣе точно путемъ элементарнаго анализа (см. элементарный анализъ).

**Опредѣленіе въ видѣ ціанистаго серебра по Rose-Finkener'у.**

Этотъ методъ основанъ на томъ, что всѣ соли желѣзистосинеродистоводородной кислоты при нагреваніи съ желтой окисью ртути отдають свой ціанъ ртути, образуя растворимую ціанистую ртуть, между тѣмъ какъ желѣзо переходитъ въ нерастворимый гидратъ окиси желѣза.

Такъ, *берлинская лазурь* разлагается по уравненію:



Къ отвѣщенной пробѣ прибавляютъ избытокъ желтой окиси ртути, кипятятъ до полного исчезновенія синей окраски и затѣмъ фильтруютъ.

При фильтрованіи нерастворимыхъ окисловъ получается сначала прозрачный фильтратъ, но при промываніи водою осадокъ всегда проходитъ черезъ фильтръ. Если промывать водою, содержащей соль, лучше всего азотнокислую соль окиси ртути, то удается получать прозрачный фильтръ. Во всякомъ случаѣ, операція эта очень кропотлива и ее пытаются обойти, для чего жидкость, въ которой суспендированъ осадокъ, доводятъ передъ фильтрованіемъ до *опредѣленнаго объема*, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и, отбросивъ какую-либо часть фильтрата, опредѣляютъ въ ней, по осажденіи ртути въ видѣ сульфида, ціанъ въ видѣ ціанистаго серебра, (стр. 236) и вычисляютъ по отношенію ко всей жидкости. При этомъ вводится ошибка, могущая быть иногда весьма значительной. Предположимъ, что разложеніе берлинской лазури производилось въ колбочкѣ, емкостью въ 100 к. см., жидкость по окончаніи разложенія была доведена до

<sup>1)</sup> Въмѣсто разложенія пробы по *Carius'у*, осаждаютъ галогены и роданъ посредствомъ азотнокислаго серебра, въ видѣ серебряной соли, фильтруютъ черезъ *Goosch'евскій* тигель, высушиваютъ при 160° и взвѣшиваютъ.

мѣтки, и въ 50 к. см. прозрачнаго фильтра было найдено р. *пр.* ціана.<sup>1)</sup>

Отвѣщенное количество берлинской лазури содержитъ однако не 2 р *пр.* ціана, но меньше, потому что мы имѣемъ не 100 к. см. жидкости, но 100—*v* к. см., причемъ *v* обозначаетъ объемъ суспендированныхъ въ жидкости окисловъ. Объемъ *v* можетъ быть опредѣленъ лишь приблизительно, такъ что опредѣленіе ціана по этому методу никогда не бываетъ точнымъ. Поэтому для полученія совѣмъ точныхъ результатовъ пользуются первымъ способомъ или, что еще лучше, опредѣленіе ціана производить посредствомъ элементарнаго анализа.

Желѣзистосинеродистыя соединенія могутъ быть очень хорошо опредѣлены путемъ титрованія растворомъ марганцовокислога калия (см. II часть, Методы окисленія и восстановленія). Для опредѣленія желѣза и металловъ, изслѣдуемое вещество выпариваютъ съ концентрированной сѣрной кислотой, остатокъ растворяютъ въ водѣ и далѣе поступаютъ, какъ указано при соответственныхъ металлахъ.

**Желѣзосинеродистоводородная кислота =  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ .**

**Мол. вѣсъ = 214·984.**

Опредѣленіе желѣзосинеродистыхъ соединеній производится точно такъ же, какъ и опредѣленіе желѣзистосинеродистыхъ соединеній.

**Хлорноватистая кислота =  $\text{HOCl}$ . Мол. вѣсъ = 52·458.**

Опредѣленіе хлорноватистой кислоты производится всегда объемнымъ путемъ и поэтому мы о немъ подробнѣе поговоримъ во II части при методахъ окисленія.

## Группа II.

Азотистая, сѣроводородная, уксусная, ціановая и фосфорноватистая кислоты.

**Азотистая кислота =  $\text{HNO}_2$ . Мол. вѣсъ = 47·018.**

Азотистая кислота опредѣляется *объемнымъ* путемъ, путемъ *газого анализа* или *колориметрическимъ* путемъ. Первые два способа подробно разсматриваются во II и III частяхъ этой книги.

**Колориметрическое опредѣленіе по Peter Griess'у.**

Этотъ методъ, служащій для опредѣленія лишь чрезвычайно малыхъ количествъ азотистой кислоты (напр., въ питьевыхъ водахъ), основанъ на образованіи интенсивно окрашенныхъ азокрасокъ.

<sup>1)</sup> Ср. также и *Drehschmidt, Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 и 268.*

Такъ какъ азосоединенія получаются только въ присутствіи азотистой кислоты, то они являются весьма специфическимъ, хотя и не всѣ въ одинаковой степени, средствомъ для констатированія этой кислоты. Такъ, напр., путемъ полученія триамидоазобензола (бисмаркбраунъ) можетъ быть опредѣлено не менѣе  $\frac{2}{100}$  мгр. азотистой кислоты въ 1 литрѣ, между тѣмъ какъ нижеслѣдующій методъ даетъ еще возможность опредѣлять съ точностью  $\frac{1}{1000}$  мгр. азотистой кислоты въ 1 литрѣ. Для производства этого опредѣленія необходимы два искуснокислыхъ <sup>1)</sup> раствора, а именно сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина, которые приготавливаются по *Posvaу*'ю (*Bull. chim.* [2] 2, стр. 317) слѣдующимъ образомъ:

1. Растворяютъ 0.5 гр. сульфаниловой кислоты въ 150 к. см. разбавленной уксусной кислоты.

2. Кипятятъ 0.1 гр. твердаго  $\alpha$ -нафтиламина съ 20 к. см. воды, сливаютъ безцвѣтный растворъ съ сине-фіолетоваго осадка, къ раствору прибавляютъ 150 к. см. разбавленной уксусной кислоты и смѣшиваютъ оба раствора по *Lunge* (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, Heft 23). Полученный растворъ нѣтъ необходимости охранять отъ дѣйствія свѣта, напротивъ, предохраненіе его отъ нечистаго воздуха—существенное условіе. До тѣхъ поръ, пока растворъ остается безцвѣтнымъ, онъ пригоденъ для употребленія. Въ присутствіи азотистой кислоты, часто находящейся въ воздухѣ, реактивъ окрашивается въ красный цвѣтъ и тогда, что само собою разумѣется, онъ становится непригоднымъ для опредѣленія азотистой кислоты. Въ такомъ случаѣ реактивъ взбалтываютъ съ цинковой пылью и фильтруютъ, чтобы его снова обезцвѣтить и сдѣлать пригоднымъ для употребленія.

Кромѣ вышеуказанныхъ реактивовъ необходимъ еще *растворъ азотистокислаго натрія*, точно опредѣленнаго содержанія. Этотъ растворъ приготавливается слѣдующимъ образомъ:

Къ концентрированному прозрачному раствору продажнаго азотистокислаго калия прибавляютъ растворъ азотнокислаго серебра, отфильтровываютъ выдѣлившееся азотистокислое серебро и промываютъ его нѣсколько разъ холодной водой. Чтобы получить совершенно чистое азотистокислое серебро, послѣднее растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ кипящей дистиллированной воды, быстро охлаждаютъ, кристаллическую кашицу переносятъ на воронку, снабженную платиновымъ конусомъ, совершенно отсасываютъ маточный растворъ и затѣмъ промываютъ еще нѣсколько разъ небольшими количествами дистиллированной воды. Полученное такимъ путемъ азотистокислое серебро ставятъ для просушки въ эксикаторъ съ хлористымъ кальціемъ, въ темномъ мѣстѣ. Какъ только оно высохнетъ, что легко узнается по постоянству вѣса, отвѣшиваютъ точно 0.4050 гр., растворяютъ въ литровой колбѣ въ горячей дистиллированной водѣ, прибавляютъ около 0.2—0.3 гр. чистаго хлористаго натрія, т. е. нѣсколько больше, чѣмъ необходимо для превращенія азотистокислаго серебра

<sup>1)</sup> *P. Griess* для освобожденія азотистой кислоты употреблялъ разбавленную сѣрную кислоту. *Posvaу* доказалъ, что употребленіе уксусной кислоты дѣлаетъ реакцію болѣе чувствительной.



въ хлористое серебро и азотистокислый натрій, разбавляютъ по охлажденіи до мѣтки водой, тщательно перемѣшиваютъ и даютъ постоять до полного осажденія хлористаго серебра. Отмѣривъ пипеткой 100 к. см. прозрачнаго раствора въ другую литровую колбу, разбавляютъ до мѣтки водой, не содержащей азотистой кислоты. 1 к. см. такого раствора содержитъ 0.01 мгр.  $N_2O_3$ .

*Производство опредѣленія.* 50 к. см. изслѣдуемой воды вливаютъ въ снабженный мѣткой цилиндръ, описанный на стр. 48, приливаютъ 5 к. см. *Posvay*'евского реактива, перемѣшиваютъ шариковой трубкой (см. рис. 25 на стр. 48) и ставятъ въ воду, температура которой 70—80° С. При содержаніи  $\frac{1}{1000}$  мгр. въ 1 литрѣ красное окрашиваніе появляется уже черезъ минуту; при сравнительно большомъ количествѣ азотистой кислоты растворъ окрашивается лишь въ желтый цвѣтъ, если только не употребить болѣе концентрированнаго раствора нафтамина. Одновременно съ этимъ опытомъ вливаютъ въ другіе три цилиндра 0.1, 0.5 и 1 к. см. раствора съ извѣстнымъ содержаніемъ азотистокислаго калия, разбавляютъ водой до мѣтки и поступаютъ съ этими растворами точно такъ, какъ и съ испытуемымъ растворомъ. Какъ только появится замѣтное красное окрашиваніе, сравниваютъ окраску испытуемаго раствора съ таковыми же нормальныхъ растворовъ. Если окраска изслѣдуемаго раствора интенсивнѣе окраски, вызванной въ цилиндрѣ съ 0.1 к. см. и слабѣе таковой же въ цилиндрѣ съ 0.5 к. см. нормальнаго раствора, то повторяютъ опытъ, примѣняя 0.2, 0.3 и 0.4 к. см. нормальнаго раствора. Само собою разумѣется, что растворы съ равнымъ содержаніемъ азотистой кислоты даютъ одинаковую окраску.

Если изслѣдуемая вода содержитъ много азотистой кислоты, напр., больше 0.3 мгр. въ литрѣ, то получающаяся окраска настолько интенсивна, что колориметрическое опредѣленіе не можетъ быть точно произведено. Въ такомъ случаѣ отмѣренный объемъ изслѣдуемой воды разбавляютъ дистиллированной водой, опредѣленіе производятъ въ разбавленной водѣ и полученный результатъ помножаютъ на коэффициентъ разбавленія.

*Tromsdorff* рекомендовалъ для опредѣленія азотистой кислоты въ питьевыхъ водахъ употреблять цинкъ-іодъ-крахмалъ и на основаніи образующагося синяго окрашиванія производить колориметрическое опредѣленіе (см. т. I, стр. 263). Синее окрашиваніе еще явственнѣе замѣтно въ присутствіи  $\frac{1}{10}$  мгр. въ 1 литрѣ, но при  $\frac{4}{10}$  мгр. въ литрѣ воды интенсивность окраски настолько велика, что колориметрическое опредѣленіе становится ненадежнымъ. Вообще этотъ методъ не слѣдуетъ рекомендовать, потому что онъ, во-первыхъ, далеко не такъ чувствителенъ, какъ методъ *Griess*'а и во-вторыхъ, легко можетъ привести къ грубымъ ошибкамъ, такъ какъ синее окрашиваніе часто появляется при полномъ отсутствіи азотистой кислоты. Незначительные слѣды перекиси водорода или солей окиси желѣза, часто встрѣчающіеся въ питьевыхъ водахъ, также даютъ синее окрашиваніе съ растворомъ цинкъ-іодъ-крахмала.

## Сѣроводородная кислота = $H_2S$ . Мол. вѣсъ = 34.076.

Опредѣляется въ видѣ сѣрноокислаго барія ( $BaSO_4$ ) и колориметрически въ видѣ сѣроводорода ( $H_2S$ ).

При этомъ мы рассмотримъ слѣдующіе четыре случая:

1. *Опредѣленіе свободнаго сѣроводорода.*
2. *Опредѣленіе сѣры въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ (сульфидахъ), растворимыхъ въ водѣ.*
3. *Опредѣленіе сѣры въ сульфидихъ, нерастворимыхъ въ водѣ, но разлагающихся разбавленными кислотами съ выдѣленіемъ сѣроводорода.*
4. *Опредѣленіе сѣры въ нерастворимыхъ сульфидихъ.*

### I. Опредѣленіе свободнаго сѣроводорода.

а) *Опредѣленіе сѣроводорода въ смѣси газовъ.*

Опредѣленіе процентнаго содержанія сѣроводорода въ смѣси газовъ лучше всего производится объемнымъ путемъ (см. II часть, Иодометрію), но задача эта разрѣшается также и путемъ вѣсового анализа, а именно слѣдующимъ образомъ:

Источникъ газа соединяютъ посредствомъ каучуковой трубки съ грушей десятишариковой трубки <sup>1)</sup> (см. стр. 254, рис. 48), въ которую наливаютъ амміачный растворъ перекиси водорода, не содержащій сѣрной кислоты, и соединяютъ конецъ десятишариковой трубки съ аспираторомъ, т. е. съ большой бутылкой, емкостью около 4—5 литровъ, наполненной водой и закрытой пробкой съ двумя отверстіями. Черезъ одно отверстіе пробки проходитъ загнутая подъ прямымъ угломъ стеклянная трубка, сѣзанная непосредственно подъ пробкой и соединенная каучукомъ съ десятишариковой трубкой. Черезъ другое отверстіе проходитъ стеклянная трубка, достигающая дна бутылки. Эта трубка загнута и соединена съ каучуковой трубкой, которая служитъ сифономъ и нижній конецъ которой снабженъ винтовымъ зажимнымъ краномъ.

Прежде чѣмъ приступить къ опыту, изслѣдуемый газъ про-сасываютъ продолжительное время черезъ каучуковую трубку, соединенную съ грушей десятишариковой трубки, чтобы вытѣснить изъ нея воздухъ и лишь затѣмъ соединяютъ съ грушей десятишариковой трубки, содержащей амміачный свободный отъ сѣрной кислоты растворъ перекиси водорода. Теперь даютъ водѣ очень медленно вытекать изъ аспиратора въ сосудъ, раздѣленный на литры. Собравши 2—5 литровъ воды, закрываютъ аспираторъ, прикрутивъ кранъ, находящійся на сифонной трубкѣ, содержащее десятишариковой трубки выливаютъ въ стаканъ, медленно нагреваютъ до кипѣнія и оставляютъ при этой температурѣ въ теченіе

<sup>1)</sup> Большею частью соединяютъ вмѣстѣ двѣ десятишариковыя трубки, чтобы быть увѣреннымъ, что сѣроводородъ не улетучивается.

5—10 минутъ. Затѣмъ выпариваютъ растворъ до небольшого объема на водяной банѣ, прибавляютъ немного соляной кислоты, если нужно, фильтруютъ и осаждаютъ образовавшуюся сѣрную кислоту при температурѣ кипѣнія кипящимъ растворомъ хлористаго барія. Осѣвшій осадокъ отфильтровываютъ, сжигаютъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ сѣрнокислый барій.

Въ началѣ и къ концу опыта отмѣчаютъ температуру комнаты и барометрическое давленіе и берутъ среднее изъ этихъ чиселъ.

Вычисленіе содержанія сѣрводорода въ газѣ производятъ слѣдующимъ образомъ:

Вытекшая изъ аспиратора вода даетъ объемъ газа, прошедшаго черезъ аппаратъ, минусъ объемъ поглощеннаго сѣрводорода. Предположимъ, что изъ аспиратора вытекло  $V$  литровъ воды и было найдено  $p$  гр. сѣрнокислаго барія.

Такъ какъ одна граммъ-молекула сѣрнокислаго барія соотвѣтствуетъ одной граммъ-молекулѣ сѣрводорода, занимающей при  $0^\circ$  и 760 мм. давленія 22·159 литра, то мы имѣемъ <sup>2)</sup>.

$$\text{BaSO}_4 : 22 \cdot 159 = p : V_1$$

$$V_1 = \frac{22 \cdot 159 \cdot p}{\text{BaSO}_4}, \text{ равно}$$

объему абсорбированнаго сѣрводорода.

Объемъ вытекшей изъ аспиратора воды составлялъ  $V$  литровъ и равнялся объему прососаннаго газа минусъ сѣрводородъ ( $V_1$ ).

Но объемъ  $V$  былъ измѣренъ при  $t^\circ$  и  $B$  мм., между тѣмъ какъ  $V_1$  — при  $0^\circ$  и 760 мм. давленія.

Поэтому  $V$  приводятъ къ  $0^\circ$  и 760 мм.

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 (273 + t)}$$

Такимъ образомъ объемъ изслѣдованнаго газа равенъ

$$V_0 + V_1$$

слѣдовательно мы имѣемъ:

$$(V_0 + V_1) : V_1 = 100 : x$$

$$x = \frac{V_1 \cdot 100}{(V_0 + V_1)}, \text{ равняется}$$

содержанію сѣрводорода въ газѣ, выраженному въ объемныхъ процентахъ.

<sup>2)</sup> По *Leduc's*, С. R. 125, стр. 571 (1897) плотность  $\text{H}_2\text{S}$  составляетъ, (принимая плотность воздуха=1) 1·1895, откуда вычисляется молекулярный объемъ, равный 22·159 литра.

в) *Определение содержания сѣроводорода въ сѣроводородной водѣ*

Отмѣряютъ пипеткой опредѣленный объемъ сѣроводородной воды и вливаютъ ее при постоянномъ перемѣшиваніи въ амміачный растворъ перекиси водорода, причемъ конецъ пипетки во время выливанія сѣроводородной воды погружаютъ въ растворъ перекиси водорода. Затѣмъ, нагрѣвъ до кипѣнія, подкисляютъ соляной кислотой и опредѣляютъ образовавшуюся сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія.

**2. Определение сѣры въ растворимыхъ въ водѣ сульфидахъ.**

а) Къ раствору прибавляютъ избытокъ амміачной перекиси водорода, медленно нагрѣваютъ до кипѣнія и продолжаютъ кипяченіе до полного разложенія перекиси водорода, затѣмъ подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ образовавшуюся сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ въ видѣ сѣрнокислаго барія

б) Къ раствору прибавляютъ бромной воды до остающейся бурой окраски, нагрѣваютъ, подкисляютъ соляной кислотой и опредѣляютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія.

Если въ растворѣ находятся сѣрноватистокислыя, сѣрнокислыя и сѣрнистыя соединенія, какъ это всегда бываетъ послѣ нѣкотораго стоянія раствора на воздухѣ, то сѣру сульфида осаждаютъ уксуснокислымъ кадміемъ, фильтруютъ и опредѣляютъ сѣру въ осадкѣ по способу, указанному подъ цифрой 3, или окисляютъ сѣрнистый кадмій бромной водой или дымящейся азотной кислотой и выдѣляютъ образовавшуюся сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія.

Определенія сѣры сѣрноватистокислой, сѣрникислой соли и сульфида мы еще коснемся во II части при іодометріи.

**3. Определение сѣры въ сульфидахъ, разлагаемыхъ разбавленными кислотами.**

*Принципъ.* Выдѣляющійся при обработкѣ разбавленными кислотами сѣроводородъ собираютъ въ амміачномъ растворѣ перекиси водорода и поступаютъ далѣе, какъ указано было подъ цифрой 1, или поглощаютъ сѣроводородъ растворомъ ѣдкаго натра и поступаютъ, какъ указано подъ цифрой 2, или, наконецъ, сѣроводородъ проводятъ черезъ взвѣшенную трубку, выполненную пропитанной мѣднымъ купоросомъ пемзой, причемъ увеличеніе въ вѣсѣ этой трубки даетъ количество сѣроводорода.

**Вытѣсненіе и поглощеніе сѣроводорода.**

При сульфидахъ богатыхъ содержаніемъ сѣры, необходимо брать 0.25—0.5 гр., при бѣдныхъ же сѣрой сульфидахъ—соотвѣтственно больше. Вещество вносятъ въ колбу Эрленмейра (рис. 46а), разъединяютъ газъ отводящую трубку съ пріемникомъ и вытѣсняютъ воздухъ изъ К водородомъ, который пропускаютъ черезъ газъ отводящую трубку и, открывъ кранъ Т, выпускаютъ черезъ трубку воронки. Послѣ того какъ водородъ проходитъ

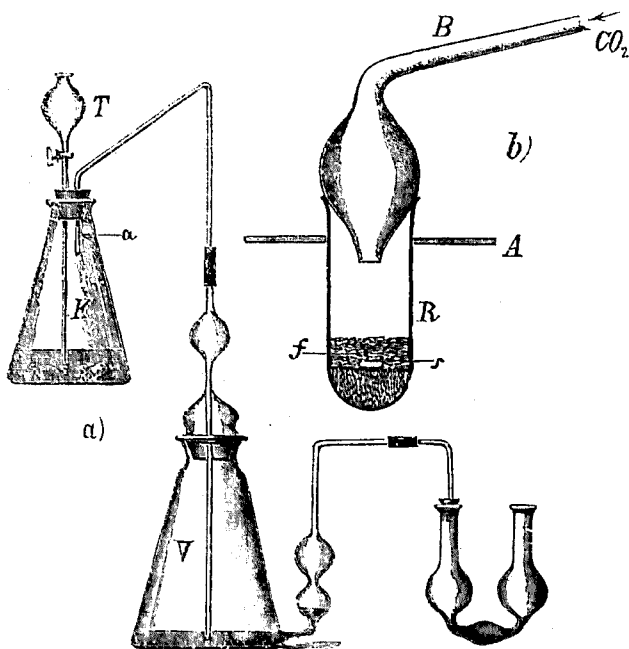


Рис. 46.

через колбу К сильной струей в течение приблизительно 5 минут, в приемники V и P вливают аммиачный раствор перекиси водорода <sup>1)</sup> (приблизительно 3—4%-ный), в V 100 к. см., а в P 10—20 к. см.

Соединив теперь приемник с газ отводящей трубкой, какъ указано на рисунокѣ, пропускаютъ черезъ трубку воронки Т еще в течение 5 минутъ водородъ черезъ весь аппаратъ, чтобы, по возможности вполне вытѣснить воздухъ изъ приемника V. После этого изъ воронки Т впускаютъ в колбу для разложения К около 20 к. см., прокипяченной воды, чтобы все вещество было ею покрыто, затѣмъ медленно даютъ притекать разбавленной соляной кислотѣ (1 объемъ конц. кислоты + 1 объемъ прокипяченной воды) и способствуютъ разложению умѣреннымъ нагреваніемъ. Съ прекращеніемъ выдѣленія газа, нагреваютъ до *слабого* кипѣнія и медленно пропускаютъ черезъ Т в течение 20 минутъ струю водорода <sup>2)</sup>, гасятъ пламя и пропускаютъ еще  $\frac{1}{4}$  часа водородъ

<sup>1)</sup> За неимѣніемъ перекиси водорода, в приемники наливаютъ 100 к. см. разбавленнаго ѣдкаго натра (250 гр. в 1 л.). После разложения содержимое приемниковъ споласкиваютъ в стаканъ, приливаютъ 30—50 к. см. бромной воды, подкисляютъ соляной кислотой (уд. вѣса 1.19), кипятятъ, пропуская одновременно двуокись углерода до вытѣсненія брома и затѣмъ осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ.

Вмѣсто того, чтобы окислять сѣрнистый натрій в сѣрнокислый, можно при- мѣнить титрованіе іодометрическимъ путемъ (см. Іодометрію).

<sup>2)</sup> Водородъ выдѣляютъ изъ цинка и сѣрной кислоты в аппаратѣ Кирр'а, промываютъ его сначала щелочнымъ растворомъ свинца, чтобы связать могущій быть примѣшаннымъ къ нему сѣрводородъ, и затѣмъ водой.

черезъ весь аппаратъ. По истеченіи этого времени можно быть увѣреннымъ, что весь сѣроводородъ перешелъ въ приемникъ V.<sup>1)</sup>

Содержимое обоихъ приемниковъ выливаютъ въ стаканъ, медленно нагреваютъ до кипѣнія, чтобы достигнуть полнаго окисленія сѣрноватистой и сѣрнистой кислотъ (на холоду окисленіе рѣдко бываетъ полнымъ), немного подкисляютъ соляной кислотой и опредѣляютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія. (Ср. сѣрн. кисл.).

Этотъ методъ даетъ прекрасные результаты и его съ успѣхомъ примѣняютъ для

### Опредѣленія сѣры въ желѣзѣ и стали.

Въ желѣзѣ, особенно въ чугунахъ, сѣра можетъ находиться въ четырехъ различныхъ формахъ:<sup>2)</sup>

1. Значительно большая часть ея выдѣляется при обработкѣ соляной кислотой въ видѣ сѣроводорода.

2. Другая часть выдѣляется при обработкѣ кислотами въ видѣ сѣрнистаго метила [(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S], чрезвычайно стойкаго сѣрнистаго соединенія, на которое не дѣйствуетъ ни амміачный растворъ перекиси водорода, ни бромная вода, ни царская водка, но которое отщепляетъ всю сѣру въ видѣ сѣроводорода, если его пропускать черезъ накалившую трубку изъ тугоплавкаго стекла въ присутствіи водорода.

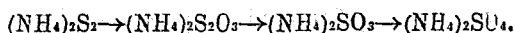
3. Часть имѣющейся сѣры не вытѣсняется соляной кислотой, но окисляется въ сѣрную кислоту азотной кислотой или царской водкой.

4. Очень незначительная часть можетъ находиться въ видѣ сѣрнистаго соединенія; она не окисляется ни азотной кислотой, ни царской водкой, и переводится въ растворимое состояніе только путемъ сплавленія съ содой и селитрой.

*Производство опредѣленія.* Такъ какъ количества сѣры, принимаемая въ данномъ случаѣ въ расчетъ, малы, то для опредѣленія ихъ необходимо брать большія количества вещества. Для чугуна достаточно 2—5 гр., для стали — 5 гр., для литаго и сварочнаго желѣза—10 гр. вещества.

На практикѣ при контролѣ производства поступаютъ точно такъ, какъ выше описано, только разложеніе производятъ болѣе крѣпкой соляной кислотой (уд. вѣса 1.12), которую сразу приливаютъ къ веществу и продолжаютъ кипяченіе еще, по меньшей мѣрѣ, 20 мин. по прекращеніи выдѣленія газа.

<sup>1)</sup> При абсорбированіи сѣроводорода амміачнымъ растворомъ перекиси водорода жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ, такъ какъ всегда образуется двусѣрнистый аммоній. Особенно замѣтна желтая окраска въ газъ приводящей трубки приемника V; окраска эта снова исчезаетъ съ дальнѣйшимъ окисленіемъ.



Исчезновеніе этой окраски въ трубкѣ, приводящей газъ, служитъ признакомъ, что большая часть сѣроводорода перешла въ приемникъ.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897), стр. 114.

*Примѣчаніе.* По этому методу сѣра вполне выдѣляется въ видѣ сѣроводорода изъ томасовой стали и различныхъ сортовъ томасова чугуна<sup>1)</sup>.

При анализѣ другихъ сортовъ стали и желѣза этотъ методъ даетъ слишкомъ малыя числа для сѣры, такъ какъ отъ опредѣленія ускользаетъ сѣра сѣрнистаго метила, а также нерастворимая сѣра<sup>2)</sup>.

Чтобы опредѣлить въ такихъ случаяхъ всю сѣру, поступаютъ, какъ выше указано, но только вводятъ между колбой для разложенія К и стклянкой для поглощенія газовъ V (рис. 46) трубку изъ тугоплавкаго стекла въ 30 см. длиной и 1 см. шириной, которую, по вытѣсненіи воздуха изъ аппарата водородомъ, нагреваютъ до темно-краснаго каленія посредствомъ небольшой печи съ 4—6 горѣлками, отчего сѣра сѣрнистаго метила попадаетъ въ приемникъ V въ видѣ сѣроводорода и тамъ окисляется въ сѣрную кислоту.

При примѣненіи этого метода необходимо слѣдить затѣмъ, чтобы ни одна капля воды не попала въ накаленную трубку, что достигается умѣреннымъ кипяченіемъ жидкости въ колбѣ К и медленнымъ пропусканіемъ водорода; еще лучше, колбу К соединить съ обратно поставленнымъ холодильникомъ (ср. рис. 51).

Остатокъ, остающійся при разложеніи соляной кислотой желѣза, именно трудно растворимыхъ, богатыхъ кремніемъ сортовъ желѣза, содержитъ часто значительныя количества сѣры. Его отфильтровываютъ, промываютъ, сушатъ, сплавляютъ съ содой и селитрой (см. стр. 253), сплавъ выщелачиваютъ водой, выпариваютъ съ соляной кислотой для отдѣленія кремневой кислоты и въ фильтрѣ отъ послѣдней опредѣляютъ сѣрную кислоту, какъ обыкновенно, въ видѣ сѣрнокислаго барія.

### Колориметрическое опредѣленіе сѣры въ стали и желѣзѣ по J. Wiborgh'y<sup>3)</sup>.

Этотъ методъ основанъ на томъ, что при дѣйствіи выдѣляющагося сѣроводорода изъ отвѣшеннаго количества желѣза на уксуснокислый кадмій происходитъ желтое окрашиваніе вслѣдствіе образованія сѣрнистаго кадмія, причемъ окраска тѣмъ интенсивнѣе, чѣмъ больше имѣется сѣроводорода.

Если *a* гр. вещества дадутъ опредѣленный оттѣнокъ, то при примѣненіи 2 *a* гр. вещества съ  $\frac{1}{2}$  того количества сѣры, что было въ *a* гр. перваго вещества, получится такой же оттѣнокъ, иначе говоря, тутъ, вообще, имѣеть силу отношеніе:  $as = a's'$ , гдѣ *a* и *a'* обозначаютъ навѣски желѣза, а *s* и *s'* — процентное содержаніе сѣры. Прежде всего нужно приготовить скалу различныхъ оттѣнковъ. Для этого *Wiborgh* употребляетъ приборъ, изображенный на рис. 47. Онъ состоитъ изъ Эрленмейеровской колбы А, емкостью около 250—300 к. см., съ боковой воронкообразной трубкой Т и

<sup>1)</sup> Frank, Eisen und Stahl 19 (1899), стр. 326.

<sup>2)</sup> Rollet, Campredon; Stahl und Eisen 17 (1897), стр. 486.

<sup>3)</sup> Stahl und Eisen 6, (1886), стр. 230.

съ притертой цилиндрической трубкой В. Последняя имѣетъ въ длину около 20—21 см., съ просвѣтомъ сверху въ 5·5—6·0 см. и внизу въ 8 мм. Верхній край этой трубки загнуть и плоско отшлифовать. На загнутомъ краѣ лежатъ два тонкихъ резиновыхъ кольца, внутренній диаметръ которыхъ равенъ диаметру загнутаго края. Между этими кольцами лежитъ кружокъ полотна (С), пропитаннаго уксуснокислымъ кадміемъ; на верхнее кольцо кладутъ деревянный кругъ (Н), который сильно прижимаютъ къ загнутымъ краямъ цилиндра посредствомъ трехъ зажимовъ К (на рисункѣ видны только два зажима).

Въ колбу А наливаютъ дистиллированную воды, не совсѣмъ до половины вѣскольکو минутъ нагрѣваютъ до кипѣнія, чтобы вытѣснить воздухъ, затѣмъ удаляютъ пламя и быстро бросаютъ въ колбу въ стеклянной трубчкѣ отвѣшенное вещество (а гр.), съ опредѣленнымъ содержаніемъ сѣры (s), соединяютъ съ цилиндрической трубкой В, снабженной кружкомъ полотна, пропитаннаго уксуснокислымъ кадміемъ и продолжаютъ очень слабо кипятить такъ, чтобы полотняный кружокъ равномерно смачивался водяными парами и выдѣленіе послѣднихъ черезъ него было замѣтно. Должно избѣгать слишкомъ сильнаго кипяченія, полотно не должно надуваться, въ противномъ случаѣ, оно сморщивается и получается неравномерно окрашенная поверхность. Послѣ 3—4 минутнаго кипяченія осторожно приливаютъ по каплямъ къ кипящей жидкости на каждый 0·1 гр. желѣза 3 к. см. сѣрной кислоты (1:5). Тотчасъ начинается выдѣленіе сѣроводорода, что узнается по желтому окрашиванію уксуснокадміеваго кружка. Прибавивъ всю кислоту, продолжаютъ нагрѣваніе до тѣхъ поръ, пока не прекратится всякое выдѣленіе газа и съ этого момента кипятятъ еще около 10. минутъ, чтобы вытѣснить весь сѣроводородъ.

Вынувъ кружокъ полотна, его кладутъ на бѣлую фильтровальную бумагу такъ, чтобы прежде нижняя сторона была теперь верхней, и готовятъ себѣ скалу изъ шести различныхъ отѣнковъ:

Отѣнокъ 1.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·0025
0·4	0·005
0·2	0·010
0·1	0·020
0·08	0·025
0·04	0·050
0·02	0·100

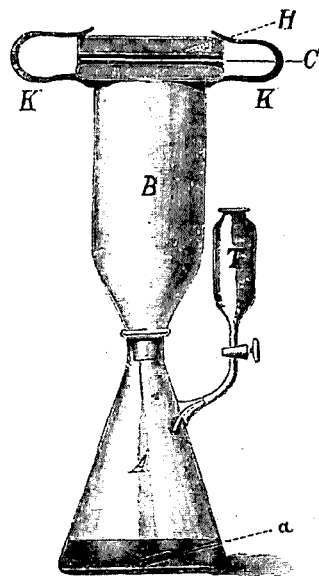


Рис. 47.

Отѣнокъ 2.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·005
0·4	0·010
0·2	0·020
0·1	0·040
0·08	0·050
0·04	0·100
0·02	0·200



Оттѣнокъ 3.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·01
0·4	0·02
0·2	0·04
0·1	0·08
0·08	0·10
0·04	0·20
0·02	0·40

Оттѣнокъ 4.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·015
0·4	0·030
0·2	0·060
0·1	0·120
0·08	0·150
0·04	0·300
0·02	0·600

Оттѣнокъ 5.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·025
0·4	0·050
0·2	0·100
0·1	0·200
0·08	0·250
0·04	0·500
0·02	1·000

Оттѣнокъ 6.

Навѣска	Содержаніе сѣры
0·8	0·035
0·4	0·070
0·2	0·140
0·1	0·280
0·08	0·350
0·04	0·700
0·02	1·400

Чтобы опредѣлить, какія навѣски желѣза необходимы для приготовленія такой скалы, пользуются слѣдующимъ расчетомъ. Допустимъ, что въ нашемъ распоряженіи имѣется желѣзо, содержащее точно 0·17% сѣры. Сколько нужно отвѣсить, чтобы получить оттѣнокъ 1?

Такъ какъ оттѣнокъ 1 получается изъ навѣски въ 0·8 гр. желѣза съ 0·0025% сѣры, то мы имѣемъ, на основаніи вышесказаннаго, отношеніе:

$$0·8 \times 0·0025 = x \times 0·17$$

$$x = \frac{0·8 \times 0·0025}{0·17} = 0·0118 \text{ гр.}$$

Такимъ образомъ, мы должны были бы отвѣсить 0·0118 гр. нашего желѣза съ 0·17% сѣры, чтобы получить оттѣнокъ 1.

Точно такимъ же путемъ вычисляется необходимая навѣска въ 0·0235 гр. для полученія оттѣнка 2. Чтобы приступить къ опредѣленію сѣры въ какомъ-нибудь желѣзѣ, отвѣшиваютъ отъ 0·1 до 0·8 гр. вещества, смотря по предполагаемому содержанію сѣры въ немъ, и поступаютъ, какъ выше указано. Если, напр., при навѣскѣ въ 0·2 гр. получается оттѣнокъ, аналогичный оттѣнку 5, то заключаютъ, что изслѣдуемая проба содержитъ 0·1% сѣры.

*Примѣчаніе:* Методъ *Wiborgh'a* даетъ только тогда дѣйствительно точные результаты, когда вся сѣра желѣза выдѣляется въ формѣ сѣроводорода; во всѣхъ остальныхъ случаяхъ получаютъ слишкомъ малыя количества сѣры, но достаточныя для контроля производства.

#### 4. Опредѣленіе сѣры въ нерастворимыхъ сульфидахъ.

Для производства этого опредѣленія сѣру окисляютъ въ сѣрную кислоту и опредѣляютъ послѣднюю въ видѣ сѣрнобаріевой

соли или обрабатываютъ сульфидъ въ подходящихъ аппаратахъ водородомъ въ моментъ выдѣленія, отчего сѣра вытѣсняется въ видѣ сѣроводорода и опредѣляется по вышеописаннымъ методамъ. *Окисленіе сульфидовъ* можетъ быть произведено:

- a) сухимъ путемъ,
- b) мокрымъ путемъ.

### а) Окисленіе сухимъ путемъ.

#### а) Методъ Fresenius'a (Сплавленіе съ содой и селитрой).

Сульфидъ (около 0.5 гр.), растертый въ тончайшій порошокъ, тщательно смѣшиваютъ въ помѣстительномъ фарфоровомъ тиглѣ съ 12 частями смѣси, состоящей изъ 2 гр. углекислаго натрія и 0.5 гр. селитры, все покрываютъ тонкимъ слоемъ этой смѣси, нагреваютъ сначала очень слабо, затѣмъ постепенно повышаютъ температуру до плавленія и держатъ при этой температурѣ около  $\frac{1}{4}$  часа. По охлажденіи, сплавъ выщелачиваютъ водой, фильтруютъ, остатокъ кипятятъ съ чистымъ растворомъ соды и, наконецъ, промываютъ водой до исчезновенія щелочной реакціи. Пересытивъ фильтратъ въ закрытомъ стаканѣ соляной кислотой, кипятятъ для удаленія угольной кислоты, и выпариваютъ до-суха.

Для полного удаленія азотной кислоты, къ сухой массѣ прибавляютъ 10 к. см. концентрированной соляной кислоты и снова выпариваютъ до-суха. Затѣмъ смачиваютъ соляной остатокъ однимъ к. см. концентрированной соляной кислоты, прибавляютъ 100 к. см. воды и, если нужно, фильтруютъ. Фильтратъ разбавляютъ до 350 к. см., подогреваютъ до кипѣнія и осаждаютъ жидкость 20 к. см.  $\frac{1}{4}$  норм. растворомъ хлористаго барія, который также разбавляютъ до 100 к. см. и также подогреваютъ до кипѣнія. Этотъ растворъ хлористаго барія помѣшиваютъ во все время подогреванія и вливаютъ его по возможности быстро въ одинъ приемъ (ср. сѣрн. кисл.).

*Примѣчаніе.* Изъ всѣхъ методовъ опредѣленія всего количества сѣры въ нерастворимыхъ сульфидахъ только что описанный методъ—наиболѣе надежный и служитъ для контроля опредѣленія сѣры по другимъ методамъ.

Важно, чтобы при разложеніи сульфида въ тигель не попали никакіе продукты сгорания сѣры, находящейся въ свѣтильномъ газѣ. Это достигается установкой тигля по *Löwe*<sup>2)</sup> въ отверстіе наклонно поставленнаго азбестоваго картона, и при такомъ положеніи тигля производятъ нагреваніе. Газообразные продукты горѣнія свѣтильнаго газа скользятъ при этомъ по наклонно поставленному азбесту и въ тигель не попадаютъ.

Еще лучше производить прокалываніе въ электрической печи.

<sup>1)</sup> Въмѣсто селитры, можно часто съ успѣхомъ употреблять перекись натрія. Но такъ какъ смѣсь соды и перекиси натрія сильно дѣйствуетъ на платину, то дѣлесообразно сплавленіе производить въ никелевомъ тиглѣ.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. anal. Ch.* XX, (1881), стр. 224.

β) Методъ Вёскманна.

Чтобы устранить значительную затрату времени, необходимаго для разложенія нитратовъ по методу Fresenius'a, Вёскманн смѣшиваетъ 0.5 гр. сульфида, растертаго въ тончайшій порошокъ, съ 25 гр. смѣси, состоящей изъ 6 частей углекислаго натрія и 1 части хлорноватокислаго калия, сплавляетъ смѣсь, продолжая нагревать до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе кислорода. По охлажденіи, сплавъ выщелачиваютъ водой, подкисляютъ соляной кислотой, выпариваютъ до-суха, смачиваютъ соляную массу однимъ к. см. конц. соляной кислоты, растворяютъ соль въ 100 к. см. воды, если нужно фильтруютъ, разбавляютъ фильтратъ до 350 к. см. и осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ, какъ указано при α.

Этотъ методъ считаютъ менѣе точнымъ, чѣмъ методъ Fresenius'a. Я же убѣдился, что онъ нисколько не уступаетъ послѣднему.

γ) Окисленіе хлоромъ по Rose.

Этотъ весьма важный методъ употребляется не столько для опредѣленія сѣры въ нерастворимыхъ сульфидахъ, сколько для переведенія послѣднихъ въ растворимое состояніе съ цѣлью опредѣленія и отдѣленія металловъ другъ отъ друга. Примѣромъ подобнаго переведенія въ растворимое состояніе служить

Анализъ блеклой руды.

Блеклыя руды представляютъ собою сульфосоли общаго состава:  $4MS \cdot R_2S_3$ , гдѣ M можетъ быть =  $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $Hg_2$ , Fe, Zn, а R = As, Sb, Bi.

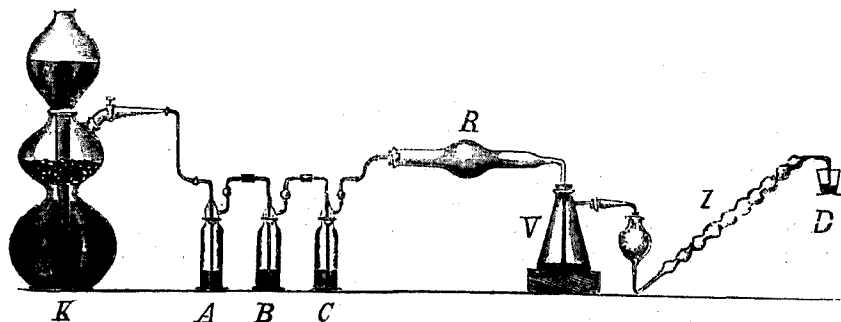


Рис. 48.

Посредствомъ длинной трубки для взвѣшиванія вносятъ 0.5—1 гр. растертаго въ тончайшій порошокъ вещества въ шарикъ тугоплавкой стеклянной трубки R, рис. 47, длина которой равна 30 см., а діаметръ— $1\frac{1}{2}$  к. см.

Въ приемники V и Z вливаютъ около 100 к. см. соляной кислоты (1:4), къ которой прибавляютъ 3.5 гр. винной кислоты и

пропускаютъ на холоду медленную, но непрерывную струю хлора<sup>1)</sup> черезъ аппаратъ.

Какъ только хлоръ достигнетъ вещества въ R, разложеніе начинается тотчасъ. Шарикъ нагрѣвается и летучіе хлориды переходятъ въ переднюю часть трубки. Если дѣйствіе хлора ослабѣваетъ на холоду, то способствуютъ дальнѣйшему разложенію нагрѣваніемъ очень маленькимъ пламенемъ, постоянно держа послѣднее въ медленномъ движеніи. Нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока еще выдѣляются бурные пары хлорнаго желѣза, хотя нѣтъ необходимости, чтобы все хлорное желѣзо улетучилось; оно должно попасть въ пріемникъ, по возможности, въ маломъ количествѣ. Но легко летучіе хлориды вытѣсняють, по возможности, въ пріемникъ V осторожнымъ нагрѣваніемъ пламенемъ. Охладивъ въ струѣ хлора, разламываютъ трубку R недалеко отъ оттянутаго конца (для чего дѣлають надрѣзъ напильникомъ и прикасаются горячей стеклянной палочкой), надѣваютъ на оба открытыхъ конца трубки чистыя влажныя пробирки, чтобы возгонъ могъ притянуть воду, дабы позже его легко можно было бы смыть, и оставляють стоять на ночь. Затѣмъ содержимое пріемниковъ V и Z выливаютъ въ стаканъ и смываютъ оттянутый отрѣзокъ трубки R соляной кислотой, содержащей винную кислоту.

#### *Остатокъ А*

содержитъ хлористые серебро, свинецъ и мѣдь, почти весь цинкъ, много желѣза и породу (гангартъ).

#### *Растворъ В*

содержитъ всю сѣру въ видѣ сѣрной кислоты, висмутъ въ видѣ хлористаго соединенія, мышьякъ и сурьму въ видѣ пятиокисныхъ соединеній, хлорную ртуть, дафтѣ, часть желѣза и цинка и часто небольшія количества свинца.

#### *Обработка остатка А.*

Его нагрѣваютъ продолжительное время съ разбавленной соляной кислотой, разбавляютъ водой, даютъ осѣсть и отфильтровываютъ остатокъ, состоящій изъ хлористаго серебра и породы, основательно промываютъ горячей водой для полнаго удаленія хлористаго свинца, затѣмъ обрабатываютъ разбавленнымъ амміакомъ на фильтрѣ и выдѣляютъ изъ амміачнаго филтратга путемъ подкисленія соляной кислотой серебро въ видѣ хлорида, фильтруютъ и взвѣшиваютъ. Оставшуся породу сжигаютъ мокрой въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ.

Въ филтратъ отъ хлористаго серебра пропускають сѣродородъ до насыщенія, отфильтровываютъ осадокъ, состоящій изъ

<sup>1)</sup> Хлоръ выдѣляютъ въ аппаратъ Кирр'а изъ хлорной извести и соляной кислоты. Для очистки хлора, его пропускають черезъ промывалки А, В и С; въ первой находится вода, а въ остальныхъ двухъ промывалкахъ—концентрированная сѣрная кислота. Не лишнимъ оказывается введеніе между промывалкой С и трубкой для разложенія R хлоркальціев. й трубки, выполненной кусками кальцита, чтобы слѣды кислоты поглощались послѣднимъ.

сѣрнистыхъ мѣди и свинца, растворяють въ азотной кислотѣ и отдѣляютъ свинець отъ мѣди въ видѣ сульфата по стр. 139. Фильтратъ отъ сѣрнистыхъ мѣди и свинца соединяють съ фильтратомъ отъ сѣроводороднаго осадка, получающагося при обработкѣ раствора В.

### Обработка раствора В.

Сначала пропускають черезъ растворъ въ теченіе нѣкотораго времени струю угольной кислоты, чтобы вытѣснить громадный избытокъ хлора и затѣмъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ сѣродородъ при температурѣ кипѣнія водяной бани. Осадокъ, состоящій изъ *сѣрнистыхъ соединений мышьяка, сурьмы, ртути* и иногда висмута отфильтровываютъ послѣ 12-часового стоянія и отдѣляютъ мышьякъ и сурьму отъ ртути и висмута посредствомъ сѣрнистаго аммонія по стр. 161. Изъ сѣрнистоаммоніеваго раствора мышьякъ и сурьму выдѣляютъ путемъ подкисленія разбавленной соляной или сѣрной кислотой, фильтруютъ и отдѣляютъ мышьякъ отъ сурьмы по стр. 164 и слѣд.

Остатокъ, нерастворимый въ сѣрнистомъ аммоніи и состоящій болѣею частью только изъ сѣрнистой ртути и сѣры, промываютъ сначала алкоголемъ, затѣмъ нѣсколько разъ сѣрнистымъ углеродомъ, затѣмъ снова алкоголемъ, сушатъ при 110°, лучше всего въ сушильномъ шкафу Рaul'я и взвѣшиваютъ. При одновременномъ присутствіи висмута обрабатываютъ осадокъ обоихъ сульфидовъ азотной кислотой, уд. вѣса 1·2—1·3, кипятятъ, прибавляютъ равный объемъ воды, фильтруютъ и опредѣляютъ въ фильтратѣ висмутъ по стр. 124, а ртуть, какъ только что указано.

Фильтратъ отъ сѣроводороднаго осадка, содержащій желѣзо и цинкъ, соединяють съ фильтратомъ отъ остатка А, содержащимъ также желѣзо и цинкъ, осаждаютъ амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ, фильтруютъ, растворяють въ соляной кислотѣ, окисляютъ азотной кислотой и отдѣляютъ желѣзо отъ цинка, лучше всего по методу осажденія углекислымъ баріемъ. См. стр. 106.

Опредѣленіе сѣры лучше всего производить въ отдѣльной пробѣ путемъ сплавленія послѣдней съ содой и селитрой по стр. 253.

Опредѣленіе сѣры въ аликвотной части раствора В не можетъ быть рекомендовано, такъ какъ въ растворѣ находятся посторонніе металлы, легко выпадающіе вмѣстѣ съ сѣрнobarіевой солью.

### б) Окисленіе бромомъ.

Во многихъ случаяхъ окисленіе сѣры хлоромъ сухимъ путемъ можно замѣнить окисленіемъ бромомъ мокрымъ путемъ.

*Примѣръ:*

#### Опредѣленіе сѣры въ чугуиъ и стали по Noyes'у и Helmer'у <sup>1)</sup>:

Въ колбу Эрленмейера съ 200 к. см. воды и 8 к. см. не содержащаго сѣры брома постепенно вносятъ, охлаждая, 5 гр. же-

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Ch. Soc. 23 (1901), стр. 675.

лѣза или стали въ видѣ тонкихъ стружекъ. Какъ только растворится все желѣзо, что совершается очень быстро, нагреваютъ до кипѣнія, чтобы удалить небольшой избытокъ брома и отфильтровываютъ могущій остаться остатокъ. Такъ какъ послѣдній можетъ содержать еще незначительныя количества сѣры, то его послѣ просушки переносятъ въ платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ, присоединяютъ золу къ главной массѣ въ тиглѣ, смѣшиваютъ съ 2 гр. соды, тигель ставятъ въ отверстие наклонно поставленнаго азбестоваго картона (см. стр. 253) и нагреваютъ до плавленія, затѣмъ даютъ немного охладиться, прибавляютъ нѣсколько кристалловъ азотнокислаго калия и снова нагреваютъ. По охлажденіи сплавъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ фильтратъ соляной кислотой, кипятятъ и осаждаютъ сѣрную кислоту, прибавляя по каплямъ 5 к. см. раствора хлористаго барія, фильтруютъ и взвѣшиваютъ сѣрнокислый барій (р).

Первый фильтратъ, содержащій большую часть желѣза и сѣры, приливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи къ 130 к. см. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-наго раствора амміака, находящагося въ 1/2-литровой колбѣ, сильно взбалтываютъ, дополняютъ водой до мѣтки, для смѣшенія выливаютъ въ сухой стаканъ и обратно вливаютъ въ колбу, и фильтруютъ черезъ сухой фильтръ. Пипеткой переносятъ 300 к. см. крѣпкаго амміачнаго фильтрата въ стаканъ, выпариваютъ до 100 к. см.<sup>1)</sup> прибавляютъ 5—6 капель разбавленной соляной кислоты, осаждаютъ 5 к. см. раствора хлористаго барія, фильтруютъ и взвѣшиваютъ (р).

Содержаніе сѣры въ желѣзѣ вычисляется слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{S. \left( \frac{5}{3}r_1 + p \right) \cdot 100}{BaSO_{4.a}} = 13.733 \cdot \frac{\frac{5}{3}r_1 + p}{a} = \% \text{ сѣры.}$$

Въ этомъ уравненіи *a* равно вѣсу взятаго вещества.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ точенъ и быстро исполнимъ. При этомъ получаютъ всю сѣру, за исключеніемъ органической сѣры, которая всегда имѣется въ очень незначительныхъ количествахъ. Большое преимущество этого метода заключается въ томъ, что онъ устраняетъ необходимость промыванія объемистаго осадка Fe(OH)<sub>3</sub>. Пренебрежши объемомъ осадка, вводятъ, конечно, ошибку, которая однако можетъ быть игнорирована, если принять во вниманіе незначительность содержанія сѣры. Желѣзо должно быть вносимо въ бромную воду небольшими порціями, во избѣжаніе сильнаго нагреванія вслѣдствіе бурной реакціи, такъ какъ въ противномъ случаѣ, легко выдѣляется основная соль, которая лишъ съ весьма большимъ трудомъ снова растворяется.

### в) Окисленіе сѣры мокрымъ путемъ.

Для этого употребляютъ царскую водку, дымящуюся азотную кислоту, соляную кислоту и хлорноватокислый калий, а въ

<sup>1)</sup> При выпариваніи жидкости необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы газы пламени не попадали въ стаканъ.

нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ щелочный растворъ перекиси водорода.

Всеобщее примѣненіе находятъ, конечно, царская водка, причѣмъ на 3 объема азотной кислоты уд. вѣса 1.4 берется 1 объемъ дымящейся соляной кислоты, т. е. въ пропорціи, установленной впервые I. Lefort'омъ<sup>1)</sup>.

Для примѣра приведемъ :

### Опредѣленіе сѣры въ пиритѣ по G. Lunge:

0.5 гр. растертого въ тончайшій порошокъ и просѣяннаго пирита обливають въ закрытомъ часовымъ стекломъ стаканѣ, емкостью 300 к. см., 10 к. см. царской водки (3 объема концентрированной азотной кислоты, уд. вѣса 1.42 и 1 объемъ дымящейся соляной кислоты)

Разложеніе, большею частью начинающееся тотчасъ, сопровождается выдѣленіемъ бурыхъ паровъ окиси азота. Если бы послѣдніе не появлялись, то слѣдка нагрѣвають и затѣмъ удаляютъ пламя. Обыкновенно сульфидъ быстро растворяется безъ выдѣленія сѣры. При выдѣленіи же сѣры, (что происходитъ только при употребленіи слишкомъ грубого порошка), послѣднюю переводятъ въ растворъ, для чего прибавляютъ щепотку (на кончикѣ ножа) хлорноватокислаго калия. Когда все растворится, за исключеніемъ большей частью окрашенной въ бѣлый цвѣтъ породы, то нагрѣвають до кипѣнія, растворъ вмѣстѣ съ остаткомъ смываютъ въ фарфоровую чашку, выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, приливають 5 к. см. концентрированной соляной кислоты, и снова выпариваютъ до-суха (чтобы вполне разложить азотную кислоту). Сухую массу смачиваютъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты, прибавляютъ 100 к. см. воды и отфильтровываютъ породу, состоящую изъ кварца, силикатовъ, а иногда и небольшихъ количествъ сѣрноокислаго барія и свинца и сначала промываютъ холодной, а затѣмъ горячей водой. Если количество этихъ примѣсей невелико, то отфильтровываніе излишне и тотчасъ приступаютъ къ осажденію амміакомъ.

Фильтратъ съ промывными водами не долженъ быть тотчасъ осаждаемъ хлористымъ баріемъ (см. главу: Сѣрная кислота), но сначала освобожденъ отъ желѣза посредствомъ осажденія послѣдняго амміакомъ, и только послѣ этого приступаютъ къ осажденію сѣрной кислоты.

Для выдѣленія желѣза прибавляютъ по Pattinson'у<sup>2)</sup> къ еще теплomu раствору, объемъ котораго составляетъ около 150 к. см., амміаку лишь до появленія не исчезающаго запаха, затѣмъ, чтобы воспрепятствовать образованію основной соли, приливають еще 45 к. см.  $\frac{2}{1}$  н. амміака и нагрѣвають 15 минутъ приблизительно до 70°. Даютъ осадку гидрата окиси желѣза осѣсть, сливаютъ прозрачную жидкость надъ осадкомъ черезъ фильтръ Schleicher'a и Schüll'я въ 10 см. діаметромъ, переносятъ осадокъ на фильтръ и промываютъ горячей водой такъ, чтобы направленная струя ея

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. et de chimie [IV], томъ 9 стр. 99, и Zeitschr. für anal. Chemie IX, стр. 81 (1870).

<sup>2)</sup> H. S. Pattinson, Journ. Soc. Ch. Ind. 24, стр. 7 (1905).

тщательно перемѣшивала осадокъ. Промываніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока 1 к. см. промывной воды не дастъ съ хлористымъ баріемъ мути даже спустя нѣскольکو минутъ, чего почти никогда не бываетъ, если объемъ фильтрата составляетъ 350—400 к. см.<sup>1)</sup> Теперь прибавляютъ къ еще теплему фильтрату метилоранжъ и осторожно соляной кислоты до нейтральной реакціи жидкости, послѣ чего, приливъ избытокъ, въ 1 к. см., концентрированной соляной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія. Кипящую жидкость осаждаютъ 20 к. см.  $\frac{1}{1}$  н. раствора хлористаго барія, которые разбавляютъ до 100 к. см. и также нагрѣваютъ до кипѣнія, причемъ растворъ хлористаго барія приливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи и по возможности въ одинъ приемъ<sup>2)</sup>. Послѣ  $\frac{1}{2}$ -часового стоянія, лучше всего на водяной банѣ, сливаютъ прозрачную жидкость черезъ фильтръ, остатокъ промываютъ три раза декантацией, употребляя каждый разъ по 100 к. см. горячей воды, переносятъ осадокъ на фильтръ, промываютъ до тѣхъ поръ горячей водой, пока 5 к. см. фильтрата не будутъ больше давать съ сѣрной кислотой мути, сжигаютъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ.

Еще лучше осадокъ фильтровать черезъ *Gooch-Neubauer*'овскій платиновый тигель. Послѣ промыванія осадокъ отсасываютъ по возможности до-суха, вставляютъ тигель въ большій обыкновенный платиновый или фарфоровый тигель, сушатъ, слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

*Примѣчаніе.* Получающіеся результаты не оставляютъ желать ничего лучшаго. Я сравнилъ этотъ методъ почти со всѣми другими предложенными методами и нашелъ его настолько же точнымъ, а во многихъ случаяхъ и точнѣе и, что особенно цѣнно, большею частью быстрѣе выполняемымъ. Въ немногихъ случаяхъ я нашелъ по методу *Lunge* меньше сѣры, чѣмъ по методу *Fresenius'sa* (сплавленіе съ содой и селитрой), но это только въ присутствіи барія и значительныхъ количествъ свинца. Въ такихъ случаяхъ барій и часть свинца остаются въ видѣ сульфатовъ съ посторонними примѣсями, сопровождающими руду, и ускользаютъ такимъ образомъ отъ опредѣленія по *Lunge*; но именно этой сѣры и не желаютъ опредѣлять при техническомъ анализѣ, такъ какъ она не можетъ быть использована. По методу *Fresenius'sa*, само собою разумѣется, опредѣляется вся сѣра, какъ полезная, такъ и бесполезная части ея, что представляетъ преимущество для научнаго и недостатокъ для техническаго анализа.

Насколько методъ *Lunge* превосходитъ для опредѣленія со-

<sup>1)</sup> Чтосы были увѣренными въ томъ, что гидратъ окиси желѣза не содержитъ основнаго сульфата, его растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ и снова осаждаютъ его, какъ выше, избыткомъ амміака и изслѣдуютъ фильтратъ на присутствіе сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ, какъ выше указано. Возможенъ и другой путь, а именно: сушатъ осадокъ, разлагаютъ его, сплавляя съ четырехкратнымъ количествомъ соды, сплавъ взвѣкаютъ водой, подкисляютъ соляной кислотой и пробуютъ хлористымъ баріемъ на сѣрную кислоту.

<sup>2)</sup> E. Hantz und H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45, (1906), стр. 31.—*Lunge*, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, стр. 149. *Lunge* und *Stierlin*, Bericht der Internationalen Analysenkommission in Rom 1906, стр. 381 и сл.



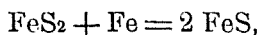
держанія сѣры въ пиритахъ, настолько онъ непригоденъ для анализа *медныхъ колчедановъ* Во-первыхъ, при осажденіи желѣза амміакомъ получаютъ фильтратъ, содержащій много мѣди и, во-вторыхъ, что еще хуже, осадокъ содержитъ большею частью весьма значительныя количества основной сѣрнокислой соли мѣди, такъ что его приходится снова растворить въ соляной кислотѣ, опять осадить, повторяя эту операцію 2—3 раза. Вслѣдствіе этого получается много промывной воды, требующей затѣмъ значительной затраты времени для выпариванія всей жидкости.

Несмотря на чрезвычайно окисляющее дѣйствіе царской водки, послѣдняя не можетъ служить для опредѣленія сѣры, еще находящейся въ обожженныхъ пиритахъ, такъ какъ часть ея выдѣляется въ видѣ сѣроводорода. Поэтому тутъ предлагаютъ анализъ сухимъ путемъ. (См. *Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation*, 3 изданіе, стр. 143).

### с) Выдѣленіе сѣры изъ нерастворимыхъ сульфидовъ въ видѣ сѣроводорода.

#### а) Желѣзный методъ. <sup>1)</sup>

Въ 1881 г. *M. Gröger* нашелъ, что при нагреваніи пирита съ желѣзомъ безъ доступа воздуха пиритъ количественно переходитъ въ односѣрнистое желѣзо,



которое путемъ обработки соляной кислотой выдѣляетъ всю сѣру въ видѣ сѣроводорода. Въ 1891 г. я пришелъ къ этой идеѣ независимо отъ *Gröger'a* и выработалъ методъ, дающій возможность легко и быстро опредѣлять не только сѣру въ пиритѣ, но и во всѣхъ другихъ нерастворимыхъ сульфидахъ.

*Производство опредѣленія.* Сначала разлагаютъ тонкій порошокъ сульфида безъ доступа воздуха избыткомъ порошка желѣза. При этомъ соединенія богатыя сѣрой (полисульфиды), отдаютъ часть своей сѣры желѣзу, образуя односѣрнистое желѣзо, а сами возстаиваются въ низшія сѣрнистыя соединенія, которыя, однако, при дѣйствіи на нихъ соляной кислоты, вслѣдствіе образующагося водорода въ моментъ выдѣленія, отдаютъ, наконецъ, всю свою сѣру въ видѣ сѣроводорода. Образовавшійся сѣроводородъ собираютъ по стр. 245 въ амміачный растворъ перекиси водорода и опредѣляютъ въ видѣ сѣрнобаріевой соли. Разложеніе сульфида производятъ въ маленькомъ стеклянномъ тиглѣ, длинной въ 30 мм и діаметромъ въ 10 мм., который легко приготовить изъ обыкновенной трубки для сжиганія (рис. 45 б) Въ тигель всыпаютъ около 3 гр. желѣзнаго порошка (*Ferrium pulveratum*), предварительно прокаленного въ струѣ водорода, прибавляютъ около 0.3 — 0.5 гр. сульфида, тщательно перемѣшиваютъ платиновой проволокой и, наконецъ, покрываютъ смѣсь тонкимъ слоемъ порошка желѣза. Теперь тигель ставятъ въ отверстіе азбестоваго картона А, вставляютъ въ тигель газприводящую трубку В, приготовленную изъ

<sup>1)</sup> В. В. XXIV, стр. 1937.

тугоплавкаго стекла, пропускаютъ нѣсколько минутъ сухую струю двуокиси углерода <sup>1)</sup> и очень слабо нагрѣваютъ надъ небольшимъ пламенемъ бунзеновской горѣлки. Большею частью нагрѣваніе сопровождается замѣтнымъ накаливаніемъ массы; однако, при этомъ не улетучиваются даже и слѣды сѣры. Когда явленія накаливанія уменьшаются, повышаютъ жаръ до начинающагося темно-краснаго каленія и сохраняютъ эту температуру еще 10 минутъ.

Послѣ охлажденія въ струѣ двуокиси углерода, тигелекъ вмѣстѣ съ содержимымъ переносятъ въ колбу для разложенія К, емкостью около 400 *к. см.* (рис. 46 *a*) и соединяютъ ее, какъ это видно на рисункѣ, съ приемниками V и P. Въ дальнѣйшемъ поступаютъ точно такъ, какъ описано на стр. 248. †

*Примѣчаніе.* Такъ какъ продажный желѣзный порошокъ содержитъ сѣру, то необходимо предварительно параллельный опытъ съ отвѣшеннымъ количествомъ порошка и найденное въ немъ количество сѣры вычитаютъ изъ того количества сѣры, которое получается при производствѣ окончательнаго опыта, причемъ слѣдуетъ, повятно, брать точно отвѣшенное количество порошка.

Я полагалъ, что этотъ методъ примѣнимъ для опредѣленія сѣры сульфидовъ въ присутствіи сѣры сульфатовъ, часто находящихся въ нерастворимыхъ сульфидахъ, но, оказалось, что я ошибся, такъ какъ сульфаты (сѣрноокислый барій) восстанавливаются при нагрѣваніи съ желѣзомъ въ сульфидъ. Если количество сульфата мало, то происходитъ полное восстановление, если же велико, то восстанавливается только часть его. Такъ какъ количество сѣрнобаріевой соли <sup>2)</sup> большею частью не велико въ нерастворимыхъ сульфидахъ, то этотъ методъ пригоденъ для опредѣленія *всей сѣры.*

### β) Оловянный методъ. <sup>3)</sup>

*Принципъ метода.* Почти всѣ нерастворимые сульфиды при дѣйствіи на нихъ металлическаго олова и концентрированной соляной кислоты отдаютъ всю сѣру въ видѣ сѣроводорода. *Harding* <sup>4)</sup>, первый изучившій это отношеніе, примѣнялъ олово и бромистоводородную кислоту.

*Производство опыта.* Въ сосудъ для разложенія (рис. 49), имѣющей въ длину 20 *см.*, а въ ширину 2,5 *см.*, всыпаютъ сначала тонкій оловянный порошокъ (g), слоемъ въ 5 *см.*, затѣмъ вещество, завернутое въ оловянную фольгу (s), далѣе слой приблизительно въ 6 *см.* самага чистаго, зерненнаго на подобіе дробі, олова (Z). Въ теченіе 3—5 минутъ пропускаютъ при открытомъ

<sup>1)</sup> Двуокиси углерода выдѣляютъ въ аппаратъ *Kipp'a* изъ мрамора и соляной кислоты; чисты счистить газъ, его пропускаютъ сначала черезъ промывалку съ водою, затѣмъ черезъ растворъ перманганата калия, далѣе черезъ трубки, выполненныя гемзой, пропитанной мѣднымъ купоросомъ и, наконецъ, черезъ хлоркальціевую трубку. Перманганатъ калия и мѣдный купоросъ служатъ для того, чтобы слѣды сѣроводорода, могущіе находиться въ угольной кислотѣ, могли быть задержаны.

<sup>2)</sup> Только сѣрнисбаріевая соль трудно восстанавливается, сульфаты же тяжелыхъ металловъ—легко.

<sup>3)</sup> В. В. XXV, стр. 2377.

<sup>4)</sup> В. В. XIV, стр. 2085.

кранѣ чистую струю водорода, затѣмъ, закрывъ кранъ, соединяютъ приборъ для разложенія, какъ указано на рисункѣ, съ приемниками P и V; въ V находится аммиачная перекись водорода, а небольшая трубка Pégivot P содержитъ 2—3 см воды, чтобы задерживать могущее попасть въ нее хлористое олово. Теперь выпускаютъ черезъ воронку концентрированную соляную кислоту до тѣхъ поръ, пока слой олова не будетъ ею покрытъ *не болѣе, чѣмъ на половину*, и нагрѣваютъ тотчасъ, лучше всего въ маленькой параффиновой банѣ. Въ нѣсколько минутъ оловянная капсула растворяется и тогда вещество видно плавающимъ въ кислотѣ. Оно растворяется черезъ 10—20 минутъ и кислота становится совершенно прозрачною. Нагрѣваніе еще продолжаютъ, пока не исчезнетъ желтая окраска въ трубкѣ проводящей газъ въ приемникъ V. Послѣ этого приливаютъ еще кислоты такъ, чтобы слой олова вполне ею покрылся, продолжаютъ нагрѣвать  $\frac{1}{2}$  часа, пропуская одновременно струю водорода, предварительно нагрѣвъ жидкость въ трубкѣ P до кипѣнія. Въ приемникѣ <sup>1)</sup> теперь находится вся сѣра въ видѣ сѣрнокислаго аммонія, который опредѣляется, какъ указано на стр. 247.

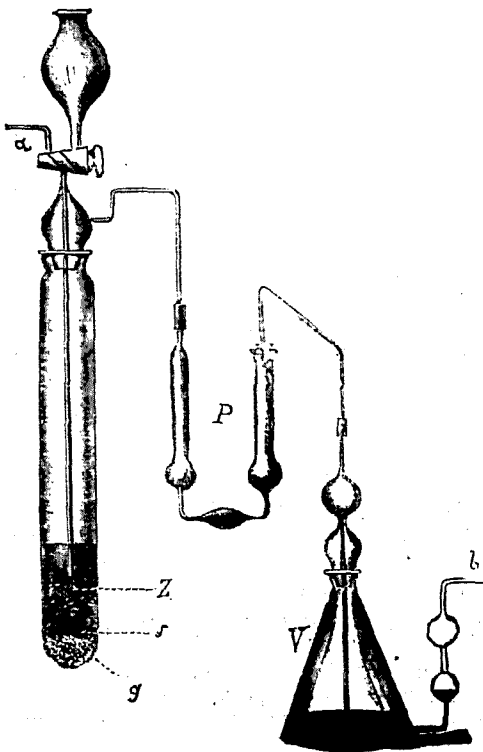


Рис. 49.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ возможность съ точностью опредѣлять въ нерастворимыхъ сульфидахъ сѣру сульфидовъ въ присутствіи сульфатной сѣры, такъ, напр., содержаніе пирита въ гипсѣ содержащемъ кровельномъ сланцѣ. Большею частью содержаніе пирита въ кровельномъ сланцѣ опредѣляютъ путемъ окисленія царской водкой или сплавленіемъ съ содой и селитрой. Но въ обоихъ случаяхъ опредѣляютъ сѣру сульфата + сѣра сульфида. Вѣрные результаты получаются при разложеніи сланца по Rose въ струѣ хлора (см. стр. 254), причѣмъ опредѣляется только сѣра сульфида.

Наконецъ, упомяну еще о сѣрнистомъ мышьякѣ, который, хотя и разлагается по этому методу, но несравненно медленнѣе, чѣмъ пиритъ, мѣдный колчеданъ, галенитъ, киноварь и т. п. Миспикель (мышьяко-

<sup>1)</sup> При большихъ количествахъ сѣры недостаточно одного приемника. Въ такихъ случаяхъ трубку b, отводящую газъ, соединяютъ съ трубкой Pégivot, въ которой находится аммиачная перекись водорода (см. стр. 248, рис. 46).

вый колчеданъ) по этому методу либо совсѣмъ не разлагается, либо разлагается чрезвычайно трудно, напротивъ, поразительно легко по предыдущему методу, при помощи желѣза.

### Опредѣленіе сѣры въ незлектролитахъ.

Для опредѣленія сѣры въ органическихъ веществахъ ее окисляютъ въ сѣрную кислоту и опредѣляютъ въ видѣ сѣрнобаріевой соли. Окисленіе производятъ

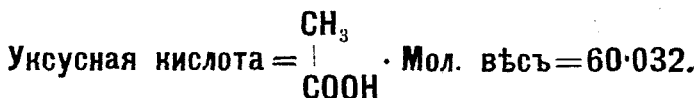
- а) мокрымъ путемъ,
- б) сухимъ путемъ.

#### а) Окисленіе мокрымъ путемъ по Carius'y.

Эту операцію производятъ точно такъ же, какъ и при опредѣленіи галлоидовъ, описанномъ на стр. 245, только, что само собою разумѣется, безъ прибавленія азотнокислаго серебра. Содержимое трубки выпариваютъ нѣсколько разъ съ соляной кислотой до небольшого объема, чтобы удалить азотную кислоту, разбавляютъ водой приблизительно до 200 к. см., при кипяченіи осаждаютъ кипящимъ растворомъ хлористаго барія и взвѣшиваютъ въ видѣ сѣрнокислаго барія.

#### б) Окисленіе сухимъ путемъ по Liebig'y.

Въ помѣстительномъ серебряномъ тиглѣ сплавляютъ смѣсь изъ 8 частей свободнаго отъ сѣрной кислоты фдкаго калп и 1 части азотнокислаго калия, прибавивъ немного воды. По охлажденіи къ сплаву прибавляютъ отвѣшенное вещество и снова нагреваютъ, но очень медленно, часто перемѣшивая серебряной проволокой, пока вполне не окислится органическое вещество. Охлажденный сплавъ растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ соляной кислотой, образовавшуюся сѣрную кислоту выдѣляютъ и опредѣляютъ въ видѣ сѣрнокислаго барія. Этотъ методъ особенно примѣнимъ для опредѣленія сѣры въ трудно-летучихъ соединенияхъ, напримѣръ, въ деревянныхъ цементахъ и т. п.



Свободная уксусная кислота опредѣляется всегда объемнымъ путемъ. Если необходимо опредѣлить уксусную кислоту въ ацетатахъ (уксуснокислыхъ соляхъ), то послѣдніе перегоняютъ въ присутствіи фосфорной кислоты, причемъ перешедшую въ дестиллятъ уксусную кислоту титруютъ. См. часть II, Ацидиметрія. Углеродъ и водородъ ацетатовъ опредѣляютъ путемъ элементарнаго анализа (см. послѣдній).



Единственный способъ изслѣдованія ціанатовъ состоитъ въ опредѣленіи углерода и азота путемъ сожженія (см. элементарный анализъ).

**Определение циановой, цианистоводородной и угольной кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи въ смѣси ихъ калиевыхъ солей.**

Въ одной пробѣ вещества выдѣляютъ угольную кислоту въ присутствіи амміака хлористымъ кальціемъ въ видѣ углекислаго кальція; образовавшуюся углекальціевую соль прокалываютъ, взвѣшиваютъ остающуюся окись кальція и вычисляютъ отсюда углекислый калий.

Во второй пробѣ определяютъ цианъ цианистой соли въ видѣ цианистаго серебра, для чего къ водному раствору вещества прибавляютъ избытокъ азотнокислаго серебра, затѣмъ подкисляютъ разбавленной азотной кислотой, фильтруютъ, определяютъ вѣсъ цианистаго серебра по стр. 235 и отсюда вычисляютъ количество цианистаго калия.

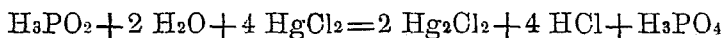
Наконецъ, въ третьей пробѣ определяютъ весь калий путемъ выпариванія съ сѣрной кислотой и определениемъ вѣса сѣрнокислаго калия по стр. 31. Вычтя изъ суммы калия количество калия, отвѣчающее найденнымъ количествамъ цианистаго и углекислаго калия, вычисляютъ изъ разности количество циановокислаго калия.

**Фосфорноватистая кислота =  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Мол. вѣсъ = 66.024.**

Опредѣляется въ видѣ: хлористой ртути ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и пиррофосфорнокислаго магнія ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).

**а) Определеніе въ видѣ хлористой ртути.**

Къ раствору соли, слабо подкисленному соляной кислотой, прибавляютъ избытокъ хлорной ртути, отчего выдѣляется нерастворимая хлористая ртуть. Давши постоять 24 часа въ темномъ, умеренно тепломъ мѣстѣ, фильтруютъ черезъ тигель Gooch'a, промываютъ водой, сушатъ при  $110^\circ\text{C}$ , взвѣшиваютъ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и на основаніи вѣса послѣдней вычисляютъ количество фосфорноватистой кислоты:



$$2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_3\text{PO}_2 = p : x$$

$$x = \frac{\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot p}{2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

причемъ  $p$  обозначаетъ отвѣщенное количество хлорной ртути.

**б) Определеніе въ видѣ пиррофосфорнокислаго магнія.**

Сначала переводятъ фосфорноватистую кислоту въ фосфорную, для чего прибавляютъ къ отвѣщенной пробѣ, приблизительно къ 0.5—1 гр., около 100 к. см. воды <sup>1)</sup> и 5 к. см. концентрированной азотной кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ до очень неболь-

<sup>1)</sup> При непосредственномъ окисленіи гипофосфита азотной кислотой получается не орто-, но метафосфорная кислота. Прибавивъ воду, получаютъ орто-кислоту.

шого объема, прибавляют нѣсколько капель красной дымящейся азотной кислоты и нагреваютъ. Осадивъ, какъ указано при фосфорной кислотѣ, магнезiальной смѣсью, фильтруютъ, полученную фосфорномагнезiо-аммонiйную соль превращаютъ прокаливанiемъ въ пирофосфатъ магнезiи и взвѣшиваютъ.

### Группа III.

Сѣрнистая, селенистая, теллуристая, фосфористая, угольная, щавелевая, iодноватая, борная, молибденовая, винная, мета- и пирофосфорная кислоты.

**Сѣрнистая кислота =  $H_2SO_3$ . Мол. вѣсъ = 82.076.**

Опредѣляется въ видѣ сѣрнокислаго барiя ( $BaSO_4$ ).

Сульфитъ или свободную сѣрнистую кислоту окисляютъ сначала въ сѣрную кислоту и затѣмъ осаждаютъ хлористымъ барiемъ.

Окисленiе можетъ быть произведено *хлоромъ, бромомъ, перекисью водорода, надуглекислымъ калиемъ* и т. п.

*Окисленiе хлоромъ или бромомъ.*

Водный растворъ сѣрнистой кислоты или соли ея приливаютъ къ хлорной или бромной водѣ, затѣмъ, удаливъ избытокъ галонда кипяченiемъ, осаждаютъ хлористымъ барiемъ (ср. сѣрн. кисл.).

*Окисленiе перекисью водорода<sup>1)</sup>.*

Къ раствору сѣрнистой кислоты или ея соли прибавляютъ избытокъ аммиачной перекиси водорода, нагреваютъ до кипѣнiя и, чтобы разложить избытокъ перекиси водорода, подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ хлористымъ барiемъ.

Точно также поступаютъ, употребляя надуглекислый калий. Сдѣлавъ растворъ сульфита щелочнымъ, къ нему прибавляютъ на холоду твердый надуглекислый калий, слабо нагреваютъ, затѣмъ доводятъ постепенно до кипѣнiя и, осторожно подкисливъ соляной кислотой, осаждаютъ хлористымъ барiемъ (ср. сѣрн. кисл.).

Очень точно сѣрнистая кислота можетъ быть опредѣлена объемнымъ путемъ, посредствомъ титрованiя iодомъ (см. II часть, Iодометрiя).

### Селенистая и теллуристая кислоты.

Объ обѣихъ кислотахъ мы говорили при селенѣ и теллурѣ (см. стр. 193, 195 и слѣд.).

---

<sup>1)</sup> Перекись водорода слѣдуетъ всегда изслѣдовать на присутствiе сѣрной кислоты; если послѣдняя есть, то опредѣляется ея количество. Для окисленiя берутъ отмѣренный объемъ и содержавiе въ послѣднемъ сѣрной кислоты вычитаютъ изъ найденнаго количества.

**Фосфористая кислота =  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Мол. вѣсъ = 82.024.**

Опредѣляется въ видѣ хлористой ртути ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и пирофосфорнокислаго магнія ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).

Способъ опредѣленія тотъ же самый, что и для фосфорноватистой кислоты (см. стр. 264).

Необходимо при этомъ принять во вниманіе, что 1 мол.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  отвѣчаетъ 1 мол.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ :



**Опредѣленіе фосфористой и фосфорноватистой кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.**

Задача здѣсь сводится къ непрямому анализу. Въ одной пробѣ, послѣ окисленія въ фосфорную кислоту, опредѣляютъ сумму обѣихъ кислотъ въ видѣ пирофосфорнокислаго магнія; другую пробу подвергаютъ дѣйствию хлорной ртути и опредѣляютъ количество полученной каломели.

Предположимъ, что у насъ имѣется растворъ обѣихъ кислотъ. Обозначимъ черезъ  $x$  количество фосфорноватистой кислоты, находящейся въ  $V$  к. см. раствора, черезъ  $ox$  — количество образующейся изъ нея хлористой ртути и черезъ  $mх$  — количество получающагося изъ фосфорноватистой кислоты пирофосфорнокислаго магнія. Далѣе обозначимъ черезъ  $y$  количество фосфористой кислоты, отвѣчающее ему количество каломели черезъ  $vy$ , а пирофосфата магнія черезъ  $пу$ . Пусть все количество найденной хлористой ртути будетъ 2, а все количество пирофосфата магнія —  $p$ . На основаніи этихъ данныхъ мы имѣемъ:

$$1. \quad mх + пу = p$$

$$2. \quad ox + vy = q$$

отсюда слѣдуетъ:

$$x = q \frac{n}{on - mv} - p \frac{v}{on - mv} = q \cdot 0.1402 - p \cdot 0.5929$$

$$\text{и } y = p \frac{o}{on - mv} - q \frac{m}{on - mv} = p \cdot 1.4731 - q \cdot 0.1742$$

Въ этихъ уравненіяхъ обозначаютъ:

$$m = \frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{2 \text{H}_3\text{PO}_3} = 1.6867,$$

$$n = \frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{2 \text{H}_3\text{PO}_3} = 1.3576.$$

$$o = \frac{2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_3\text{PO}_3} = 14.2645,$$

$$v = \frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{H}_3\text{PO}_3} = 5.7410.$$

**Угольная кислота =  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Мол. вѣсъ = 62.016.**

Угольную кислоту опредѣляютъ *въсовымъ путемъ* въ видѣ двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ); но еще съ большей точностью газомет-

рическимъ путемъ посредствомъ вытѣсненія двуокиси углерода и измѣренія ея объема. Далѣе, путемъ *объемнаго анализа* (см. II часть, Ацидиметрія).

## I. Вѣсовое опредѣленіе двуокиси углерода.

При этомъ можно поступать двояко: или вытѣсняютъ изъ навѣски вещества двуокись углерода и, взвѣсивъ остатокъ, освобожденный отъ  $\text{CO}_2$ , опредѣляютъ двуокись углерода изъ *разности* или вытѣсняемую изъ вещества двуокись углерода собираютъ въ специально предназначенные для этого приборы и взвѣшиваютъ ее непосредственно.

### Опредѣленіе угольной кислоты по разностному методу. (Differenzmethode)

#### a) Опредѣленіе сухимъ путемъ.

Если анализу подлежитъ карбонатъ или смѣсь карбонатовъ<sup>1)</sup>, не содержащая, кромѣ двуокиси углерода, никакихъ другихъ летучихъ веществъ, то отвѣщаютъ въ платиновомъ тиглѣ около 1 гр. вещества, нагреваютъ очень медленно до каленія и въ случаѣ присутствія *кальція, стронція или магнія*, нагреваютъ къ концу на паяльномъ огнѣ до постояннаго вѣса. Для остальныхъ карбонатовъ достаточно пламени хорошей горѣлки Теклу; даже трудно разлагающійся углекислый кадмій вполне разлагается при этой температурѣ. Разница въ вѣсѣ даетъ намъ количество двуокиси углерода<sup>2)</sup>.

Если вещество, кромѣ двуокиси углерода, содержитъ еще летучую составную часть, воду, то опредѣляютъ прокаливаніемъ совокупный вѣсъ воды + двуокиси углерода, а въ другой пробѣ — двуокись углерода по b).

#### b) Опредѣленіе мокрымъ путемъ.

*Принципъ метода.* Отвѣщенный карбонатъ вносится въ аппаратъ, содержащій кислоту, но такъ, чтобы кислота въ началѣ не приходила въ соприкосновеніе съ веществомъ. Лишь послѣ того какъ аппаратъ взвѣшенъ, даютъ кислотѣ дѣйствовать на вещество, причѣмъ двуокись углерода вытѣсняется и удаляется изъ аппарата. (Нужно только слѣдить за тѣмъ, чтобы угольной кислотой не увлекался водяной паръ). Взвѣсивъ аппаратъ послѣ разложенія и вычтя полученный вѣсъ изъ вѣса аппарата до разложенія, получаютъ вѣсъ вытѣсненной двуокиси углерода.

*Производство опредѣленія.* Для производства этого опредѣленія предложенъ цѣлый рядъ аппаратовъ, которые всѣ прекрасно достигаютъ своей цѣли. Я же тутъ ограничусь подробнымъ опи-

<sup>1)</sup> Углекислыя щелочи и углекислый барій не теряютъ своей угольной кислоты при прокалываніи, такимъ образомъ они не могутъ быть анализированы этимъ путемъ.

<sup>2)</sup> Двуокись углерода не можетъ быть опредѣлена по этому методу, если оставшіяся окислы при прокалываніи терять въ вѣсъ, напр., въ  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ .



саніемъ лишь аппарата *Bunsen'a*, изображеннаго на рис. 50 лежащимъ на помостенцѣ. Онъ состоитъ изъ небольшой, приблизительно въ 50 *к. см.* колбы съ длинной шейкой и съ боковой шарообраз-

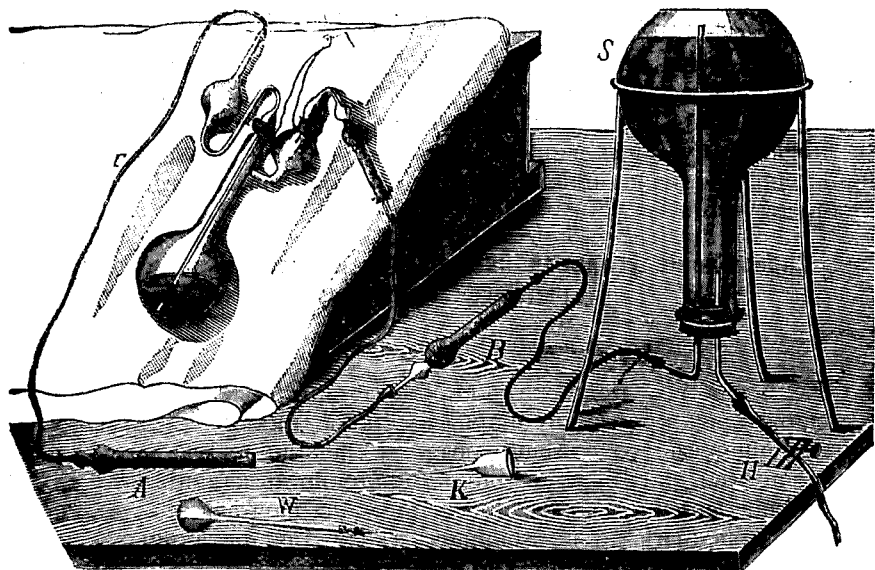



Рис. 50.

ной трубкой, въ которую вставлена посредствомъ шлифа или каучуковаго кольца хлоркальціевая трубка. Черезъ шейку колбы проходитъ  $\cap$ -образно согнутая шариковая трубка, которой длинный проходящій въ колбу конецъ вытянуть въ капилляръ. Эта трубка также пришлифована или герметически закрываетъ колбу посредствомъ короткой каучуковой трубки. Прежде чѣмъ приступить къ опредѣленію угольной кислоты, аппаратъ тщательно очищаютъ и сушатъ, но не алкоголемъ и эфиромъ, а осторожнымъ нагреваніемъ при одновременномъ просасываніи воздуха. Послѣ этого наполняютъ хлористымъ кальціемъ какъ пришлифованную хлоркальціевую трубку, такъ и трубки А и В. Въ большій шарикъ вставляютъ неплотную пробочку изъ ваты и всыпаютъ въ трубку мелкозернистаго хлористаго кальция черезъ свернутый въ цилиндръ кусокъ глянцевитой бумаги, вдвинутый приблизительно на 3 *см.* въ шейку хлоркальціевой трубки. Хлористый кальцій предварительно просѣиваютъ черезъ проволочное сито, дабы отдѣлить его отъ мелкаго порошка. Выполнивъ  $\frac{2}{3}$  трубки хлористымъ кальціемъ, удаляютъ бумажный цилиндръ, но такъ, чтобы на стѣнкахъ трубки, надъ слоемъ хлористаго кальция не оставались частички послѣдняго. Послѣ этого хлористый кальцій накрываютъ другой пробочкой изъ ваты и трубку тотчасъ закрываютъ *заранѣе приготовленной* мягкой пробкой, которая снабжена небольшою, около 4 *см.* длины, сухой стеклянной трубкой, съ закругленными съ обѣихъ сторонъ краями. Внешній конецъ ея закрываютъ небольшимъ кускомъ каучука, въ который вставлена

стеклянная палочка, съ обѣихъ сторонъ округленная, приче́мъ пробку со вставленной въ ней трубкой такъ вдавливаютъ въ хлоркальціевую трубку, чтобы край послѣдней выдавался надъ пробкой приблизительно на 2—3 мм. Выемку выполняютъ самымъ лучшимъ сургучомъ и такимъ образомъ получаютъ безупречный герметическій затворъ<sup>1)</sup>. На рисункѣ пробка неправильно изображена выступающей изъ трубки.

Послѣ того какъ аппаратъ вычищенъ, высушенъ и три хлоркальціевыя трубки выполнены, приступаютъ къ опредѣленію.

Растиртое въ тонкій порошокъ и высушенное при 100° вещество взвѣшиваютъ, послѣ охлаждения въ эксикаторѣ, въ открытой трубкѣ для взвѣшиванія W, т. е. безъ затвора, изображеннаго на рисункѣ. Затѣмъ шейку трубки для взвѣшиванія вставляютъ черезъ шейку колбы для разложенія и опускаютъ до расширенія ея. Ловкимъ поворачиваніемъ и наклоненіемъ трубки удается внести въ колбу около 1—1.5 гр. вещества, не оставляя на стѣнкахъ шейки колбы и слѣдовъ вещества. Взвѣсивъ послѣ этого трубку, опредѣляютъ точно количество вещества, введеннаго въ колбу. Теперь наполняютъ  $\frac{2}{3}$  шарика  — трубки (на рисункѣ онъ находится между каучукомъ r и колбой для разложенія) соляной кислотой (1 часть конц. соляной кислоты и 4 части воды) для чего *сухую* капиллярную воронку K такъ вставляютъ, чтобы конецъ ея находился въ шарикѣ, а не въ трубкѣ. *Наполненіе этой шариковой трубки производятъ до вставленія ея въ колбу для разложенія.* При удаленіи капиллярной воронки необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы въ трубкѣ, находящейся надъ шарикомъ, не оставалась соляная кислота. Наконецъ, послѣ этого колбу соединяютъ съ маленькой хлоркальціевой трубкой безъ затвора, затѣмъ съ шариковой трубкой, въ которой находится соляная кислота и взвѣшиваютъ собранный такимъ образомъ аппаратъ<sup>2)</sup>, который подвѣшиваютъ на вѣсы при помощи аллюминіевой проволоки. Взвѣсивъ аппаратъ, закрываютъ сначала хлоркальціевую трубку, затѣмъ шариковую трубку съ соляной кислотой, ставятъ въ стаканъ, въ которомъ находится немного ваты, и относятъ его къ рабочему столу.

Здѣсь аппаратъ кладутъ, какъ это видно по рисунку, на подставку для пробирокъ<sup>3)</sup>, покрытую въ нѣсколько разъ сложеннымъ чистымъ полотенцемъ, удаляютъ сначала съ шариковой трубки каучуковый затворъ и тотчасъ соединяютъ съ *сухой* каучуковой трубкой. Лишь послѣ этого удаляютъ затворъ съ хлор-

<sup>1)</sup> Такъ какъ хлористый кальцій всегда содержитъ известь, то онъ, находясь въ маленькой непосредственно соединенной съ аппаратомъ хлоркальціевой трубкѣ, задерживалъ бы двуокись углерода и въ результатѣ количество послѣдней оказывалось бы слишкомъ малымъ. Чтобы избѣгнуть этого, хлористый кальцій насыщаютъ двуокисью углерода, какъ указано въ подстрочномъ примѣчаніи на стр. 272.

<sup>2)</sup> Наполненіе шариковой трубки соляной кислотой производятъ непосредственно послѣ взвѣшиванія вещества на вѣсахъ; такимъ образомъ можно, не перенося далеко аппарата, тотчасъ его отвѣсить. Послѣднее очень важно, потому что, вслѣдствіе неосторожнаго движенія, кислота можетъ раньше, чѣмъ слѣдуетъ, попасть въ колбу для разложенія.

<sup>3)</sup> Или на какую-либо другую подходящую подставку.

кальціево́й трубки и соединяютъ, какъ это видно на рисунокѣ, съ аспираторомъ S (представляющимъ собою перевернутую промывалку, емкостью приблизительно въ 1—1½ литра). Осторожнымъ открываніемъ зажима H заставляють соляную кислоту притекать изъ шариково́й трубки къ веществу въ колбѣ для разложенія.

Какъ только опорожнится шариковая трубка, крѣпко зажимають пальцами каучукъ г непосредственно надъ шариково́й трубкой, перерѣзываютъ каучукъ ножницами и тотчасъ закрываютъ его округленно́й стеклянно́й палочкой. Затѣмъ разъединяють аспираторъ съ хлоркальціево́й трубкой B, оставляя, однако, послѣднюю въ соединеніи съ колбой для разложенія. Теперь, взявъ аппаратъ въ руку, держатъ колбу наклонно надъ небольшо́мъ пламенемъ и нагрѣваютъ, пока весь карбонатъ не растворится и жидкость не начнетъ закипать, приче́мъ въ шарикѣ боковой трубки должно конденсироваться лишь очень мало водяного пара и самъ шарикъ безусловно не долженъ быть горячимъ. Послѣ того какъ жидкость въ колбѣ закипѣла, аппаратъ соединяють снова, какъ указано на рисунокѣ, съ хлоркальціево́й трубкой A и съ аспираторомъ S и пропускають черезъ теплую жидкость медленную струю воздуха (3—4 пузырька въ секунду) до тѣхъ поръ, пока аппаратъ не станетъ холоднымъ, послѣ чего его взвѣшиваютъ. Разница въ вѣсѣ даетъ количество двуокиси углерода.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ очень точные результаты, если необходимо опредѣлить большія количества двуокиси углерода, но онъ очень ненадеженъ для опредѣленія очень малыхъ количествъ двуокиси углерода, напр., въ цементахъ и т. п. Въ такихъ случаяхъ значительно вѣрнѣе методы Fresenius-Classen'a или Lunge-Marchlewski (см. стр. 271 и 277).

### Прямое опредѣленіе двуокиси углерода.

Какъ и при методѣ опредѣленія угольно́й кислоты по разности, такъ и здѣсь разложеніе карбоната можетъ быть произведено *сухимъ* или *мокрымъ* путемъ.

#### а) *Опредѣленіе сухимъ путемъ.*

Отвѣшиваютъ около 1—2 гр. вещества въ фарфорово́й лодочкѣ, послѣднюю всовываютъ въ средину горизонтально положенной изъ тугоплавкаго стекла трубки, длиною въ 20 см., шириной около 1—1,5 см. и снабжаютъ оба конца трубки хорошо закрывающими каучуковыми пробками съ однимъ отверстіемъ, въ который вставляютъ хлоркальціевыя трубки. Черезъ одну изъ послѣднихъ пропускають медленную струю воздуха <sup>1)</sup>, лишенаго двуокиси углерода, другую же соединяють съ двумя взвѣшенными трубками съ натронной известью (см. стр. 271). Сдѣлавъ это, приступаютъ къ постепенному нагрѣванію вещества до сильнаго каленія, при постоянномъ пропусканіи медленной струи воздуха, до тѣхъ поръ, пока уже нельзя будетъ больше констатировать нагрѣванія тру-

<sup>1)</sup> Воздухъ предварительно пропускають черезъ двѣ промывалки съ концентрированнымъ растворомъ ѣдлагаго кали или натра.

бокъ съ натронной известью, послѣ чего даютъ охладиться въ струѣ воздуха и снова взвѣшиваютъ трубки съ натронной известью. Увеличеніе въ вѣсѣ даетъ количество двуокиси углерода.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ примѣнимъ для всѣхъ карбонатовъ, за исключеніемъ карбонатовъ щелочей и барія <sup>1)</sup>. Само собою разумѣется, что наряду съ карбонатами не должно быть веществъ, дающихъ при разложеніи кислоту. Вода абсорбируется хлоркальціевыми трубками.

*Примѣръ: Анализъ свинцовыхъ бѣлилъ.*

Свинцовыя бѣлила могутъ быть быстро и точно анализированы по вышеописанному методу, если только они не содержатъ уксуснокислаго свинца, въ чемъ убѣждаются качественнымъ испытаніемъ пробы. Свинцовыя бѣлила представляютъ собою основной углекислый свинецъ, слѣдовательно содержатъ окись свинца, двуокись углерода и воду, и часто бываютъ загрязнены пескомъ.

При анализѣ поступаютъ такъ, какъ выше указано, съ той только разницею, что также взвѣшиваютъ и находящуюся передъ натронно-известковыми трубками хлоркальціевую трубку. Увеличеніе вѣса послѣдней даетъ количество воды, увеличеніе въ вѣсѣ натронно-известковыхъ трубокъ—количество двуокиси углерода, а вѣсѣ остатка въ лодочкѣ—количество окиси свинца. Взвѣсивъ окись свинца, послѣднюю обрабатываютъ разбавленной теплою азотной кислотой; если окись свинца чиста, то получается прозрачный растворъ, между тѣмъ какъ могущій быть въ ней песокъ остается нераствореннымъ. Песокъ отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ послѣ прокаливанія. Вытя вѣсѣ песка изъ вѣса остатка въ лодочкѣ, получаютъ вѣсѣ чистой окиси свинца.

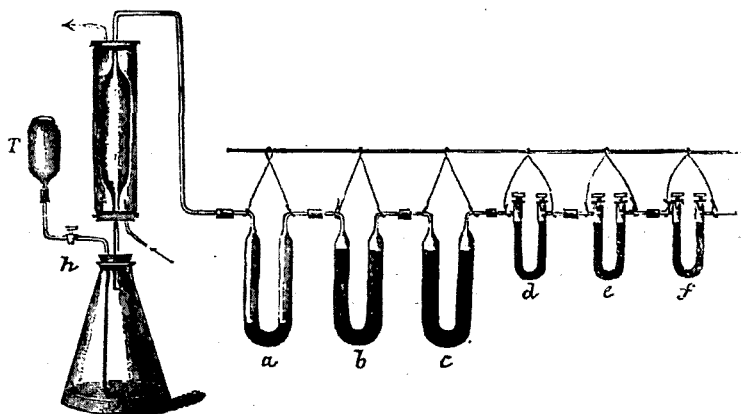


Рис. 51.

*b) Опредѣленіе мокрымъ путемъ по Fresenius-Classen'у.*

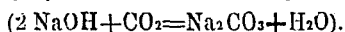
На рис. 51 изображенъ аппаратъ, который служитъ для этого опредѣленія; онъ состоитъ изъ колбы для разложенія, емкостью

<sup>1)</sup> Карбонаты щелочей и барія также могутъ быть разложены сухимъ путемъ, если только ихъ смѣшать съ двухромовокислымъ калиемъ и затѣмъ нагрѣть.

около 350—400 н. см., снабженной холодильникомъ, изъ трубокъ для просушки а, b и с и взвѣшенныхъ натронно-известковыхъ трубокъ d и e <sup>1)</sup>; f—предохранительная трубка, лѣвое колѣно которой выполнено хлористымъ кальціемъ, а правое—натронной известью. Въ первой трубкѣ для просушки а находятся стеклянныя бусы, смоченныя концентрированной сѣрной кислотой, въ трубкахъ b. и с—зернистый хлористый кальцій <sup>2)</sup>.

*Производство опредѣленія.* Въ сухую колбу для разложенія вносятъ отвѣщенное вещество, обливаютъ очень небольшимъ количествомъ воды, чтобы предохранить его отъ распыленія и пропускаютъ медленную, лишенную двуокиси углерода струю воздуха для вытѣсненія могущихъ быть слѣдовъ двуокиси углерода въ колбѣ для разложенія и въ трехъ трубкахъ для сушенія. Во время пропусканія черезъ аппаратъ воздуха, взвѣшиваютъ тщательно вытертыя полотенцемъ натронно-известковыя трубки. Прервавъ затѣмъ струю воздуха, соединяютъ натронно-известковыя трубки, съ одной стороны, съ сушильной трубкой с и, съ другой стороны, съ предохранительной трубкой f, и медленно даютъ притекать къ веществу соляной кислотѣ (1:3) изъ воронкообразной трубки T, отчего тотчасъ начинается выдѣленіе двуокиси углерода. Струю соляной кислоты такъ регулируютъ, чтобы въ секунду проходило черезъ трубку а 3—4 пузырька. Впустивъ всю кислоту, нагреваютъ колбу медленно до кипѣнія и пропускаютъ при слабомъ кипѣніи медленную струю воздуха, но такъ, чтобы черезъ трубку а проходило не больше 2—3 пузырьковъ въ секунду. Во время всей операціи холодная вода течетъ черезъ маленькій холодильникъ, отчего пары воды конденсируются и обратно стекаютъ въ колбу; такимъ образомъ вода не попадаетъ въ сѣрную кислоту трубки а, которую поэтому не часто приходится возобновлять. Почти вся угольная кислота поглощается первой натронно-известковой трубкой d, что узнается по нагреванію ея. Вторая трубка e остается всегда холодной, при условіи примѣненія для анализа не болѣе 0.5—1 гр. чистаго карбоната. Когда вся двуокись углерода вытѣснена изъ аппарата, трубка d быстро охлаждается. По охлажденіи послѣдней, удаляютъ пламя и пропускаютъ еще въ теченіе 20 минутъ нѣсколько болѣе быструю струю воздуха, затѣмъ снимаютъ натронно-известковыя трубки и, давши имъ постоять 20 минутъ подлѣ вѣсовъ, чтобы онѣ приняли температуру вѣсовой комнаты, ихъ взвѣшиваютъ.

<sup>1)</sup>  $\frac{1}{2}$  правого колѣна послѣдней натронно-известковой трубки выполнена хлористымъ кальціемъ, чтобы удерживать освобождающуюся при поглощенія  $\text{CO}_2$  воду.



<sup>2)</sup> Такъ какъ продажный хлористый кальцій всегда содержитъ известь, которая удерживала бы двуокись углерода, то его необходимо предварительно насытить двуокисью углерода. Для этого пропускаютъ въ теченіе 1—2 минутъ сухую струю этого газа, закрываютъ наружный конецъ трубки кучукомъ и стеклянной палочкой, а другой конецъ оставляютъ соединеннымъ съ аппаратомъ Кирра въ теченіе 12 часовъ. Послѣ этого вытѣсняютъ двуокись углерода сухимъ воздухомъ, освобожденнымъ отъ двуокиси углерода, для чего 20 минутъ пропускаютъ его сначала черезъ двѣ промывалки съ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, а затѣмъ черезъ длинную хлоркальціевую трубку.

*Примѣчаніе.* Результаты, получающіеся по этому методу, не оставляютъ желать ничего лучшаго. Для анализа веществъ съ меньшимъ количествомъ двуокиси углерода берутъ соответственно больше вещества (3—10 *гр.*).

Если вещество содержитъ, кромѣ карбонатовъ, еще разлагаемые кислотами сульфиды, то вводятъ между а и в трубку съ пемзой, пропитанной мѣднымъ купоросомъ;<sup>1)</sup> сѣроводородъ вполнѣ поглощается этой трубкой.

Методъ *Fresenius-Classen*'а примѣнимъ не только для опредѣленія двуокиси углерода въ твердыхъ веществахъ, но также и для опредѣленія карбонатовъ въ растворѣ, при условіи, чтобы въ растворѣ совсѣмъ не было свободной угольной кислоты или только незначительныя количества ея. Въ присутствіи большого количества свободной угольной кислоты, напр., при опредѣленіи общаго содержанія угольной кислоты въ минеральныхъ водахъ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

### Опредѣленіе общаго содержанія угольной кислоты въ минеральныхъ водахъ.

Въ 4—6 эрленмейеровскихъ колбъ, которыя позже должны служить въ качествѣ колбъ для разложенія въ аппаратѣ *Fresenius-Classen*'а (рис 51) и которыя, при равномъ діаметрѣ своихъ шеекъ, подходятъ къ выше указанному аппарату, вносятъ 3—4 *гр.* свѣжепрокаленной извести<sup>2)</sup> и столько-же кристаллическаго хлористаго кальція<sup>3)</sup>

Затѣмъ взвѣшиваютъ колбы, закрывъ ихъ предварительно герметически хорошо пригнанными каучуковыми пробками. Кромѣ

<sup>1)</sup> Пемзу, пропитанную мѣднымъ купоросомъ, готовятъ слѣдующимъ образомъ по *Fresenius*'у. 60 *гр.* пемзы въ кускахъ, величиной съ горошину, обливаютъ концентрированнымъ растворомъ 30—35 *гр.* мѣднаго купороса въ фарфоровой чашкѣ, выпариваютъ при постоянномъ перемѣшиваніи до-суха и затѣмъ сушатъ 4—5 часовъ въ сушильномъ шкафу при 150—160°C. При такой температурѣ мѣдный купоросъ частью обезвоживается и въ такомъ состояніи онъ поглощаетъ значительно легче сѣроводородъ, чѣмъ соль, содержащая воду. Не слѣдуетъ обезвоживать болѣе сильно мѣдный купоросъ, въ противномъ случаѣ образуется двуокись сѣры, которая, попавъ въ натронно-известковыя трубки, обусловитъ полученіе невѣрныхъ результатовъ.

<sup>2)</sup> Необходимую для этого, лишенную угольной кислоты, известь получаютъ путемъ прокаливанія ея въ трубкахъ изъ тугоплавкаго стекла въ небольшой печи для сожженій при одновременномъ пропусканіи сухой несодержащей углекислоты струи воздуха. Такимъ образомъ 4 *гр.* продажной извести могутъ быть совершенно освобождены отъ двуокиси углерода въ теченіе  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа. Въ полномъ вытѣсненіи угольной кислоты легко убѣдиться: выходящій воздухъ не долженъ давать мути въ баритовой водѣ. Всегда необходимо убѣждаться въ отсутствіи двуокиси углерода. Если желаютъ употреблять продажную углекислоту, содержащую известь, безъ ея очистки, то, опредѣливъ въ ней содержаніе угольной кислоты, въ колбу кладутъ точно отвѣшенную навѣску такой извести и изъ полученнаго результата вычитываютъ количество  $\text{CO}_2$  въ извести.

<sup>3)</sup> Хлористый кальцій прибавляютъ для разложенія могущихъ присутствовать углекислыхъ щелочей. Последнія разлагаются уже одной известью съ образованіемъ нерастворимаго углекислаго кальція. Но разложеніе будетъ количественно, особенно въ присутствіи углемангневой соли, лишь по прибавленіи хлористаго кальція. (Ср. *Anleitung zu hygienischen Untersuchungen von R. Emmerich und H. Trillich. 2. Aufl. S. 117. (1892).*

этихъ вышеприведеннымъ образомъ заготовленныхъ колбъ, нужна еще каучуковая пробка съ двумя отверстиями, черезъ одно изъ которыхъ проходитъ стеклянная трубка, выступающая подъ и надъ пробкой приблизительно на 3 см. Черезъ другое отверстие проходитъ стеклянная трубка, длиной около 50 см., выступающая также изъ подъ пробки приблизительно на 3 см. Для наполненія колбъ, содержащихъ известь, быстро замѣняютъ (у источника) массивную пробку только что описанной съ двумя отверстиями, черезъ которыя проходятъ стеклянные трубки и, закрывъ большимъ пальцемъ короткую трубку, погружаютъ колбу, по возможности, глубоко подъ поверхность воды въ источникъ такъ, чтобы длинная трубка выступала надъ уровнемъ воды въ послѣднемъ. Теперь отнимаютъ палецъ съ короткой трубкой и вода источника устремляется въ колбу и вытѣсняетъ воздухъ черезъ длинную трубку. Какъ только колба почти наполнится водой, закрываютъ короткую трубку снова большимъ пальцемъ, вынимаютъ колбу изъ воды и замѣняютъ, по возможности быстро, пробку съ двойнымъ отверстиемъ массивной пробкой. Чтобы послѣдняя не выскочила во время транспорта, ее покрываютъ пергаментной бумагой, которую крѣпко привязываютъ бичевкой къ шейкѣ колбы. Колбамъ при частомъ взбалтываніи даютъ постоять нѣсколько дней, а затѣмъ даютъ осадку, содержащему всю угольную кислоту въ видѣ углекислаго кальція, вполне осѣсть, послѣ чего колбы взвѣшиваютъ. Разница въ вѣсѣ даетъ количество взятой изъ источника воды. Сливъ быстро съ осадка жидкость черезъ плоеный фильтръ, послѣдній бросаютъ тотчасъ, послѣ стеченія всей жидкости, обратно въ колбу, которую вводятъ въ аппаратъ, какъ указано на рис. 51, и опредѣляютъ угольную кислоту, какъ выше описано.

Этотъ методъ даетъ весьма точные результаты, если только колбы могутъ быть наполнены водой путемъ погруженія. Часто источникъ бываетъ недоступенъ; тогда приходится колбы наполнять изъ-подъ крана, причемъ большею частью происходитъ небольшая потеря угольной кислоты. Значительно быстрее, приблизительно въ 1 часъ, причемъ во всѣхъ случаяхъ точно, можетъ быть произведено опредѣленіе всей угольной кислоты въ минеральныхъ водахъ, газометрическимъ путемъ на *мѣстѣ, у источника*. См. стр. 281 видоизмѣненный мною методъ *O. Petterson'a*.

## 2. Газометрическое опредѣленіе угольной кислоты.

### а) Методъ *O. Petterson'a*.<sup>1)</sup>

Этотъ великолѣпный методъ, послужившій основаніемъ для развитія двухъ слѣдующихъ методовъ, основанъ на томъ, что карбонатъ разлагаютъ кислотой, а выделяющуюся двуокись углерода собираютъ надъ ртутью и на основаніи полученнаго объема газа вычисляютъ вѣсъ послѣдняго. На рис. 52, стр. 275 изображенъ аппаратъ *Petterson'a*, который пользовался имъ для опредѣленія содержанія угольной кислоты въ морской водѣ (Скагерракъ), и въ

<sup>1)</sup> В. В. 23 (1890), стр. 1402.

карбонатахъ, а также для опредѣленія углерода въ желѣзѣ. Я ограничусь лишь описаніемъ опредѣленія угольной кислоты въ водѣ, содержащей мало свободной угольной кислоты и много карбонатовъ, а также приѣмовъ обращенія съ аппаратомъ Petterson'a.

Колбу для разложенія К наполняютъ сначала дистиллированной водой до мѣтки <sup>1)</sup>, нанесенной на шейкѣ колбы непосредственно подъ припаянной сбоку трубкой, и взвѣшиваютъ; такимъ образомъ опредѣляютъ объемъ колбы до упомянутой мѣтки. Послѣ этого наполняютъ колбу точно до мѣтки изслѣдуемой водой, бросаютъ въ нее кусочекъ алюминиевой проволоки, надѣваютъ шлемъ и, какъ это видно на рисункѣ, соединяютъ съ измерительнымъ сосудомъ. Всѣ соединенія при помощи каучуковыхъ трубокъ должны быть перевязаны проволокой. Закрываютъ краны а, b и d, открываютъ с и удаляютъ воздухъ

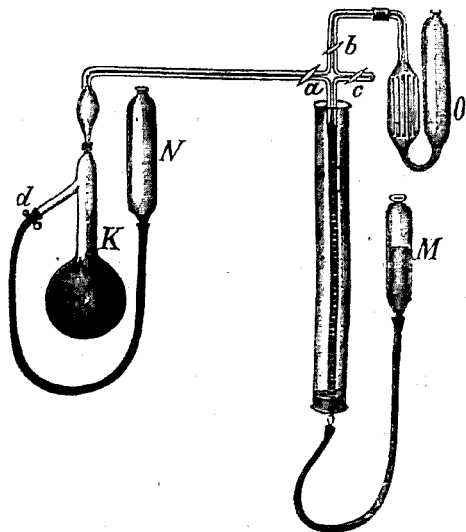


Рис. 52.

изъ измерительной трубки, подымая трубку М, пока ртуть не достигнетъ мѣста скрещиванія капилляровъ. Послѣ этого закрываютъ с, открываютъ а, очень низко опускаютъ трубку М и осторожно открываютъ зажимный винтовой кранъ d. При этомъ находящаяся въ N разбавленная соляная кислота притекаетъ въ колбу для разложенія К. Кислоты даютъ подняться до нижней части шлема, послѣ чего закрываютъ кранъ d и затѣмъ а. Находящійся въ измерительной трубкѣ воздухъ, содержащій неизмѣримо малыя количества двуокиси углерода, вытѣсняютъ путемъ подниманія М и открыванія с, вслѣдъ затѣмъ закрываютъ с. Открывъ а, опускаютъ трубку М и нагреваютъ пламенемъ горѣлки жидкость, находящуюся въ колбѣ К.

Тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе газа. Какъ только измерительный сосудъ почти выполнится газомъ, закрываютъ а, удаляютъ пламя изъ-подъ колбы К, поднимаютъ трубку М такъ, чтобы уровень ртути въ трубкахъ былъ на одной высотѣ, и отсчитываютъ объемъ газа. Кромѣ того, наблюдаютъ высоту барометра и температуру воды, въ которой находится измерительная трубка. Открывъ затѣмъ кранъ b, поднимаютъ М и вытѣсняютъ этимъ газъ въ трубку Orsat (O), въ которой находится растворъ ѣдкаго кали (1 : 2). Какъ только ртуть достигнетъ мѣста скрещиванія капилляровъ, закрываютъ кранъ b и оставляютъ газъ на 3 минуты въ трубкѣ Orsat. Послѣ этого непоглощенную часть газа переводятъ обратно въ измерительную трубку, слѣдя за тѣмъ,

<sup>1)</sup> На рисункѣ эта мѣтка не изображена.



чтобы щелочь не попала въ послѣднюю. Щелочь не должна доходить вплотную до крана *b*. Приведа непоглощенную ѣдкимъ кали часть газа въ измѣрительной трубкѣ къ атмосферному давленію, отмѣчаютъ барометрическое давленіе и температуру: Большою частью температура и высота барометра остаются постоянными, если же нѣтъ, то отсчитанные объемы газовъ должны быть приведены къ 0° и 760 мм. давленія. Разница между объемами до и послѣ обработки ѣдкимъ кали даетъ количество двуокиси углерода въ измѣренномъ объемѣ газа. По удаленіи остатка газа черезъ *c*, открываютъ кранъ *a* и повторяютъ выкипячиваніе жидкости въ *K*, измѣреніе объема газа и поглощеніе двуокиси углерода и т. д. до тѣхъ поръ, пока газъ уже больше не будетъ выдѣляться.

При опредѣленіи двуокиси углерода въ твердомъ веществѣ, *Petterson* употребляетъ значительно меньшую колбу для разложенія, прибавляетъ немного алюминіевой проволоки къ отвѣшенному веществу, вытѣсняетъ воздухъ, для чего нѣсколько разъ опускаетъ трубку *M*, закрываетъ *a*, затѣмъ открываетъ *c* и поднимаетъ *M*. Наконецъ, впустивъ кислоту, поступаетъ точно такъ, какъ выше описано.

#### Вычисленіе результатовъ.

Предположимъ, что мы получили изъ *a* гр. вещества *V* к. см. двуокиси углерода, измѣренной въ влажномъ состояніи, при *t*° и давленіи *B* мм. Объемъ этого газа въ сухомъ состояніи, приведенный къ 0° и 760 мм., вычисляется по слѣдующей формулѣ:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Въ этой формулѣ *w* обозначаетъ упругость водяного пара, выраженную въ миллиметрахъ ртутнаго столба.

Чтобъ вычислить по этому объему вѣсъ двуокиси углерода, мы исходимъ изъ экспериментально найденной плотности двуокиси углерода; плотность эта (принимая воздухъ=1) составляетъ 1.52909<sup>1)</sup>. Такъ какъ 1 к. см. воздуха при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 0.0012928 гр.<sup>2)</sup>, то 1 к. см. двуокиси углерода при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ:

$$0.0012928 \cdot 1.52909 = 0.001977 \text{ гр}$$

и такимъ образомъ найденные *V*<sub>0</sub> к. см. двуокиси углерода:

$$V_0 \cdot 0.001977 \text{ гр.}$$

Если *a*—взятое для анализа вещество, то процентное содержаніе двуокиси углерода въ немъ:

$$\frac{V_0 \cdot 0.001977}{a} = \% \text{ CO}_2.$$

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 62 (1897), стр. 204.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 3. Aufl. стр. 13.

*Примѣчаніе.* Прибавленіе алюминія абсолютно необходимо для полученія пригодныхъ результатовъ. Путемъ кипяченія кислой жидкости *вся двуокись углерода не можетъ быть вытѣснена; это удается лишь тогда, когда черезъ жидкость проходитъ одновременно какой-нибудь другой газъ.* До сихъ поръ пропускали всегда воздухъ. Напротивъ, *Petterson* достигаетъ этого выдѣленіемъ водорода въ самой жидкости.

*b) Методъ Lunge и Marchlewsk'аго.<sup>1)</sup>*

*Lunge* и *Marchlewski* производятъ опредѣленіе угольной кислоты по принципу, установленному *Petterson*'омъ, т. е. путемъ выпячиванія жидкости, содержащей двуокись углерода, при одновременномъ выдѣленіи водорода (алюминій и соляная кислота), измѣренія объема газа и поглощенія двуокиси углерода ѣдкимъ кали въ трубкѣ *Orsat*.

Необходимый для этого аппаратъ представленъ на рис. 53 *b*. стр. 278. Онъ состоитъ изъ колбы для разложенія  $N$ , емкостью около 40 *к. см.*, измѣрительнаго сосуда *A* въ 150 *к. см.*, компенсаціонной трубки *C* и трубы *B* для приведенія къ одному уровню, которыя, какъ это видно на рисункѣ, соединены между собою.

При всѣхъ объемныхъ опредѣленіяхъ объемъ измѣряемаго газа долженъ быть приведенъ къ  $0^{\circ}$  и 760 *мм.*, для чего необходимо знать температуру и высоту барометра. Въ методѣ *Lunge* и *Marchlewsk'аго* приведеніе къ нормальному давленію и температурѣ производится, безъ знанія температуры и барометрическаго давленія, посредствомъ компенсаціонной трубки *C*, содержащей опредѣленный объемъ воздуха, который въ сухомъ состояніи занимаетъ точно 100 *к. см.* при  $0^{\circ}$  и 760 *мм.* Такимъ образомъ, если этотъ объемъ при  $t^{\circ}$  и атмосферномъ давленіи  $P'$  (при равномъ уровнѣ ртути въ *B* и *C*) занимаетъ объемъ въ  $V'$  *к. см.*, то мы знаемъ, что этотъ объемъ занималъ бы при  $0^{\circ}$  и 760 *мм.* 100 *к. см.* Если мы трубку *B* поднимаемъ настолько, что бы  $V'$  *к. см.* сжалась до 100 *к. см.* то мы достигнемъ механическимъ путемъ этого приведенія къ нормальнымъ температурѣ и давленію. Но если въ измѣрительномъ сосудѣ *A* находится объемъ газа  $V''$ , подъ такимъ же давленіемъ, подъ которымъ находится объемъ воздуха въ компенсаціонной трубкѣ (ртуть находится въ обѣихъ трубкахъ *A* и *C* на одномъ уровнѣ), то мы приводимъ его къ  $0^{\circ}$  и 760 *мм.* поднимаемъ трубку *B* до такой высоты, чтобы объемъ въ *C* составлялъ точно 100 *к. см.*, причемъ необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы ртуть въ *A* и *C* была на одномъ уровнѣ. Отсчитанный теперь объемъ есть объемъ газа ( $V''$ ), приведенный къ  $0^{\circ}$  и 760 *мм.*, такъ какъ мы сжали его въ томъ же отношеніи, что и объемъ газа въ компенсаціонной трубкѣ *C*. Это ясно, потому что по газовому закону произведеніе объема на давленіе при одной и той же температурѣ есть величина постоянная.

Въ компенсаціонной трубкѣ мы имѣли при атмосферномъ дав-

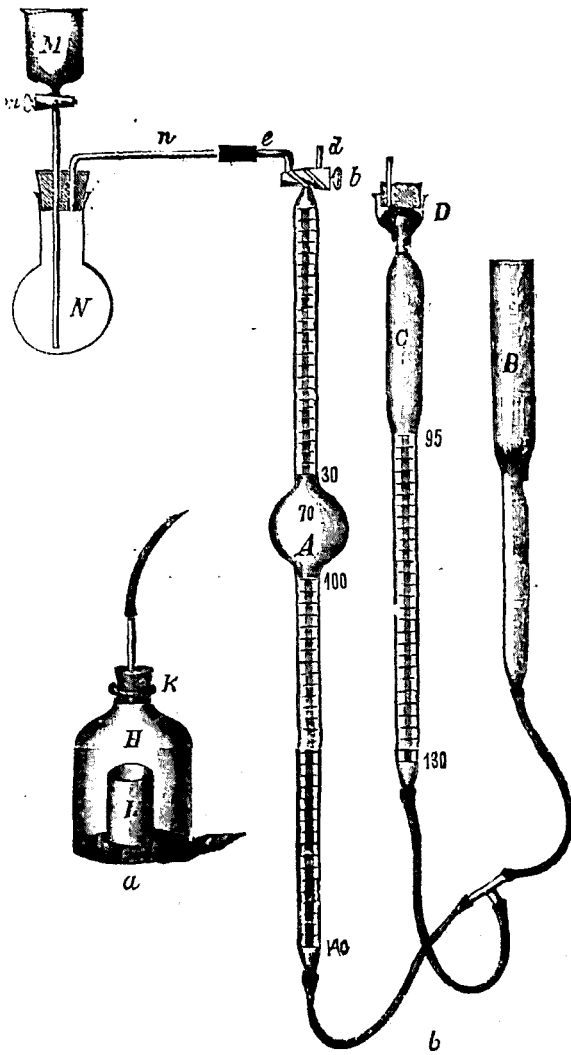


Рис. 53.

леніи ( $P'$ ) объемъ  $V'$ , а послѣ сжатія — объемъ  $V_0' = 100$  к. см. и давленіе  $P_0$ , отсюда слѣдуетъ:

$$1. V' \cdot P' = V_0' \cdot P_0$$

Въ измѣрительной трубкѣ мы имѣли при атмо сферномъ давленіи ( $P'$ ) объемъ  $V''$  и послѣ сжатія объемъ  $V_0''$  и давленіе  $P_0$  поэтому

$$2. V'' \cdot P' = V_0'' \cdot P_0$$

Раздѣливъ уравненіе 1 на уравненіе 2, получаютъ

$$\frac{V'.P'}{V''.P'} = \frac{V'_0.P_0}{V''_0.P_0},$$

или:

$$V' : V'' = V'_0 : V''_0$$

*a V''* есть искомый, приведенный къ нормальнымъ температурѣ и давленію, объемъ газа.

Прежде чѣмъ приступить къ работѣ съ аппаратомъ, необходимо сначала заняться *наполненіемъ компенсаціонной трубки*, что производится слѣдующимъ образомъ:

Сначала вычисляютъ объемъ, который заняли бы 100 *к. см.* сухого насыщеннаго парами воздуха при 0° и 760 *мм.* давленія при данной комнатной температурѣ *t* и давленіи *B*. Напримѣръ, если

$t=17.5^{\circ}\text{C}$ ;  $B=731$  *мм.*;  $w=14.9$  (упругость паровъ), то

$$V = \frac{100.760.290.5}{273.(731-14.9)} = 112.9 \text{ к. см.}$$

Поэтому въ компенсаціонную трубку *C* вводятъ точно 112.9 *к. см.* воздуха, для чего вынимаютъ стеклянную пробку и опускаютъ внизъ *B* до тѣхъ поръ, пока ртуть въ компенсаціонной трубкѣ не остановится точно на 112.9 *к. см.*, затѣмъ прибавляютъ изъ пипетки каплю воды, тотчасъ закрываютъ стеклянной пробкой, для герметической защиты отъ внѣшняго воздуха наливаютъ сверху ртути, послѣ чего вдавливаютъ до самой стеклянной пробки каучуковую пробку. Какъ бы теперь температура и давленіе ни пзмѣнились, объемъ, приведенный къ 0° и 760 *мм.*, будетъ всегда равенъ 100 *к. см.*

### Производство опредѣленія двуокиси углерода.

Отвѣшиваютъ опредѣленное количество алюминіевой проволоки, которое при раствореніи должно выдѣлить около 100 *к. см.* водорода, слѣдовательно отвѣшиваютъ около 0.08 *гр.* и бросаютъ въ колбу для разложенія. Затѣмъ въ колбу же вносятъ опредѣленное количество карбоната, которое выдѣляетъ самое большее 30 *к. см.* двуокиси углерода, закрываютъ колбу герметически пробкой, снабженной воронкообразной трубкой *M* и капилляромъ *n* и соединяютъ съ измѣрительной трубкой *A*, которую предварительно наполняютъ ртутью, что достигается подниманіемъ *B*. Послѣ этого выкачиваютъ воздухъ изъ *N*, для чего опускаютъ низко *B*, при открытомъ кранѣ *b*, какъ это видно на рисункѣ, закрываютъ кранъ *b* поворотомъ на 90°, осторожно поднимаютъ *B*, пока ртуть въ *A* и *B* не будетъ на одномъ уровнѣ, поворачиваютъ кранъ *b* такъ, чтобы *A* находилось въ соединеніи съ капилляромъ *d*, слѣдовательно сообщалось съ внѣшнимъ воздухомъ, и вытѣсняютъ находящійся въ *A* воздухъ черезъ *d*. Повторивъ эту операцію выкачивания воздуха 3—4 раза, причемъ въ *A* ос-

тается 2 — 3 ж. с.м. газа, опускают В, вливаютъ въ М соляной кислоты (1:3), осторожно открываютъ в, затѣмъ ш, даютъ приблизительно 10 ж. с.м. кислоты протечь въ колбу для разложенія и закрываютъ ш. Тотчасъ начинается выдѣленіе двуокиси углерода и ртуть въ А быстро падаетъ. Теперь нагреваютъ колбу N на голомъ огнѣ до кипѣнія и кипятятъ до полного растворенія алюминія.

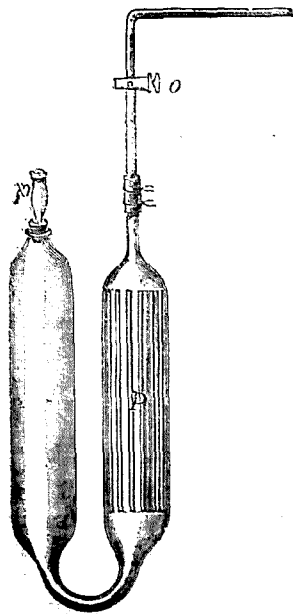


Рис. 54.

двуокиси углерода при 0° и 760 мм., откуда процентное содержаніе вычисляется по формулѣ:

$$\% \text{CO}_2 = 0.1977 \cdot \frac{V}{a}$$

причемъ V обозначаетъ количество поглощенной двуокиси углерода и а—количество взятаго для анализа вещества.

*Примѣчаніе.* Изъ всѣхъ методовъ опредѣленія двуокиси углерода въ твердыхъ веществахъ этотъ методъ — наиболѣе точный и наиболѣе быстро ведетъ къ цѣли. Его особенно слѣдуетъ рекомендовать въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо ежедневно производить опредѣленія двуокиси углерода, напр., на цементныхъ заводахъ. Не слѣдуетъ упускать изъ виду, что отъ времени до времени необходимо провѣрять, занимаетъ ли заключенный въ компенсаціонной трубкѣ С объемъ воздуха при 0° и 760 мм. дѣйствительно 100 ж. с.м.

Для единичныхъ опредѣленій я предпочитаю работать безъ компенсаціонной трубки; но измѣрительный сосудъ долженъ тогда, какъ и въ Petterson'овскомъ аппаратѣ, охлаждаться водой. Температура и барометрическое давленіе должны быть наблюдаемы,

что, впрочемъ, необходимо и при пользованіи компенсаціонной трубкой, такъ какъ необходимо убѣждаться, соответствуетъ ли заключенный въ ней объемъ воздуха дѣйствительно 100 к. см. при 0° и 760 мм.

Но для опредѣленія двуокиси углерода въ минеральныхъ водахъ только что описанный аппаратъ не пригоденъ; для этой цѣли я, какъ это видно по рис. 55, стр. 282, видоизмѣнилъ Petterson'овскій аппаратъ.

с) *Видоизмѣненный методъ Petterson'a.*

Въ качествѣ колбы для размноженія выбираютъ, смотря по предполагаемому количеству угольной кислоты въ водѣ, эрленмейеровскую колбу въ 70—200 к. см. емкостью, которая должна быть точно калибрована. Для этой цѣли колбу снабжаютъ новой, мягкой, *строй* (не красной) каучуковой, герметически закрывающей пробкой, съ однимъ отверстіемъ, черезъ которое проходитъ маленькая трубка R, рис. 55 а, съ боковой вплавленной трубкой, запаянной внизу и имѣющей сбоку небольшое отверстіе.

Эту трубку R настолько вдвигаютъ въ пробку, чтобы отверстіе приходилось непосредственно подъ пробкой, послѣднюю, по возможности, вдавливаютъ въ шейку колбы, выполненной до верху дистиллированной водой. При этомъ часть воды войдетъ въ трубку R. Послѣ этого трубку R выдвигаютъ вверхъ въ пробку такъ, какъ это изображено на рис. 55 б, и этимъ достигаютъ герметическаго затвора.

Находящуюся въ R воду удаляютъ фильтровальной бумагой и взвѣшиваютъ съ точностью до  $\frac{1}{100}$  грамма. Вытя изъ полученнаго вѣса вѣсъ пустой колбы, получаютъ вѣсъ воды, т. е. объемъ колбы. Затѣмъ отмѣчаютъ мѣткой положеніе нижней поверхности пробки, для чего оклеиваютъ шейку колбы полоской бумаги, покрытой гуммиарабикомъ, послѣ чего опораживаютъ колбу, высушиваютъ и покрываютъ шейку ея вмѣстѣ съ полоской бумаги тонкимъ слоемъ воска. Вдоль края бумажной полоски проводятъ острымъ ножомъ черту и острымъ концомъ напильника записываютъ на слоѣ воска емкость колбы, затѣмъ фиксируютъ черту и надпись, смочивъ ихъ нѣсколькими каплями плавиковой кислоты. Черезъ 2 минуты вытравленіе закончено. Плавиковую кислоту быстро смываютъ, колбу сушатъ и нагреваютъ до плавленія воска, который стирается фильтровальной бумагой. Приготовивъ такимъ образомъ колбу, приступаютъ къ опредѣленію.

Сначала въ колбу бросаютъ 0.08 гр. алюминія и наполняютъ колбу до верхняго края или погруженіемъ въ источникъ или, если это невозможно, даютъ водѣ течь черезъ колбу въ теченіе 2—3 минутъ, пропуская ее черезъ каучуковую трубку, доходящую до дна колбы. Затѣмъ медленно удаляютъ трубку и вставляютъ, насколько только возможно, быстро до мѣтки пробку съ трубкой R, вытягиваютъ R вверхъ (рис. 55 б) и *тщательно промываютъ эту трубку, впрыскивая въ нее дистиллированную воду, чтобы удалить находящуюся еще въ ней воду изъ источника*<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> При анализѣ водъ, богатыхъ углекислымъ газомъ, колба можетъ лопнуть. Чтобы избѣжать этого, необходимо охладить колбочку съ заключенной въ ней водой, вставивъ колбочку въ ледъ.

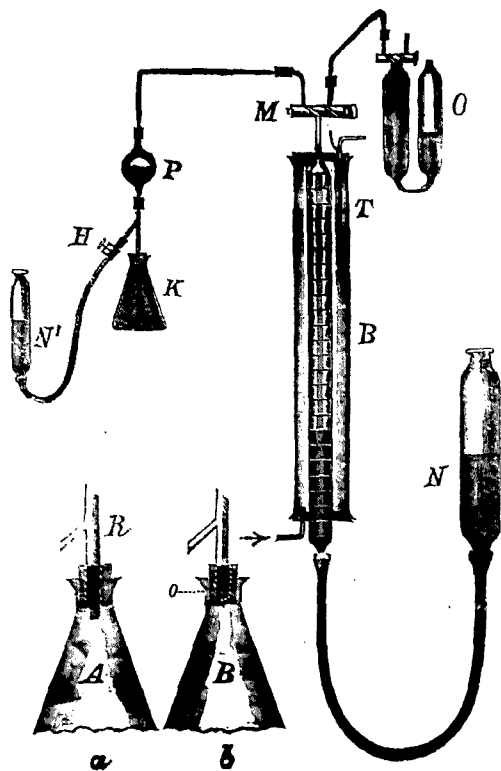


Рис. 55.

Воздух попавшій въ трубку Orsat, отсасываютъ посредствомъ каучука, надѣтаго на правый капилляръ, послѣ чего устанавливають кранъ въ первоначальное положеніе (какъ на рисункѣ).

Теперь втискиваютъ трубку R въ колбу такъ, чтобы боковое отверстіе ея находилось непосредственно надъ пробкой.

Большею частью тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе двуокси углерода и ртуть въ B медленно опускается; выдѣленію помогаютъ нагрѣваніемъ. Какъ только почти вся измѣрительная трубка будетъ выполнена газомъ, удаляютъ пламя, закрываютъ кранъ M, приводятъ газъ въ B къ атмосферному давленію, поднимая N, и затѣмъ отсчитываютъ. Кромѣ того, отмѣчаютъ температуру на термометръ T и барометрическое давленіе<sup>2)</sup> и переводятъ газъ въ трубку Orsat. Кипяченіе, отсчитываніе и переводеніе газа въ трубку Orsat продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока выдѣленіе газа не станетъ слабымъ. Такимъ путемъ вытѣсняютъ свободную и часть бикарбонатной угольной кислоты, связанная же и остатокъ бикарбонатной угольной кислоты находится еще въ

Затѣмъ соединяютъ съ шариковой трубкой P, емкостью около 40 к. см., которую соединяютъ посредствомъ капиллярной трубки съ измѣрительнымъ сосудомъ B въ 150 к. см., находящимся въ холодильникѣ, черезъ который постоянно протекаетъ водопроводная вода.<sup>1)</sup> Соединивъ затѣмъ резервуаръ для соляной кислоты N' съ трубкой B, какъ это изображено на рисункѣ, закрываютъ кранъ H. *Все каучуковыя соединенія закрѣплены самымъ тщательнымъ образомъ металлической проволокой.*

Теперь приступаютъ къ выкачиванію воздуха изъ шарика P, для чего низко опускаютъ N; воздухъ переходитъ въ B, а оттуда путемъ надлежащаго поворота крана M въ трубку Orsat. Эту операцію повторяютъ 4 раза.

<sup>1)</sup> При отсутствіи водопровода воду пропускаютъ черезъ холодильникъ изъ поставленной высоко бочки посредствомъ сифона.

<sup>2)</sup> Такъ какъ рѣдко можно имѣть при источникѣ надежный барометръ то всегда слѣдуетъ запастись чувствительнымъ пружиннымъ барометромъ (анероидомъ).

колбѣ для разложенія; жидкость въ послѣдней бываетъ, вслѣдствіе выдѣлившіхся углекислыхъ солей щелочныхъ земель, большею частью сильно мутной. Наполнивъ теперь резервуаръ N' соляной кислотой (1:2), вытѣсняютъ воздухъ изъ каучуковой трубки, поднимая N' и сдавливая каучукъ пальцами. Трубку N, опускаютъ глубоко внизъ и, открывъ кранъ H, даютъ стечь въ K небольшому количеству кислоты, послѣ чего тотчасъ закрываютъ H. Какъ только кислота попадаетъ въ K, снова начинается сильное выдѣленіе двуокиси углерода, которому также помогаютъ слабымъ нагрѣваніемъ. Когда измѣрительный сосудъ B почти весь выполнится газомъ, то, по измѣреніи объема послѣдняго, его переводятъ въ трубку Orsat и продолжаютъ далѣе впускать въ колбу соляную кислоту и кипятить, пока жидкость въ K не станетъ совершенно прозрачной и пока алюминій не начнетъ энергично выдѣлять водородъ. Съ этого момента даютъ жидкости въ колбѣ K сильно кипѣть, причемъ необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы жидкость не попала въ измѣрительный сосудъ. Какъ только растворится алюминій, опускаютъ N и открываютъ H, причемъ соляная кислота притекаетъ въ колбу и остающійся въ ней газъ окончательно вытѣсняется въ измѣрительный сосудъ B. Когда кислота достигнетъ крана M, его закрываютъ, вытѣсняютъ газъ, отсчитавъ объемъ его и т. д. въ трубку Orsat, гдѣ его оставляютъ приблизительно 3 минуты. Теперь остатокъ газа отсасываютъ обратно въ измѣрительный сосудъ и опредѣляютъ объемъ этого остатка; вычтя послѣдній изъ суммы объемовъ выкипяченнаго газа, получаютъ количество двуокиси углерода. При правильномъ регулированіи притока воды въ холодильникъ температура остается постоянной во время всего опыта.

Изъ объема найденной двуокиси углерода вычисляютъ вѣсъ ея, какъ указано при методѣ Petterson'a.

*Примѣчаніе.* По этому методу было опредѣлено съ наилучшимъ результатомъ общее содержаніе угольной кислоты въ большомъ числѣ важнѣйшихъ швейцарскихъ минеральныхъ водъ, причемъ опредѣленіе производилось на мѣстѣ источниковъ. Каждое опредѣленіе рѣдко требуетъ болѣе одного часа. Аппаратъ<sup>1)</sup> можетъ быть легко перевозимъ и я пользуюсь такимъ уже много лѣтъ, перевозя его неоднократно при самыхъ неблагоприятныхъ погодныхъ лѣтомъ и зимой черезъ высочайшія горныя дороги, причемъ онъ нисколько не пострадаетъ.

### Опредѣленіе угольной кислоты въ воздухѣ.

См. II часть, Ацидиметрія.

### Опредѣленіе угольной кислоты въ присутствіи летучихъ соединений, вытѣсняемыхъ кислотами.

*а) Опредѣленіе угольной кислоты въ присутствіи хлора.*

Если желаютъ опредѣлить угольную кислоту въ продажной хлорной извести, то нужно принять во вниманіе, что, при

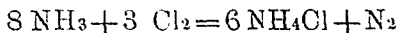
<sup>1)</sup> Аппаратъ этотъ, прекрасно изготовленный, можно приобрести у Dr. Bender'a и Hubein'a въ Цюрихѣ.



обработкѣ ея соляной кислотой, вмѣстѣ съ угольной кислотой уходить и хлоръ, такъ что ни методъ по разности, ни прямой методъ не даютъ пригодныхъ результатовъ. Однако, опредѣленіе можетъ легко удаться слѣдующимъ образомъ.

Хлорную известь разлагаютъ соляной кислотой, выдѣляющіеся газы ( $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ ) пропускаютъ въ амміачный растворъ хлористаго кальція<sup>1)</sup>, оставляютъ стоять въ умѣренно тепломъ мѣстѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, быстро фильтруютъ, промываютъ горячей водой и опредѣляютъ угольную кислоту, какъ обыкновенно, въ отфильтрованномъ углекисломъ кальціи.

*Примѣчаніе.* При пропусканіи хлора и двуокиси углерода въ амміачный растворъ хлористаго кальція, хлоръ превращается въ хлористый аммоній съ выдѣленіемъ азота:



двуокись же углерода поглощается амміакомъ съ образованіемъ углекислаго аммонія, который вступаетъ въ обмѣнное разложеніе съ хлористымъ кальціемъ, образуя углекислый кальцій.

b) *Опредѣленіе угольной кислоты въ присутствіи сѣрнистой, сернисто-кислой щелочи или сернистохлористой соли.*

Ислѣдуемый растворъ обрабатываютъ избыткомъ раствора перекиси водорода, несодержащаго угольной кислоты и содержащаго ѣдкое кали, нагреваютъ до кипѣнія до полного разложенія избытка перекиси водорода, концентрируютъ и опредѣляютъ угольную кислоту, лучше всего, по методу Fresenius-Classen'a (стр. 271).

### Опредѣленіе углерода.

A. *Въ стали и желѣзѣ.*

B. *Въ органическихъ соединеніяхъ.*

#### A. Опредѣленіе углерода въ стали и желѣзѣ.

Углеродъ въ желѣзѣ и стали находится въ двухъ формахъ: въ видѣ карбиднаго углерода и въ видѣ графита.

При обработкѣ желѣза, содержащаго карбидный углеродъ, разбавленной соляной или сѣрной кислотой выдѣляется только часть углерода въ формѣ характерно пахнущихъ углеводородовъ. Такой углеродъ Ledebur<sup>2)</sup> называетъ „углеродомъ закалки“ (Härtungskohle) въ отличіе отъ „обыкновеннаго карбиднаго углерода“, который при обработкѣ содержащаго его желѣза разбавленной соляной или сѣрной кислотой остается нераствореннымъ въ видѣ бурой или сѣрой массы, напротивъ, при кипяченіи съ крѣпкой соляной кислотой онъ также выдѣляется въ видѣ углеводорода.

*Графитъ* при всѣхъ условіяхъ не пзмѣняется при дѣйствіи на него кислотъ.

<sup>1)</sup> 1 часть кристаллическаго хлористаго кальція растворяютъ въ 5 частяхъ воды, прибавляютъ 10 частей амміака уд. вѣса 0.96 и до употребленія оставляютъ стоять, по меньшей мѣрѣ, четыре недѣли.

<sup>2)</sup> Stahl und Eisen 1888, стр. 742 и сл.

При анализѣ желѣза обыкновенно опредѣляютъ непосредственно общее содержаніе углерода и графита. Карбидный углеродъ опредѣляется изъ разности.

### Опредѣленіе общаго содержанія углерода.

*Принципъ метода.* Углеродъ окисляютъ въ двуокись углерода, которую собираютъ въ надлежащихъ аппаратахъ и взвѣшиваютъ или измѣряютъ ея объемъ.

#### Методъ окисленія хромовой и сѣрной кислотами (хромовосѣрно-кислый методъ.<sup>1)</sup>)

По этому методу обрабатываютъ, по возможности, тонкіе и обезжиренные<sup>2)</sup> стружки или высверлки смѣсью хромовой и сѣрной кислотъ и нагреваютъ до кипѣнія. При этомъ желѣзо растворяется, а большая часть углерода окисляется въ двуокись углерода. Значительная же часть углерода, однако, выдѣляется, несмотря на избытокъ трехокси хрома, въ зависимости отъ сорта желѣза, въ видѣ углеводородовъ и окиси углерода, и поэтому ускользаетъ отъ опредѣленія<sup>3)</sup>. Чтобы опредѣлить также углеродъ, содержащійся въ углеводородахъ и окиси углерода, *Sårnström* пропускаетъ газы сначала черезъ трубку для сожженія,<sup>4)</sup> длиной въ 80 см., въ которой находится окись мѣди; трубку нагреваютъ до каленія въ печи для сожженія; газы по выходѣ изъ трубки проводятся въ приборы для поглощенія. Многіе опыты показали, что сожженіе углерода по видоизмѣненному способу *Sårnström*'а даютъ весьма точные результаты. Но этотъ методъ, въ виду необходимости для него печи для сожженія, является сложнымъ.

*Corleis* значительно упростилъ его. Онъ доказалъ, что путемъ помѣдненія изслѣдуемой пробы желѣза выдѣленіе углеводородовъ настолько уменьшается, что вполне достаточно совсѣмъ короткой трубки, выполненной окисью мѣди и нагреваемой лишь одной бунзеновской горѣлкой, чтобы вполне сгорали малѣйшіе слѣды углеводородовъ, выдѣляющихся при раствореніи ферромангана. При анализахъ стали можно даже совсѣмъ обойтись безъ трубки съ окисью мѣди, такъ какъ потеря тогда составляетъ лишь 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> общаго содержанія углерода.

По *Ledebur*'у,<sup>5)</sup> получаютъ при помѣдненіи желѣза, именно богатаго графитомъ, слишкомъ большія числа, вѣроятно вслѣд-

<sup>1)</sup> Рекомендуемый *Ledebur*'омъ въ одной его работѣ, премированной «Союзомъ поощренія ремесла» (Verein zur Beförderung des Gewerbflusses). См. *Stahl und Eisen* 1894, стр. 394.

<sup>2)</sup> См. подстрочное примѣчаніе на стр. 161.

<sup>3)</sup> *Sårnström*, *Berg- und Hüttenm. Ztg.* 1885, стр. 52 и *Corleis*, *Eisen und Stahl* 1894, стр. 581. Потеря эта по *Corleis*'у составляетъ для ферромангана 23.5%, для стали—9% общаго содержанія углерода. При сжиганіи ферромангана образующіеся газы содержатъ, кромѣ двуокиси углерода и слѣдовъ ненасыщенныхъ углеводородовъ еще: 18% метана, 76% водорода, 3% кислорода и 2% окиси углерода.

<sup>4)</sup> Или черезъ небольшую накалившую платиновую трубку; срав. платиновый капилляръ *Drehschmidt*'а:

<sup>5)</sup> *Leitfaden für Eisengütten-Laborat.* 6 Aufl. стр. 77 (примѣчаніе).

ствіе образования двуокиси сѣры. Эта ошибка можетъ быть легко устранена, если газы, до прохождения ихъ черезъ трубку съ окисью мѣди, пропускать черезъ трехокись хрома.

Необходимый для этого аппаратъ рис. 56, состоитъ изъ колбы для разложения Corleis'a А съ пришлифованнымъ къ ней холодильникомъ,

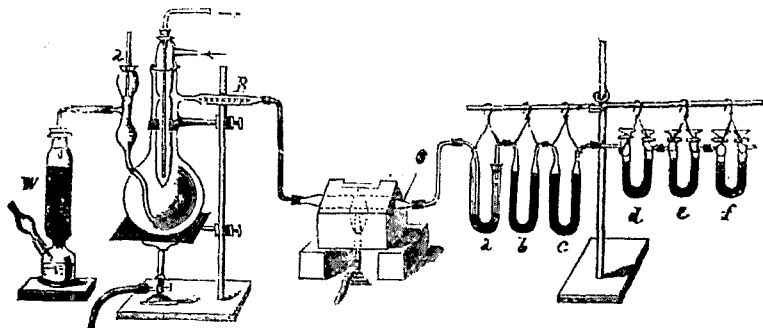


Рис. 56.

Колба, какъ это видно на рисункѣ, соединена, съ одной стороны, со стеклянкой W, содержащей натронную известь; на днѣ этой стеклянки находится немного концентрированного раствора ѣдкаго кали. Съ другой стороны, колба соединена съ цѣлой системой трубокъ. Въ трубкѣ B, длиною около 10 см. находится между азбестовыми пробками твердая трехокись хрома. Трубка C, въ 15 см. длиною, изъ тугоплавкаго стекла содержитъ крупнозернистую окись мѣди; она находится въ коробкѣ изъ азбестоваго картона (въ видѣ домика, см. рис.). Содержимое слѣдующихъ трубокъ a, b, c, d, e, f, точно такое же, какъ и въ трубкахъ, описанныхъ на стр. 272.

a, b и c суть сушильныя трубки; въ a находятся стеклянныя бусы, смоченныя концентрированной сѣрной кислотой, b и c суть хлоркальціевыя трубки, d и e—Clussen'овскія натронно-известковыя трубки;  $\frac{1}{3}$  праваго колѣна трубки e выполнено хлористымъ кальціемъ. Трубка f—предохранительная трубка, лѣвая половина которой выполнено хлористымъ кальціемъ, а правая—натронной известью.

#### Реактивы:

1. Насыщенный растворъ неочищенной, содержащей сѣрную кислоту трехокиси хрома. „Химически чистая“ трехокись хрома не рекомендуется, такъ какъ она часто загрязнена органическими веществами.

2. Растворъ сѣрнокислой мѣди, полученный раствореніемъ 200 гр. чистой соли въ 1 литрѣ.

#### Производство сожженія.

Удаливъ пришлифованную стеклянную палочку a, вливаютъ черезъ боковую воронку въ колбу для разложения А 25 г. см. раствора хромовой кислоты, 150 г. см. раствора сѣрнокислой мѣди

и 200 к. см. концентрированной серной кислоты, смѣшиваютъ и кипятятъ 10 минутъ. Затѣмъ удаляютъ пламя и пропускаютъ въ теченіе 10 минутъ черезъ аппаратъ умеренно быструю струю (около 6 пузырьковъ въ секунду) освобожденнаго отъ угольной кислоты воздуха. Послѣ этого соединяютъ трубку В, маленькую, нагрѣтую до каленія трубку С съ окисью мѣди, а также U-образныя трубки 1) съ колбой для разложенія и снова пропускаютъ 5 минутъ воздухъ, удаляютъ двѣ натронно-известковыя трубки d и e, дышатъ на нихъ, тщательно вытираютъ ихъ оленьей кожей и оставляютъ на 15—20 минутъ въ вѣсахъ, послѣ чего, быстро открывъ въ нихъ и снова закрывъ краны, ихъ взвѣшиваютъ.

Путемъ только что описаннаго выкипячиванія раствора стораютъ могущіе находиться въ растворѣ слѣды органическаго вещества и образовавшаяся двуокись углерода удаляется.

Взвѣсивъ натронно-известковыя трубки, ихъ вводятъ въ аппаратъ, открываютъ колбу для разложенія и опускаютъ въ нее отвѣшенное вещество (смотря по содержанію углерода—0.5—5 гр.)<sup>2)</sup> которое находится въ небольшомъ ведеркѣ, шириною около 1 см и длиною около 3 см., изъ тонкаго стекла (для этого лучше всего воспользоваться частью тонкостѣнной пробирки). Колбу для этого наклоняютъ и ведро опускаютъ по стѣнкѣ ея въ теплую жидкость. Быстро закрывъ колбу, нагрѣваютъ такъ, чтобы содержимое ея начало кипѣть черезъ 15—20 минутъ и оставляютъ кипѣть 1—2 часа. Во время кипѣнія просасываютъ черезъ аппаратъ медленную струю воздуха. Затѣмъ, погасивъ пламя, пропускаютъ черезъ аппаратъ еще около 2 литровъ воздуха.

Натронно-известковыя трубки взвѣшиваютъ, какъ выше описано.

Такъ какъ при употребленіи серноокислой мѣди теряется только около 2% общаго содержанія углерода, улетучивающихся въ видѣ углеводородовъ, то для техническихъ цѣлей можно, по Corleis'у, прекрасно обойтись безъ трубки съ окисью мѣди, увеличивъ зато найденный результатъ на 2%.

### Сожженіе углерода мокрымъ путемъ и газометрическое опредѣленіе двуокиси углерода.

Эта операція лучше всего производится по методу *Lunge* и *Marchlewski'аго*.

Употребляемый для этого аппаратъ изображенъ на рис. 53 стр. 278, и отличается только тѣмъ, что колба для разложенія больше и снабжена холодильникомъ. Кромѣ того, въ шейку колбы вплавлена воронкообразная трубка, которая направлена внутрь вдоль стѣнки колбы и заканчивается надъ дномъ ея тонкимъ концомъ. Верхній конецъ холодильника соединенъ съ измѣритель-

<sup>1)</sup> Въ качествѣ матеріала для сушенія Corleis употребляетъ не хлористый кальцій, а пятнокись фосфора. Я, при употребленіи хорошаго хлористаго кальція, получаю безупречные результаты.

<sup>2)</sup> При чугунѣ слѣдуетъ брать навѣску въ 0.5 гр., при стали - 1—2 гр., при сварочномъ и литомъ желѣзѣ—5 гр.

нымъ сосудомъ посредствомъ притертой капиллярной трубки длиной въ 36 см.

*Реактивы:*

1. насыщенный нейтральный растворъ сѣрнокислой мѣди;
2. растворъ хромовой кислоты (100 гр.  $\text{CrO}_3$  въ 100 к. см. воды);
3. сѣрная кислота, уд. вѣса 1·65, насыщенная хромовой кислотой;
4. сѣрная кислота, уд. вѣса 1·71, насыщенная хромовой кислотой;
5. сѣрная кислота, уд. вѣса 1·10, чистая;
6. перекись водорода, продажная.

*Производство опыта.*

Величина навѣски желѣза зависитъ отъ содержанія углерода въ немъ и она опредѣляется по слѣдующей таблицѣ:

С <sup>о</sup> /о	Навѣска гр.	Растворъ мѣдной соли, к. см.	Растворъ хромо- вой кислоты, к. см.	Кислота, уд. в. 1·65, к. см.	Кислота, уд. в. 1·71, к. см.	Кислота, уд. в. 1·10, к. см.	$\text{H}_2\text{O}_2$ , к. см.
больше 1·5	0·4—0·5	5	5	135	—	30	1
0·8 — 1·5	1	10	10	130	—	25	2
0·5 — 0·7	2	20	20	130	—	6	2
0·25— 0·5	3	50	45	—	75	5	
меньше 0·25	5	50	50	—	70	5	2

Отвѣшенное вещество съ указаннымъ количествомъ раствора мѣди вносятъ при обыкновенной температурѣ въ колбу и оставляютъ стоять 1 часъ, если вещество—ковкое желѣзо, и не менѣе 6 часовъ, если оно чугуны. Затѣмъ соединяютъ колбу съ совершенно наполненнымъ ртутью измѣрительнымъ сосудомъ и, выкачавъ находящейся въ А воздухъ, какъ указано на страницѣ 279, низко опускаютъ трубку В и впускаютъ черезъ воронкообразную трубку предписанное количество раствора хромовой кислоты, затѣмъ крѣпкую сѣрную кислоту, (уд. вѣсъ 1·65 или 1·71) и, наконецъ, разбавленную кислоту, послѣ чего закрываютъ кранъ воронки. Сообщение между колбой для разложенія и измѣрительнымъ сосудомъ не прерывается. Теперь содержимое колбы осторожно нагреваютъ, низко опустивъ трубку В, причемъ тотчасъ начинается разложеніе. Если реакція становится очень бурной, то удаляютъ пламя и къ нагреванію снова приступаютъ, когда реакція ослабѣваетъ. Наконецъ, нагреваютъ до слабого кипѣнія, продолжая такъ кипятить въ теченіе 1 часа и удаляютъ затѣмъ

пламя. Чтобы удалить изъ жидкости послѣдніе слѣды двуокиси углерода, приливаютъ предписанное количество перекиси водорода, причѣмъ выдѣляющійся кислородъ вытѣсняетъ поглощенный жидкостью углекислый газъ, и приливаютъ черезъ воронкообразную трубку колбы горячей воды до тѣхъ поръ, пока весь газъ не будетъ вытѣсненъ въ измѣрительный сосудъ. Кранъ в измѣрительнаго сосуда закрываютъ и, приведя объемъ газа къ 0° и 760 мм. (см. стр. 276), отсчитываютъ, послѣ чего газъ переводятъ въ трубку Orsat и измѣряютъ непоглощенный остатокъ газа, и приведеніи его къ 0° и 760 мм. Разность между обоими отсчетываніями даетъ количество двуокиси углерода, измѣренное при 0° и 760 мм., каковое количество, умноженное на 0.000539, даетъ искомое количество углерода.

Всегда послѣ этого рѣшающаго опыта слѣдуетъ еще произвести параллельный опытъ съ тѣми же количествами реактивовъ, чтобы опредѣлить тѣ небольшія количества двуокиси углерода, которыя могли образоваться отъ сгорания могущихъ присутствовать въ реактивахъ органическихъ веществъ. Найденное количество вычитаютъ изъ результата, полученнаго при предыдущемъ опытѣ.

### Методъ Hempel'я. <sup>1)</sup>

*Hempel* выступилъ противъ метода *Lunge* и *Marchlewsk'ago*, находя, что при раствореніи желѣза въ смѣси хромовой и сѣрной кислоты углеводороды могутъ легко улетучиться, не сгорѣвъ. Онъ нашелъ, что при раствореніи желѣза въ смѣси хромовой и сѣрной кислоты подъ уменьшеннымъ давленіемъ, въ присутствіи ртути, весь углеродъ окисляется количественно въ двуокись углерода. Рис. 57 представляетъ аппаратъ *Hempel'я*.

#### Реактивы:

1. *Растворъ хромовой кислоты.* 100 гр. хромовой кислоты растворяютъ въ 300 к. см. воды и прибавляютъ 30 гр. сѣрной кислоты уд. вѣса 1.704. Приготовленный такимъ путемъ растворъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 1.2.

2. *Сѣрная кислота.* Смѣшиваютъ 1000 к. см. наиболѣе концентр. сѣрной кислоты съ 500 к. см. воды и 10 гр. хромовой кислоты и нагреваютъ въ теченіе 1 часа въ помѣстительной колбѣ на песчанной банѣ до кипѣнія, чтобы вполне разрушить случайно присутствующую пыль и т. п. По удаленіи пламени пропускаютъ въ теченіе 5 минутъ струю воздуха для удаленія могущей образоваться двуокиси углерода, и разбавляютъ до охлажденіи водой, пока растворъ не достигнетъ удѣльнаго вѣса въ 1.704.

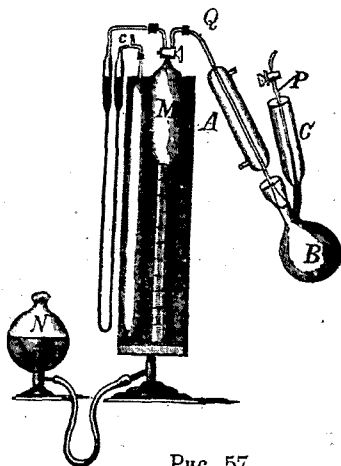


Рис. 57.

<sup>1)</sup> Verhandlg. d. Vereines z. Beförd. d. Gewerbefleisses 1893.

### Производство определѣнія.

Въ колобу для разложения В<sup>1</sup> вносятъ около 0.5 гр. стали или желѣза, прибавляютъ изъ маленькой пипетки около 2.5 гр. ртути и оббработъ аппаратъ такъ, какъ указано на рисункѣ. Поднявъ шаръ N, наподняютъ измѣрительную трубку M<sup>1</sup> ртутью, закрываютъ крайъ B затвѣмъ соединяющаго третертую боковую трубку B, снабженную краномъ C съ водяной троппой и, выкачиваютъ, по возможности, воздухъ изъ колобы для разложения. Въ колобообразное пространство шейки колобы, въ которомъ находится цилиндрической ходильная трубка, вливаютъ немного воды, чтобы достигнуть надлежаго затвора. A въ боковую воронку O вливаютъ 50 к. см. раствора хромовой кислоты. Теперь закрываютъ край боковой трубки p и осторожнымъ выдвиганьемъ послѣдней, заставляютъ кислоту потекать въ колобу, которую тотчасъ нагреваютъ на небольшомъ пламени до кипѣния. Черезъ 7/8 часа вливаютъ черезъ боковую воронку 120 к. см. свѣрной кислоты и, открывъ лишь теперь крайъ измѣрительной трубки M, продолжаютъ кипятить еще 1/2 часа. (Въ началѣ выделяется только двуокисъ углерода, но, по мѣрѣ повышенія температуры, происходитъ къ концу энергичное выдѣленіе кислорода). Удаливъ теперь пламя, вытѣсняютъ весь газъ изъ колобы для разложения въ измѣрительную трубку, для чего, вливъ воду въ боковую воронку C, выдвигаютъ измѣрительную трубку p. Вытѣснивъ весь газъ, до конца, закрываютъ крайъ измѣрительной трубки. Измѣривъ общій объемъ газа, послѣдній переводятъ для количественнаго двуокиса углерода въ кали-аппаратъ Hempel'a<sup>1)</sup> и измѣряютъ остатокъ газа. Разность даетъ двуокисъ углерода, откуда путемъ вычисления познаютъ количество углерода.

Подробности объ измѣрении газа въ этомъ аппаратѣ описаны въ III части при газовомъ анализѣ.

Другіе методы газометрическаго определѣнія углерода въ желѣзѣ и стали принадлежатъ J. W. Döbner'у<sup>2)</sup>, Otto Ketterson'у, и August'у Smith'у<sup>3)</sup>.

Но только что описаннымъ методамъ углеродъ можетъ быть определѣнъ во всѣхъ сортахъ желѣза, разлагающагося смѣсью хромовой и свѣрной кислотъ, но не можетъ быть определѣнъ въ кремнистомъ желѣзѣ, феррохромѣ и вольфрамовой стали, содержащихъ много кремнія, хрома и вольфрама.

Для определѣнія углерода въ этихъ сортахъ желѣза пользуются исключительно нижеслѣдующимъ способомъ Wöhler'a.

### Хлорный методъ Wöhler'a.

*Принципъ метода.* Пробу желѣза разлагаютъ въ струѣ чистаго хлорнаго газа, причѣмъ желѣзо, кремній, фосфоръ, сера и

<sup>1)</sup> Ср. главу «Газовый анализъ»

(Водок.)<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. (29) (1880) стр. 198

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 32 (1883) стр. 385

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 8 (1869), стр. 401. Срав. A. Leichner, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 6 Aufl.

другія составныя части улетучиваются, а углеродъ остается вмѣстѣ съ незначительными количествами нелетучихъ хлоридовъ. Этотъ остатокъ собираютъ на асбестовый фильтръ, хлориды удаляютъ промываніемъ водою, углеродъ сжигаютъ смѣсью хромовой и сѣрной кислотъ и взвѣшиваютъ образовавшуюся двуокись углерода.

Главное условіе для успѣшнаго опредѣленія это—чистота хлора. Онъ не долженъ содержать кислорода, водорода и двуокиси углерода, потому что часть углерода можетъ вслѣдствіе этого окислиться въ окись углерода, въ результатѣ чего получатся замѣтныя потери.

*Производство опредѣленія.* Разложеніе кремнистаго желѣза и т. п. производится въ слѣдующемъ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 58.

В—колба для выдѣленія хлора, емкостью приблизительно въ 1 литръ. Для выдѣленія хлора въ колбу всыпаютъ около 200 гр. піролизита и вливаютъ 500 к. см. концентрированной соляной кислоты. Подогрѣваютъ на очень маленькомъ пламени и скоро получаютъ правильную струю хлора. Если выдѣленіе хлора уменьшается, то это служитъ признакомъ недостатка соляной кислоты; поэтому медленно впускаютъ соляную кислоту <sup>1)</sup> изъ *Bulk'*овской капельной воронки.<sup>2)</sup> Для регулированія струи хлора колба снабжена крановой трубкой h, загнутой подъ прямымъ угломъ, одинъ конецъ которой погруженъ въ цилиндръ (А) съ растворомъ ѣдка-

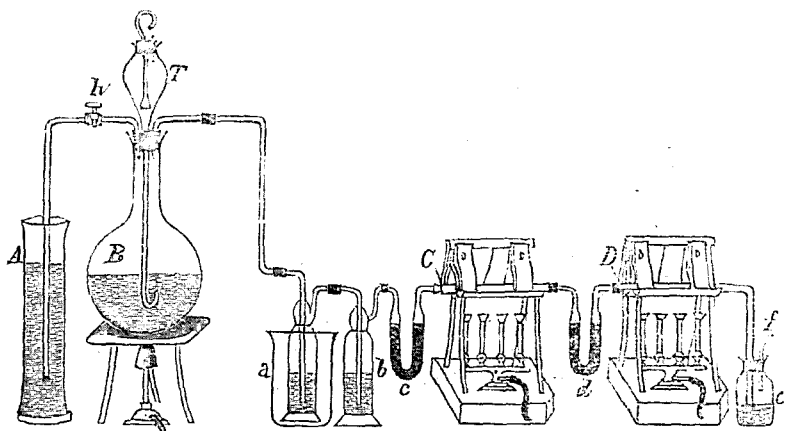


Рис. 58.

го натра. Если струя хлора слишкомъ быстра, то ее умѣряютъ надлежащимъ открываніемъ крана, причѣмъ избытокъ хлора абсорбируется ѣдкимъ натромъ.<sup>3)</sup> Для очистки хлора его пропускаютъ сначала черезъ a, b, c и d, a содержитъ воду, b—концентрирован-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. anal. Ch. 16 (1892), стр. 467.

<sup>2)</sup> Приливаніе кислоты регулируютъ выдвиганіемъ вверхъ пришлифованной стеклянной палочки S или, при неимѣніи таковой, стеклянной палочки, на конецъ которой, вытянутой конической, надѣтъ каучукъ.

<sup>3)</sup> Classen, Handb. d. quant. chem. Anal. 5 Aufl. (1900), стр. 220.



ную сѣрную кислоту, с—U-образная трубка, содержащая стеклянные бусы (или куски пемзы), смоченныя сѣрной кислотой. С—трубка изъ тугоплавкаго стекла, длинной въ 40 см., шириной въ 1 см., въ которой находится слой въ 15 см., предварительно прокаленного и затѣмъ охлажденнаго въ эксикаторѣ деревяннаго угля въ кускахъ, которые лежатъ между двумя прокаленными непротными азбестовыми пробками. Трубка С нагрѣвается до темнокраснаго каленія въ маленькой печи для сожженія. Если бы газъ содержалъ небольшія количества кислорода (воздуха) или двуокиси углерода, то послѣднiе разложились бы при прохожденiи черезъ эту трубку: кислородъ сгорѣлъ бы въ  $\text{CO}_2$ , которая затѣмъ возстановилась бы въ  $\text{CO}$ ; окись же углерода не оказываетъ никакого влiянiя на уголь, содержащiйся въ желѣзѣ.

Хлоръ, оставивъ трубку С, проходитъ черезъ трубку d со смоченными концентрированной кислотой стеклянными бусами, назначенiе которой—задерживать водяной паръ (могущiй выдѣлиться изъ угля). Отсюда хлоръ поступаетъ въ трубку для разложенiя D. Послѣдняя имѣетъ въ длину 40 см., въ ширину около  $1\frac{1}{2}$  см., она загнута подъ прямымъ угломъ и входитъ въ бутылку е съ конц. сѣрной кислотой. Сѣрная кислота препятствуетъ воздуху попадать въ трубку для разложенiя. Изъ е избытокъ хлора уходитъ черезъ трубку f въ тягу.

Отвѣшенная, растертая, по возможности, въ тонкiй порошокъ проба (0.5 гр. феррохрома и 1 гр. кремнистаго желѣза) насыпается возможно тонкимъ слоемъ <sup>1)</sup> въ фарфоровую предварительно прокаленную лодочку; вставивъ послѣднюю въ трубку, начинаютъ пропускать хлоръ, какъ выше описано. Достаточно приблизительно 20 минутъ пропускать хлоръ, чтобы считать воздухъ вытѣсненнымъ изъ всего аппарата. Послѣ этого приступаютъ къ нагрѣванiю, причемъ трубку нагрѣваютъ постепенно *справа на льво*. Образование и улетучиванiе хлорнаго желѣза начинается при довольно низкой температурѣ.

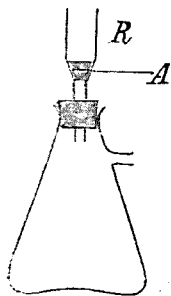


Рис. 59.

Какъ только прекратится выдѣленiе бурныхъ паровъ изъ пробы, постепенно повышаютъ жаръ до начала краснаго каленiя, чтобы по возможности удалить и остальные хлориды, затѣмъ даютъ охладиться въ струѣ хлора. Вынувъ послѣ этого лодочку изъ трубки, смываютъ, если только имѣютъ дѣло съ *кремнистымъ желѣзомъ*, содержаемое ея холодной водой въ стаканъ, фильтруютъ черезъ азбестовый фильтр <sup>2)</sup>, промываютъ до исчезновенiя въ фильтратѣ реакцiи на хлоръ и сжигаютъ уголь посредствомъ смѣси хромовой и сѣрной кислотъ слѣдующимъ образомъ: въ колбу А,

<sup>1)</sup> Это особенно важно при анализѣ хромоваго желѣза, потому что хромъ превращается въ нелѣгучiй хлоридъ, препятствующiй дальнѣйшему дѣйствию хлора на вещество.

<sup>2)</sup> Азбестовый фильтръ готовится слѣдующимъ образомъ. Въ оттянутую стеклянную трубку R, рис. 59, стр. 292 длиной въ 5 см., шириной около 1 см. кладутъ немного стеклянной ваты А, на которую подъ очень малымъ давленiемъ льютъ воду съ суспендированными въ ней волокнами азбеста до тѣхъ поръ пока жидкость не начнетъ проходить черезъ фильтръ совершенно прозрачной.

рис 56, стр. 286 вливаютъ 5 к. см. насыщеннаго воднаго раствора трехокиси хрома и 60 к. см. сѣрной кислоты уд. вѣса 1.71, также насыщенной трехокисью хрома, и нагрѣваютъ въ теченіе 10 минутъ до кипѣнія, пропуская одновременно черезъ приборъ струю лишеннаго двуокиси углерода воздуха. Затѣмъ удаляютъ пламя, даютъ нѣсколько охладиться, посредствомъ стеклянной палочки проталкиваютъ въ колбу изъ фильтровальной трубки R, рис. 59, стр. 292, азбестовый фильтръ, вытираютъ стѣнки фильтровальной трубки нѣсколькими азбестовыми волокнами, бросаютъ послѣднія также въ колбу, и далѣе поступаютъ точно такъ, какъ указано на стр. 286.

При анализѣ *феррохрома*, при разложеніи послѣдняго въ струѣ хлора, въ лодочкѣ всегда остается нерастворимый хлорный хромъ, который не можетъ быть удаленъ промываніемъ. Поэтому въ такихъ случаяхъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Послѣ разложенія вещества хлоромъ лодочку нагрѣваютъ въ струѣ водорода, отчего хлорный хромъ восстанавливается въ растворимый хлористый хромъ. Обработавъ затѣмъ водой, какъ выше указано, отфильтровываютъ углеродъ черезъ азбестъ и сжигаютъ въ смѣси хромовой и сѣрной кислотъ.

### Опредѣленіе графита.

2 гр. чугуна обрабатываютъ въ стаканѣ, емкостью въ 300 к. см., 50-ю к. см. азотной кислоты, уд. вѣса 1.2 и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ до слабаго кипѣнія, пока не прекратится дальнѣйшее выдѣленіе газа. Этой операціей достигается раствореніе большей части карбиднаго угля, графитъ же наряду съ кремневой кислотой и углеводородами остается нераствореннымъ. Отфильтровываютъ черезъ прокаленный азбестъ и промываютъ сначала горячей водой, содержащей 5% азотной кислоты уд. вѣса 1.2, до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ реакція на желѣзо съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ, затѣмъ промываютъ два раза горячей водой и, наконецъ, чтобы удалить углеводороды, горячимъ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго кали (уд. вѣса 1.1) до полученія совершенно прозрачнаго филтраты. Чтобы удалить ѣдкое кали, содержащее всегда карбонатъ, промываютъ дважды горячей водой, затѣмъ три раза горячей разбавленной соляной кислотой и, наконецъ, — горячей водой до полного исчезновенія реакціи на хлоръ.

Выполнивъ все это, азбестовый фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ вносятъ въ колбу Corleis'a, вытираютъ стѣнки фильтровальной трубки нѣсколькими волокнами прокаленного азбеста, которые также бросаютъ въ колбу, сжигаютъ графитъ хромовой кислотой по стр. 284 и взвѣшиваютъ образовавшуюся двуокись углерода.

### Опредѣленіе углерода и водорода въ органическихъ веществахъ по Liebig'у.

(Элементарный анализъ).

*Принципъ.* Органическое вещество сжигаютъ въ струѣ воздуха или кислорода и продукты горѣнія пропуская черезъ на-

каленную окись мѣди, причѣмъ углеродъ количественно сгораетъ въ двуокись углерода, а водородъ въ воду. Последнюю собираютъ во взвѣшенную хлоркальціевую трубку, а первую—во взвѣшенный приборъ, содержащій растворъ ѣдкаго кали или натронную известь.

Анализъ путемъ сожженія можетъ быть произведенъ:

- a) въ открытой трубкѣ,
- b) въ закрытой трубкѣ.

### а) Сожженіе въ открытой трубкѣ.

Въ настоящее время большую часть сожженій производятъ въ открытой трубкѣ.

Для сожженія необходимо имѣть:

1. Стекланную трубку изъ тугоплавкаго стекла, открытую съ обѣихъ концовъ, діаметромъ въ 12—15 мм. Она должна быть на 10 см. длиннѣе печи для сожженія;

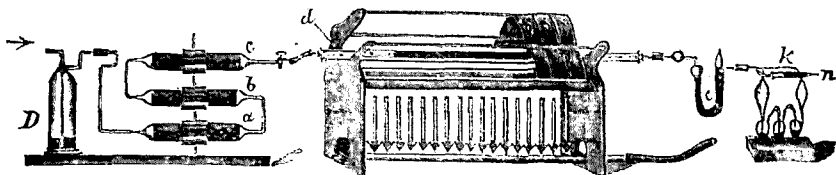


Рис. 60.

2. 350 гр. крупной и 50 гр. мелкой окиси мѣди;
3. сушильный аппаратъ (рис. 60, слѣва);
4. хлоркальціевая трубка (рис. 62);

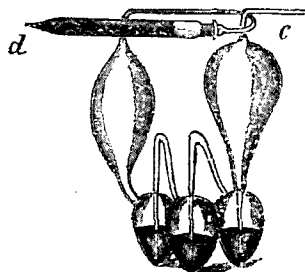


Рис. 61.

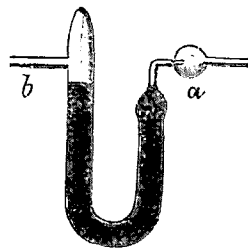


Рис. 62.

5. Гейслеровскій кали-аппаратъ (рис. 61) или двѣ натронно-известковыхъ трубки (срав. стр. 271);
6. винтовой зажимъ;
7. сухую каучуковую трубку;
8. двѣ азбестовыхъ пластинки для защиты каучуковыхъ пробокъ, вставленныхъ въ оба конца трубки для сожженія.

Соожженіе органическихъ веществъ въ абсорбирующій газъ, (кислорода, азота, хлора, брома, йода, серы, фосфора, углерода).

1. Приготовленіе въ соожженіи (рис. 62)

1. Хлориды кальция, (рис. 62), наполняютъ съ двѣи ея стороны, какъ описано на стр. 268, закрываютъ стеклянной ватой и зашпакуютъ (см. рисунокъ). Практичнѣе употребляютъ трубки съ притертыми пробками. Хлористый кальцій насыщаютъ затѣмъ двуокисью углерода, какъ указано на стр. 272, въ подтоточномъ примѣчаніи.

Наполненную такимъ образомъ трубку, вытираютъ онейшей кожей или чистой подотняной тряпкой, закрываютъ оба конца короткими каучуковыми трубками, вставивъ въ послѣднія оплавленные стеклянные палочки, оставляютъ въ вѣсовомъ шкафу стоять  $\frac{1}{4}$  часа и взвѣшиваютъ (удаливъ предварительно каучуковые трубки).



Рис. 63.

2. Гейслеровскій кали-аппаратъ <sup>1)</sup> (рис. 61), наполняютъ слѣдующимъ образомъ растворомъ фдкаго кали (2 части твердаго KOH въ 3 частяхъ воды): Небольшую натронно-известковую трубку *d* замѣняютъ каучуковой трубкой, погружаютъ *c* въ находящейся въ фарфоровой чашкѣ растворъ фдкаго кали и всасываютъ черезъ каучукъ фдкую щелочь въ шарикъ до тѣхъ поръ, пока послѣдніе не наполнятся приблизительно до  $\frac{2}{3}$  ихъ объема. Затѣмъ вытираютъ снаружи и внутри конецъ трубки *c* фильтровальной бумагой, надѣваютъ на аппаратъ натронно-известковую трубку *d*, правая половина которой наполнена натронной известью, а лѣвая — хлористымъ кальціемъ, и закрываютъ каучуками съ оплавленными стеклянными палочками. Вытеревъ аппаратъ снаружи онейшей кожей, относятъ его въ вѣсовую комнату, гдѣ и оставляютъ стоять, по меньшей мѣрѣ,  $\frac{1}{4}$  часа до взвѣшивания. (Передъ взвѣшиваніемъ снимаютъ каучуковые трубки).

3. Сущинный аппаратъ (рис. 60, слѣва), назначеніе котораго освободить употребляемый для соожженія воздухъ (и кислородъ) отъ двуокиси углерода и паровъ воды, состоитъ изъ промывной стеклянки *D*, наполненной концентрированнымъ растворомъ фдкаго кали, натронно-известковой трубки *a* и двухъ хлоркальцевыхъ трубокъ *b* и *c*.

4. Трубку для соожженія оплавляютъ съ обоихъ концовъ на паяльникѣ, по охлажденіи промываютъ водой, сушатъ и слѣдующимъ образомъ наполняютъ: сначала на разстояніи 5—6 см. отъ праваго конца трубки вставляютъ короткую спираль изъ мѣдной проволоки *k* (рис. 63). Эта спираль служитъ въ качествѣ пробки

<sup>1)</sup> Кромѣ Гейслеровскаго кали-аппарата, существуютъ еще многіе другіе. Изъ нихъ наиболѣе употребительные аппараты *Bender'a* и *Hobein'a*.

и поэтому она должна плотно входить въ трубку. Затѣмъ насыпаютъ крупной окиси мѣди (К) слоемъ въ 45 см. и закрываютъ другой плотно сидящей пробкой изъ мѣдной сѣтки к. Наконецъ, вставляютъ спираль изъ мѣдной сѣтки d, длиной въ 10 см., такъ, чтобы вправо отъ нея было пустое пространство s въ 10 см. длины, а влѣво—въ 5 см. Эта спираль должна выполнять просвѣтъ трубки, но не плотно въ ней сидѣть. Наполненную такимъ образомъ трубку кладутъ на печь такъ, чтобы трубка съ каждой стороны печи выдвигалась на 5 см. (см. рис. 60). Лѣвый конецъ трубки закрываютъ хорошо пригнанной каучуковой пробкой съ однимъ отверстіемъ, въ которое вставлена чистая, сухая оплавленная съ обохъ концовъ стеклянная трубочка, длиной въ 5 см. Трубочку соединяютъ съ сушильнымъ аппаратомъ посредствомъ короткой сухой каучуковой трубки, снабженной винтовымъ зажимомъ (не изображеннымъ на рисункѣ). Правый конецъ трубки оставляютъ пока открытымъ.

Пропускаютъ медленную струю кислорода <sup>1)</sup> черезъ аппаратъ и зажигаютъ горѣлки печи. Пламя горѣлокъ въ началѣ должно быть очень мало и трубку по всей ея длинѣ нагрѣваютъ равномерно. Постепенно повышаютъ жаръ и посредствомъ кафелей доводятъ окись мѣди до начинающагося темнокраснаго каленія.

Большею частью вода конденсируется въ правомъ открытомъ концѣ трубки; ее удаляютъ, осторожно нагрѣвая мѣсто скопленія воды горячимъ кафелемъ. Когда вся вода удалена и кислородъ можетъ быть обнаруженъ на правомъ концѣ трубки (тлѣющая лучина зажигается), то черезъ трубку пропускаютъ воздухъ до тѣхъ поръ, пока будетъ вытѣсненъ весь кислородъ, а затѣмъ закрываютъ правый конецъ трубки каучуковой пробкой съ однимъ отверстіемъ, въ которое вставляютъ прямую открытую хлоркальціевую трубку. Одновременно гасятъ огни надъ лѣвой половиной трубки и прекращаютъ токъ кислорода. Горѣлки подъ правой половиной трубки продолжаютъ горѣть.

Въ то время, какъ лѣвая половина трубки охлаждается, взвѣшиваютъ хлоркальціевую трубку и кали-аппаратъ, причемъ снимаютъ каучуки со стеклянными палочками, и снова надѣваютъ послѣ взвѣшиванія. Въ небольшой фарфоровой или платиновой лодочкѣ отвѣшиваютъ 0.15—0.2 гр. вещества.

Если вещество представляетъ трудно-летучее масло, то его отвѣшиваютъ въ небольшой, съ одной стороны запаянной, стеклянной трубкѣ; если оно легко-летуче, то, выдувъ снабженный капилляромъ небольшой шарикъ, взвѣшиваютъ его и нагрѣваютъ, погрузивъ капилляръ въ анализируемую жидкость, которая при охлажденія шарика подымается въ послѣдній. Затѣмъ шарикъ по-

<sup>1)</sup> Употребляемый для этого анализа кислородъ не долженъ содержать водорода. Кислородъ, приготовляемый электролитическимъ путемъ и выпускаемый въ продажу въ бомбахъ, содержитъ, однако, почти всегда водородъ. Въ могомъ распоряженіи былъ такой кислородъ, содержащій до 5% водорода. Кислородъ, приготовляемый въ Берлинѣ фирмой *Elkan* или фирмой *Linde* въ Мюнхенѣ, никогда не содержитъ водорода. Никогда не слѣдуетъ пропускать кислородъ въ аппаратъ непосредственно изъ бомбы; сначала имъ наполняютъ газометръ и отсюда уже пропускаютъ въ аппаратъ.

ворачивають такъ, чтобы капилляръ принялъ горизонтальное положеніе, осторожно нагрѣваютъ, чтобы удалить находящуюся въ капиллярѣ жидкость, запаиваютъ и взвѣшиваютъ. При этомъ нужно слѣдить за тѣмъ, чтобы жидкость не попала въ капилляръ. Теперь приступаютъ тотчасъ къ сожженію. Удаливъ пробку изъ лѣваго охлажденнаго конца трубки для сожженія, вынимаютъ длинную мѣдную проволочную спираль посредствомъ изогнутой въ видѣ крючка проволоки, вдвигаютъ лодочку съ веществомъ и затѣмъ спираль. Соединивъ снова трубку съ сушильнымъ аппаратомъ, вводятъ взвѣшенные хлоркальціевую трубку и кали-аппаратъ, какъ это изображено на рис. 60. При жидкостяхъ стеклянную трубочку, въ которой онѣ находятся, такъ кладутъ въ лодочку, чтобы отверстіе было обращено вправо. Если жидкость находится въ запаянномъ шарикѣ, то, держа за капилляръ (но не за самый шарикъ), отрѣзаютъ напильникомъ кончикъ, кладутъ въ лодочку отверстіемъ впередъ и вставляютъ въ трубку, какъ только что было описано. Теперь закрываютъ зажимъ, находящійся между сушильнымъ аппаратомъ и трубкой для сожженія, соединяютъ съ газометромъ, содержащимъ воздухъ, открываютъ совершенно стеклянный кранъ сушильнаго аппарата и только слегка зажимъ такъ, чтобы черезъ жидкость въ кали-аппаратѣ проходило въ секунду не болѣе 2—3 пузырьковъ газа. Лишь теперь зажигаютъ двѣ крайнія горѣлки слѣва, дѣлаютъ пламя очень небольшимъ и постепенно нагрѣваютъ мѣдно-окисную спираль d (рис. 63) до начала краснаго каленія. Послѣ этого приступаютъ къ дальнѣйшему нагрѣванію въ направленіи слѣва на право, слѣдя за тѣмъ, чтобы выдѣленіе газа не превышало четырехъ пузырьковъ въ секунду, что легко можетъ быть достигнуто посредствомъ зажимнаго крана и уменьшенія пламени. Когда, наконецъ, трубка, прикрытая кафелями, нагрѣвается до темно-краснаго каленія и лодочка становится пустой, то сожженіе въ большинствѣ случаевъ нужно считать законченнымъ. Цѣлесообразно, однако, пропускать кислородъ въ то время, когда трубка еще накалена, до тѣхъ поръ, пока онъ не будетъ обнаруженъ (вспыхиваніемъ тлѣющей лучины) при выходѣ изъ хлоркальціевой трубки, прилаженной къ прямой трубкѣ n<sup>1</sup>) (рис. 60). Послѣ этого прикручиваютъ горѣлки и до тѣхъ поръ пропускаютъ черезъ аппаратъ воздухъ, пока не будетъ вытѣсненъ весь кислородъ. Въ передней части трубки для сожженія конденсируется всегда немного воды, которую легко перегоняютъ въ хлоркальціевую трубку, нагрѣвая горячимъ кафелемъ. Затѣмъ разъединяютъ хлоркальціевую трубку и кали-аппаратъ, закрываютъ каучуками, вытираютъ ихъ оленьей кожей или чистымъ полотнянымъ полотенцемъ и оставляютъ стоять 20 минутъ въ комнатѣ для взвѣшиванія.

Снявъ каучуки со стеклянными палочками, взвѣшиваютъ и вычисляютъ изъ найденнаго вѣса воды и двуокиси углерода водородъ и углеродъ.

<sup>1</sup>) Для предосторожности n соединена съ невзвѣшенной хлоркальціевой трубкой, чтобы влага извнѣ не могла попасть въ маленькую трубку. На рисункѣ эта предохранительная трубка не изображена.

Если  $a$  обозначает количество анализированного вещества,  $p$ —вѣсъ найденной воды и  $p'$ —двуокиси углерода, то:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 &= p : x \\ 18 \cdot 016 : 2 \cdot 016 &= p : x \\ x &= \frac{2 \cdot 016}{18 \cdot 016} \cdot p \end{aligned}$$

и въ процентахъ:

$$\frac{100 \cdot 8}{9 \cdot 008} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{H}$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 : \text{C} &= p' : x' \\ 44 : 12 &= p' : x' \\ x' &= \frac{12}{44} \cdot p' = \frac{3}{11} \cdot p' \end{aligned}$$

и въ процентахъ:

$$\frac{300}{11} \cdot \frac{p'}{a} = \% \text{C}$$

### Опредѣленіе углерода и водорода въ азотсодержащихъ органическихъ веществахъ.

При сжиганіи многихъ азотсодержащихъ органическихъ веществъ, особенно нитрозо-и нитросоединеній, образуются окислы азота, которые частью поглощаются водой въ хлоркальціевой трубкѣ, частью же ѣдкимъ кали, отчего получаютъ слишкомъ большія числа, какъ при опредѣленіи водорода, такъ и при опредѣленіи углерода. Но если ввести въ передній (правый) конецъ трубки для сожженія блестящую мѣдную спираль, то окислы азота возстановятся послѣдней въ азотъ и тогда получаютъ вѣрные числа.

Мѣдную спираль, приготовленную путемъ скатыванія въ трубку мѣдной сѣтки, шириной въ 10 см., прокаливаютъ сначала въ пламени большой горѣлки Теклу и опускаютъ еще горячей въ пробирку, содержащую 1—2 к. см. алкоголя (лучше всего метилового), отчего, при сильномъ вскипаніи алкоголя, окись мѣди тотчасъ возстановляется въ металлическую мѣдь. Спираль высушиваютъ, проведя при помощи щипцовъ нѣсколько разъ быстро черезъ пламя горѣлки Теклу, и еще теплой вводятъ въ правый конецъ трубки для сожженія послѣ того, какъ окись мѣди въ послѣдней уже была, какъ выше указано, прокалена.

Приступая къ сожженію, совершенно закручиваютъ винтовой зажимъ между трубкой для сожженія и сушильнымъ аппаратомъ (рис. 60), нагрѣваютъ, послѣ того какъ введено отвѣшенное вещество въ трубку и послѣдняя соединена съ хлоркальціевой трубкой и кали-аппаратомъ, сначала мѣдно-окисную спираль  $d$  и затѣмъ находящуюся впереди мѣдную спираль. Затѣмъ съ нагрѣваніемъ, начиная у  $d$  (рис. 63), медленно передвигаются вправо, пока, наконецъ, вся трубка не будетъ равномерно нагрѣта до темно-краснаго каленія и черезъ кали-аппаратъ уже не будутъ проходить пузырьки газа. Лишь теперь открываютъ винтовой зажимъ и пропускаютъ медленную струю кислорода до тѣхъ поръ, пока онъ не будетъ обнаруженъ у  $n$  (рис. 60, стр. 000) посредствомъ тлѣющей лучины. Послѣ этого медленно прикручиваютъ горѣлки, вытѣсняютъ кислородъ воздухомъ и въ дальнѣйшемъ поступаютъ такъ, какъ при веществахъ, не содержащихъ азота.

Для анализа трудно сжигаемыхъ веществъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: сначала выполняютъ лѣвый конецъ трубки

для сожженія (рис. 63) посредствомъ воронки Т (рис. 64) мелкозернистой (не порошкообразной) окисью мѣди и прокалываютъ ее въ струѣ кислорода; затѣмъ вытѣняютъ кислородъ воздухомъ и даютъ трубкѣ настолько охладиться, чтобы къ ней можно было прикоснуться рукой. Теперь переносятъ мелкозернистую окись мѣди въ маленькую колбу F (рис. 65а), которую закрываютъ хлоркальціевою трубкой, вставленной въ пробку, покрытую станіолемъ. Въ этой колбѣ даютъ окиси мѣди совершенно охладиться. Не теряя времени, отвѣшиваютъ вещество въ маленькой капильной трубкѣ и всыпаютъ его въ трубку для смѣшиванія М (рис. 65), снабженную стеклянной пробкой, и снова взвѣшиваютъ капильную трубку. Затѣмъ вставляютъ трубку для смѣшиванія въ коническую шейку колбы F и набираютъ въ нее  $\frac{1}{6}$  —  $\frac{1}{5}$  имѣющейся въ колбѣ окиси мѣди. Закрывъ М стеклянной пробкой, сильно взбал-

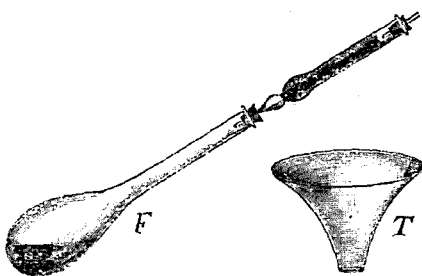


Рис. 65а.

Рис. 64.

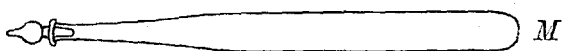


Рис. 65 б.

тываютъ. Такимъ путемъ вещество перемѣшивается съ окисью мѣди. Эту смѣсь всыпаютъ въ лѣвый конецъ трубки для сожженія, трубку М нѣсколько разъ „споласкиваютъ“ мелкозернистой окисью мѣди, которую также всыпаютъ въ трубку для сожженія, послѣ чего приступаютъ къ сожженію, производя его точно такъ, какъ выше указано.

Кромѣ только что описаннаго метода сожженія углеродистыхъ соединенийъ въ открытой трубкѣ, укажу еще на методъ *M. Dennstedt*<sup>1)</sup>

### Сожженіе органическихъ веществъ, содержащихъ галоиды.

Поступаютъ точно такъ, какъ при веществахъ, содержащихъ азотъ, только употребляютъ, вмѣсто мѣдной спирали, серебряную, чтобы удержать слѣды освобождающагося галоида. Серебряная спираль не должна быть нагрѣта до краснаго каленія, но только приблизительно до 180—200°C. При неимѣннн серебряной спирали можно воспользоваться длинной мѣдной, одинъ конецъ которой переходитъ за печь.

### Сожженіе органическихъ веществъ, содержащихъ сѣру.

Вещества, содержащія сѣру, не могутъ быть сжигаемы съ окисью мѣди, потому что образующаяся при этомъ двуокись сѣры улетучивается и поглощается частью водой въ хлоркальціевою

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 40 (1903), S. 611.



трубокѣ, частью ѣдимъ кали, отчего получаютъ совершенно непригодные результаты. Въмѣсто длиннаго слоя крупно-зернистой окиси мѣди, употребляютъ въ этомъ случаѣ зерненный хромовокислый свинецъ. Послѣдній окисляетъ двуокись сѣры въ трехокись, которая удерживается въ видѣ трудно летучаго сѣрноокислаго свинца. Сожженіе съ хромовокислымъ свинцомъ должно производиться при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ съ окисью мѣди, такъ какъ хромовокислый свинецъ легко плавится и приплавляется къ стеклу, которое отъ этого лопається.

### Сожженіе органическихъ веществъ, содержащихъ металлъ.

Если вещество содержитъ *щелочные, щелочно-земельные металлы* или *кадмій*, то часть углерода. остается въ трубкѣ въ видѣ карбоната. Въ такихъ случаяхъ вещество смѣшиваютъ въ лодочкѣ со смѣсью изъ 10 частей хромовокислаго свинца и 1 части хромовокислаго калия и въ дальнѣйшемъ поступаютъ, какъ при сожженіи веществъ, содержащихъ сѣру.

### Опредѣленіе азота въ органическихъ соединеніяхъ по Dumas.

Это опредѣленіе должно было бы разсматриваться въ III-ей части, при методахъ газоваго анализа; однако, мы поговоримъ о немъ теперь же, потому что оно относится къ анализу путемъ сожженія.

*Принципъ.* Вещество сжигаютъ въ трубкѣ, освобожденной отъ воздуха, съ окисью мѣди и съ помѣщенной въ передней части трубки мѣдной спиралью точно такъ, какъ при опредѣленіи углерода и водорода въ органическихъ веществахъ, содержащихъ азотъ, причемъ выдѣляющійся азотъ собираютъ и измѣряютъ его объемъ.

*Производство опредѣленія.* Подобно углероду и водороду, азотъ также можетъ быть опредѣленъ въ открытой и закрытой трубкахъ. Мы сначала поговоримъ объ опредѣленіи въ закрытой трубкѣ.

#### а) *Опредѣленіе въ закрытой трубкѣ.*

Необходимый для этого аппаратъ изображенъ на рис. 66. стр. 301. Трубка для сожженія, длиной около 75 см., запаянная съ одной стороны, содержитъ слой приблизительно въ 15 см. магнезита въ кусочкахъ, величиной съ горошину (M), затѣмъ слѣдуетъ неплотная прокаленная азбестовая пробка и слой въ 10 см. крупно-зернистой окиси мѣди (S). Послѣ этого слѣдуетъ лодочка съ веществомъ (а), далѣе порошкообразная окись мѣди, которую смѣшиваютъ съ веществомъ посредствомъ проволоки, закрученной спиралью, вслѣдъ за этимъ слой приблизительно въ 40 см. крупно-зернистой окиси мѣди <sup>1)</sup> и, наконецъ, мѣдная спираль <sup>2)</sup>. Наполненную такимъ образомъ трубку кладутъ на печь для сожженія и соединяютъ, какъ это видно на рисункѣ, съ азотомеромъ <sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Окись мѣди предварительно прокалываютъ, какъ указано на стр. 296.

<sup>2)</sup> Мѣдную спираль готовятъ, какъ указано на стр. 298.

<sup>3)</sup> По *H. Schiff*'у В. В. XIII, стр. 885 и *Zeitschrift f. anal. Ch.* 7 (1868), S. 430.

нижняя часть котораго наполнена ртутью, уровень которой нѣсколько выше сбоку припаянной трубки г; поверхъ ртути наливають по *F. W. Henle* <sup>1)</sup> 23%-ный растворъ ѣдкаго кали (300 гр. КоН въ одномъ литрѣ воды).



Рис. 66.

Опытъ начинаютъ (при низко опущенномъ шарѣ, служащемъ для приведенія къ одному уровню и открытомъ азотомерѣ) съ нагрѣванія лѣвой половины магнетитоваго слоя *M*, причемъ выдѣляющаяся при этомъ двуокись углерода вытѣсняетъ изъ трубки воздухъ и собирается въ азотомерѣ. Отъ времени до времени убѣждаются, вполне ли вытѣсненъ воздухъ, для чего азотомеръ наполняютъ ѣдкимъ кали посредствомъ поднятiя вверхъ уравнительнаго шара, закрываютъ край и наблюдаютъ, поглощаются ли вполне поднимающiеся вверхъ пузырьки газа. Убѣдившись въ этомъ, гасятъ горѣлки подъ *M*, начинаютъ нагрѣвать у *R*, постепенно зажигая горѣлки влѣво отъ *R* и накалываютъ до тѣхъ поръ, пока около  $\frac{3}{4}$  слоя крупно-зернистой окиси мѣди не станутъ темно-красными. Послѣ этого начинаютъ нагрѣвать у *S* и, какъ при обыкновенномъ сожженiи (стр. 295), подвигаются съ нагрѣванiемъ впередъ, пока вся трубка, за исключенiемъ слоя магнетита, не станетъ равномерно нагрѣтой до темно-краснаго каленiя и азотъ уже не будетъ больше выдѣляться.

Нагрѣванiе должно такъ производиться, чтобы выдѣленiе азота происходило медленно и равномерно. По окончанiи сожженiя нагрѣваютъ слой магнетита *M*, чтобы выдѣляющаяся при этомъ двуокись углерода могла вытѣснить оставшiйся въ трубкѣ азотъ въ азотомерѣ. Какъ только объемъ въ азотомерѣ станетъ постояннымъ, опытъ нужно считать законченнымъ, и остается тогда только измѣрить объемъ азота.

Для этого отдѣляютъ отъ трубки азотомеръ вмѣстѣ съ каучуковой трубкой, которую зажимаютъ зажимнымъ краномъ и послѣ этого аппаратъ оставляютъ стоять не менѣе 30 минутъ въ какомъ-либо мѣстѣ съ равномерной температурой, затѣмъ, поднявъ грушу такъ, чтобы внутреннiй и внѣшнiй уровни находились точно на равной высотѣ, отсчитываютъ объемъ газа. Одновременно отмѣчаютъ температуру <sup>2)</sup> и барометрическое давленiе.

<sup>1)</sup> *F. W. Henle, Anleitung zur organischen Elementaranalyse.*

<sup>2)</sup> Для измѣренiя температуры употребляютъ чувствительный, точно проверенный термометръ, который вѣшаютъ на азотомеръ.

Вычисленіе анализа производится слѣдующимъ образомъ:

Предположимъ, что  $a$  *гр.* взятаго для анализа вещества данъ  $V$  *к. см.* азота при  $t^{\circ}\text{C}$  и  $B$  *мм.* давленія.

Если бы газъ былъ собранъ надъ водою, то мы имѣли бы:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Здѣсь  $B_0$  обозначаетъ барометрическое давленіе приведенное къ  $0^{\circ}$ , а  $w$ —упругость водяного пара, измѣряемая въ миллиметрахъ ртутнаго столба. Но такъ какъ мы собрали азотъ не надъ водою, а надъ 23%-нымъ растворомъ ѣдкаго кали и упругость паровъ этого щелочнаго раствора не равна таковой же чистой воды, но меньше ея, то слѣдовало бы внести особую поправку. Оказывается, однако, что уменьшеніе упругости паровъ 23%-наго раствора ѣдкаго кали почти равнымъ той поправкѣ, которую мы должны ввести для приведенія отсчитаннаго барометрическаго давленія  $B$  къ  $0^{\circ}$ . Поэтому возможно пользоваться съ достаточной точностью отсчитаннымъ барометрическимъ давленіемъ безъ поправки и упругостью паровъ чистой воды.

Поэтому объемъ азота

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Такъ какъ 1 *к. см.* азота вѣситъ при нормальныхъ условіяхъ 0.001250 *гр.*<sup>1)</sup>, то  $V_0$  *к. см.* азота вѣсятъ:

$$0.0012506 \cdot V_0 \text{ гр.}$$

и въ процентахъ, если  $a$ —взятое для анализа вещество:

$$a : 0.0012506 \cdot V_0 = 100 : x$$

$$x = \frac{0.12506 \cdot V_0}{a}$$

Если въ это уравненіе вставить значеніе для  $V_0$ , то

$$x = \frac{0.12506 \cdot V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t) \cdot a}$$

или  $x = 0.04492 \frac{V(B - w)}{(273 + t) \cdot a} = \%$  азота.

*b) Опредѣленіе азота въ открытой трубкѣ.*

Это опредѣленіе, въ сущности, не отличается отъ такового же въ закрытой трубкѣ, только источникъ для выдѣленія угольной кислоты находится внѣ трубки. Стоитъ представить себѣ часть трубки  $M$ , изображенной на рис. 66, замѣщенной пробиркой съ двухшариковою трубкой, представленными на томъ же рисункѣ, чтобы предъ нами былъ необходимый для такого опредѣленія аппаратъ.

<sup>1)</sup> См. Азотъ при Газовомъ анализѣ.

Въ длинную пробирку вливаютъ двууглекислый натрій, пробирку заворачиваютъ мѣдной сѣткой, чтобы достигнуть лучшаго распредѣленія тепла, и соединяютъ ее посредствомъ двухшариково-вой трубки съ грубой для сжиганія мѣди.

Въ мѣстѣ, обозначенномъ буквой S, находится мѣдноокисная спираль, затѣмъ слѣдуетъ мѣдная подочка, содержащая вещество, смѣшанное съ мелкой окисью мѣди, далѣе — большой слой крупнозернистой окиси мѣди и наконецъ вѣсталя мѣдная спираль. Соединивъ трубку съ азотометромъ, вытѣсняють воздухъ изъ аппарата двуокисью углерода, получающейся путемъ нагреванія двууглекислаго натрія. Большая часть выдѣляющейся при этомъ воды собирается въ двухшариковой трубкѣ. Въ дальнѣйшемъ поступаютъ такъ, какъ при предыдущемъ методѣ.

*Примѣчаніе.* Преимущество этого метода состоитъ въ томъ, что всегда можно употреблять одну и ту же трубку, не наполняя ее всякій разъ снова окисью мѣди.

Очень хорошо могутъ быть произведены опредѣленія азота въ обыкновенной трубкѣ для сжиганія (рис. 60). Ее нагреваютъ точно такъ, какъ указано для трудно сжигаемыхъ веществъ на стр. 298—299, соединяютъ ее затѣмъ съ азотометромъ, вытѣсняють воздухъ посредствомъ  $\text{CO}_2$ , выдѣляемаго въ аппаратѣ Кирра (см. стр. 150) и въ дальнѣйшемъ поступаютъ, какъ выше указано.

**Щавелевая кислота =  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ . Мол. вѣсъ = 90.016.**

*Опредѣляется въ видѣ* окиси кальція ( $\text{CaO}$ ) и двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ).

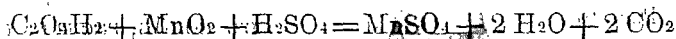
### Опредѣленіе въ видѣ окиси кальція.

Къ нейтральному раствору щавелевокислой щелочи прибавляютъ нѣсколько капель уксусной кислоты, нагреваютъ до кипѣнія и осаждаютъ кипящимъ растворомъ хлористаго кальція. Оставляютъ стоять 12 часовъ, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, сжигаютъ щавелевокислый кальцій мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ, взвѣшиваютъ окись кальція  $p$  и вычисляютъ отсюда количество щавелевой кислоты:

$$\begin{aligned} \text{CaO} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= p : x \\ x &= \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{CaO}} \cdot p \end{aligned}$$

### Опредѣленіе въ видѣ двуокиси углерода.

Этотъ методъ основанъ на томъ, что щавелевая кислота при нагреваніи съ несодержащей карбонатовъ перекисью марганца и разбавленной сѣрной кислотой количественно окисляется въ двуокись углерода:



*Производство опредѣленія.* Отвѣшенную щавелевокислую соль вносятъ съ  $1\frac{1}{2}$ -кратнымъ количествомъ не содержащей карбоната

перекиси марганца въ *Бунзеновскій* аппаратъ для разложенія (рис. 50, стр. 268) или въ аппаратъ *Fresenius-Classen'a* (рис. 51, стр. 271) и далѣе поступаютъ точно такъ, какъ при опредѣленіи двуокиси углерода. Если найдено было *p gr.*  $\text{CO}_2$ , то это количество отвѣчаетъ.

*p. 1.0229 gr.* щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

*Примѣчаніе.* Оба метода даютъ довольно точные результаты. Но значительно удобнѣе вѣсового метода опредѣленія щавелевой кислоты оказывается методъ объемный (срав. II часть, объемный анализъ).

**Борная кислота =  $\text{HBO}_2$ . Мол. вѣсъ = 44.01.**

*Опредѣляется въ видѣ трехокси бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).*

**Опредѣленіе въ видѣ трехокси бора по методу Rosenblatt-Gooch'a.<sup>1)</sup>**

*Принципъ метода.* Борнокислые соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ отдаютъ при перегонкѣ съ несодержащимъ ацетона абсолютнымъ метиловымъ алкоголемъ и уксусной кислотой весь боръ въ видѣ борно-метиловаго эфира, жидкости, кипящей при  $65^\circ \text{C}$ . Если собирать борно-метиловый эфиръ надъ взвѣшеннымъ количествомъ извести въ присутствіи воды, то происходитъ полное его омыленіе:

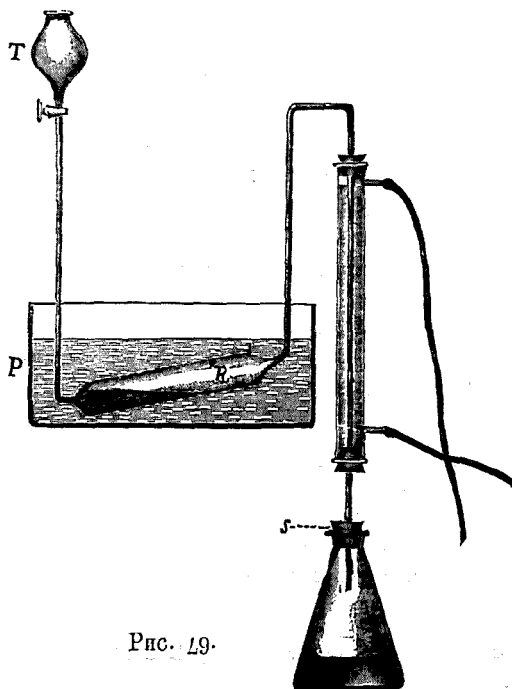
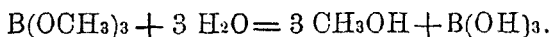


Рис. 19.

Образовавшаяся борная кислота соединяется съ известью въ борнокислый кальцій. Если же теперь выпарить до-суха, прокалить и взвѣсить, то увеличеніе вѣса даетъ количество  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

*Производство опредѣленія.* Сначала прокаливаютъ на паяльномъ пламени около 1 *gr.* самой чистой извести въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ до постояннаго вѣса, отсыпаютъ этой извести, сколько возможно, въ сухую колбу Эрленмейера, служащую преемникомъ (рис. 67) и на время оставляютъ тигель съ небольшимъ остаткомъ извести въ эксикаторѣ.

Известь, находящуюся въ колбѣ, гасятъ, прибавивъ осторожно около 10 к. см.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXVI (1887) стр. 18 и 364.

воды, и соединяют колбу, какъ это видно на рисункѣ, съ дегидриляціоннымъ аппаратомъ<sup>1)</sup>.

Къ водному раствору борно-кислой щелочи, который не долженъ содержать болѣе 0.2 гр.  $B_2O_3$ , прибавляютъ растворъ лакмуса или лакмоида и затѣмъ по каплямъ соляной кислоты до появленія краснаго окрашиванія. Прибавивъ послѣ этого одну каплю разбавленнаго раствора ѣдкаго натра и нѣсколько капель уксусной кислоты, вливаютъ такимъ образомъ приготовленный совсѣмъ слабо-уксуснокислый растворъ<sup>2)</sup> черезъ воронку Т въ пипетообразную реторту R, емкостью въ 200 к. см., смываютъ воронку три раза 2—3 к. см. воды и закрываютъ кранъ. Жидкость перегоняютъ, для чего нагрѣваютъ реторту не выше чѣмъ до 140° въ небольшой параффиновой ваннѣ Р и собираютъ перегоняющуюся жидкость въ приѣмникъ съ известью. Перегнавъ всю жидкость, удаляютъ параффиновую ванну, даютъ ретортѣ немного охладиться, приливаютъ черезъ воронку 10 к. см. абсолютнаго, несодержащаго ацетона метиловаго алкоголя и отгоняютъ. Эту операцію повторяютъ три раза. Послѣ перегонки прибавляютъ 2—3 к. см. воды и нѣсколько капель ледяной уксусной кислоты до тѣхъ поръ, пока содержимое реторты не станетъ явственно краснымъ,<sup>3)</sup> затѣмъ 10 к. см. метиловаго алкоголя, снова отгоняютъ, и повторяютъ затѣмъ перегонку еще два раза, каждый разъ съ 10 к. см. метиловаго алкоголя. Теперь вся борная кислота находится въ приѣмникѣ. Послѣдній сильно взбалтываютъ и оставляютъ стоять, закрывъ пробкой, 1—2 часа, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ омыленіи борно-метиловаго эфира. Выливъ затѣмъ содержимое колбы въ платиновую чашку, емкостью приблизительно въ 200 к. см., выпариваютъ до-суха, по возможности, при низкой температурѣ на водяной банѣ. При этомъ алкоголь никакимъ образомъ не долженъ быть доведенъ до кипѣнія. Чтобы перенести въ чашку небольшія количества извести, приставшія къ стѣнкамъ колбы, впускаютъ въ послѣднюю одну каплю очень разбавленной азотной кислоты и посредствомъ ловкаго наклоненія и вращенія колбы смачиваютъ всю внутреннюю поверхность ея, споласкиваютъ надъ чашкой нѣсколько разъ водой и выпариваютъ до-суха, что теперь можетъ быть уже произведено на кипящей водяной банѣ, такъ какъ весь алкоголь удаленъ. Послѣ этого чашку осторожно нагрѣваютъ до каленія на небольшомъ пламени для разложенія имѣющагося уксуснокислаго кальція,<sup>4)</sup> даютъ охладиться, смачиваютъ небольшимъ количествомъ воды и безъ потерн смываютъ въ тигель, въ которомъ прокаливалась известь

<sup>1)</sup> Для того, чтобы воздухъ могъ выходить изъ колбы, на пробкѣ сдѣланъ боковой желобокъ.

<sup>2)</sup> Безусловно необходимо главное количество щелочи нейтрализовать соляной кислотой и затѣмъ небольшой остатокъ ея—уксусной кислотой. Если бы вся щелочь была нейтрализована уксусной кислотой, то при перегонкѣ съ алкоголемъ въ приѣмникъ совсѣмъ не пошла бы борная кислота или, самое большее, только слѣды ея.

<sup>3)</sup> При многократной перегонкѣ содержимое колбы приобретаетъ слабощелочную реакцію, что узнается по синему окрашиванію лакмуса.

<sup>4)</sup> Образовавшагося отъ прибавленнаго избытка уксусной кислоты.

Къ стѣнкамъ чашки пристають значительныя количества извести и угля, окрашенныхъ въ сѣрый или черный цвѣтъ, которыя растворяютъ въ 1—2 капляхъ очень разбавленной азотной или уксусной кислоты и смываютъ въ тигель. Содержимое тигля выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, затѣмъ, прикрывъ крышкой, прокаливаютъ сначала слабо, потомъ сильно до постоянного вѣса. Увеличеніе въ вѣсѣ даетъ количество  $\text{В}_2\text{О}_3$ .

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ безупречныя результаты, также и въ присутствіи большихъ количествъ другихъ солей. Свободныхъ галогидоводородныхъ и стѣрной кислотъ не должно быть, потому что послѣднія перегоняются и завѣшиваются вмѣстѣ съ борной кислотой. Вмѣсто извести, въ приѣмникѣ можетъ быть очень разбавленный растворъ углекислага аммонія и тогда, послѣ перегонки борно-метиловаго эфира, содержимое приѣмника тотчасъ выпариваютъ въ платиновой чашкѣ съ гашеной известью; я, однако, предпочитаю вышеприведенный методъ.

Если въ распоряженіи работающаго имѣется платиновый тигель, емкостью въ 80—100 к. см., то выпариваніе можно производить непосредственно въ немъ, причемъ тигель цѣлесообразно ставить въ кольцообразно свернутую мѣдную или оловянную трубку, черезъ которую проводятъ водяной паръ (срав. стр. 25, рис. 17). Такимъ путемъ устраняется „вылезаніе“ уксусно-кислой извести черезъ край, что, въ противномъ случаѣ, обыкновенно бываетъ; кромѣ того этимъ избѣгаются толчки.

### Опредѣленіе борной кислоты въ силикатахъ, эмали и т. п.

Растертую въ тонкій порошокъ массу сплавляютъ съ четырехкратнымъ количествомъ соды, сплавъ выщелачиваютъ водой, водную вытяжку, содержащую всю борную кислоту, выпариваютъ до небольшого объема, къ раствору приливаютъ соляной кислоты до появленія кислой реакціи, затѣмъ каплю разбавленнаго раствора ѣдкаго натра и нѣсколько капель уксусной кислоты, послѣ чего его переливаютъ непосредственно въ Гоосч'овскую реторту, безразлично, выдѣляется ли при этомъ кремневая кислота или нѣтъ, и обрабатываютъ, какъ выше описано.

*Примѣчаніе.* При одновременномъ присутствіи фтора опредѣленіе борной кислоты можетъ быть произведено съ увѣренностью, если только для выдѣленія борной кислоты была употреблена *уксусная кислота*, но не азотная; къ употребленію послѣдней нѣтъ, впрочемъ, абсолютно никакого повода. Въ присутствіи хлоридовъ примѣненіе азотной кислоты было бы также недопустимо.

### Опредѣленіе борной кислоты въ минеральныхъ водахъ.

При этомъ опредѣленіи приходится поступать различно, смотря по тому, имѣемъ ли мы дѣло съ богатымъ или бѣднымъ борной кислотой источникомъ.

*При источникахъ, богатыхъ борной кислотой*, т. е. такихъ, въ килограммѣ которыхъ содержится 0.1 и больше  $\text{В}_2\text{О}_3$ ,<sup>1)</sup> выпариваютъ

<sup>1)</sup> Источники Тараспа, Lucius и Emerita содержатъ, напр., 0.57 п 0.46%  $\text{В}_2\text{О}_3$ .

ваютъ<sup>1)</sup> отвѣшенное количество (200—300 *к. см.*) воды до небольшого объема, отфильтровываютъ выдѣлившейся углекислый кальцій и магній, фильтратъ концентрируютъ, очень слабо подкисляютъ соляной кислотой, прибавляютъ каплю разбавленнаго раствора ѣдкаго натра и затѣмъ нѣсколько капель уксусной кислоты и далѣе поступаютъ, какъ указано на стр. 304.

При бѣдныхъ борной кислотой источникахъ,<sup>2)</sup> а къ такимъ относится большая часть минеральныхъ водъ, необходимо для опредѣленія борной кислоты очень большое количество воды. Выпариваютъ 10—15 литровъ въ большой берлинской фарфоровой чашкѣ до объема приблизительно въ 1 литръ,<sup>3)</sup> отфильтровываютъ выдѣлившіяся соли, никогда не содержащія борной кислоты, тщательно промываютъ остатокъ горячей водой, фильтратъ и промывная вода выпариваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока въ остаткѣ не получится влажная соляная масса. Если при этомъ остается небольшой остатокъ, не превышающій 5—6 *гр.*, то его снова растворяютъ, подкисляютъ уксусной кислотой, растворъ вливаютъ въ Goosch'овскую реторту и поступаютъ далѣе, какъ указано на стр. 305. Но большею частью остается такой большой остатокъ, что перенесеніе его въ реторту и дальнѣйшая его обработка представляетъ неудобства. Въ такомъ случаѣ борную кислоту необходимо предварительно извлечь. Для этого подкисляютъ влажную соляную массу, оставшуюся отъ выпариванія, небольшимъ количествомъ соляной кислоты, растираютъ ее съ абсолютнымъ алкоголемъ, смываютъ таковымъ же алкоголемъ въ колбу, которую закрываютъ пробкой и оставляютъ стоять, при частомъ взбалтываніи, 12 часовъ. Теперь борная кислота находится въ алкогольномъ растворѣ. Растворъ фильтруютъ, тщательно промываютъ 96%-мъ алкоголемъ, сильно разбавляютъ водой, прибавляютъ къ фильтрату 1 *гр.* ѣдкаго натра, отгоняютъ алкоголь (см. примѣчаніе) и выпариваютъ водный остатокъ до образованія влажной соляной массы. Последнюю снова подкисляютъ соляной кислотой и повторяютъ вышеописанное экстрагированіе и отгонку алкоголя, по прибавленіи воды и 1 *гр.* ѣдкаго натра. Если полученный теперь остатокъ солей не очень великъ, то его слабо прокалываютъ для разрушенія органическаго вещества, выщелачиваютъ водой, отфильтровываютъ уголь, слабо подкисляютъ соляной кислотой, прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкаго натра до слабощелочной реакціи и затѣмъ уксусной кислоты до слабокислой реакціи, переливаютъ такимъ образомъ приготовленный растворъ въ Goosch'овскую реторту и далѣе обрабатываютъ какъ указано на стр. 305.

*Примѣчаніе.* При отгонкѣ алкоголя безусловно необходимо прибавленіе большого количества воды и ѣдкаго натра, въ противномъ случаѣ можетъ произойти потеря борной кислоты. Я всегда совѣтую слѣдующимъ образомъ подвергать алкогольный дестил-

<sup>1)</sup> Если вода показываетъ щелочную реакцію, то ее выпариваютъ непосредственно; если реакція не явственно щелочная, то прибавляютъ соды до щелочной реакціи и лишь затѣмъ выпариваютъ.

<sup>2)</sup> Сравн. также В. В. 34 (1901), стр. 3611.

<sup>3)</sup> Срав. подстрочное примѣчаніе 2.



лять испытанію на борную кислоту посредствомъ реакціи съ куркумой. Нѣсколько кусочковъ корня куркумы экстрагируютъ спиртомъ, 2—3 капли желтаго экстракта переносятъ въ фарфоровую чашку, приливаютъ испытуемый на борную кислоту алкогольный растворъ и одну каплю соляной кислоты, разбавляютъ водой и выпариваютъ до-суха на водяной банѣ. Въ присутствіи  $\frac{2}{1000}$  мгр. борной кислоты появляется по *Fr. Heng*'у слабое, но замѣтное, а при  $\frac{2}{100}$  мгр. очень сильное красно-бурое окрашиваніе, превращающееся при дѣйствіи раствора ѣдкаго натра въ характерное синечерное окрашиваніе.

Если дестиллятъ обнаруживаетъ такимъ путемъ присутствіе борной кислоты, то, по прибавленіи воды и большого количества ѣдкаго натра, необходимо его снова подвергнуть перегонкѣ.

**Молибденовая кислота =  $H_2MoO_4$ . Мол. вѣсъ = 162·016.**

Объ опредѣленіи молибденовой кислоты мы уже говорили на стр. 199.

**Винная кислота =  $H_6O_6C_4$ . Мол. вѣсъ = 150·048.**

Составъ свободной винной кислоты, а также солей ея опредѣляютъ путемъ элементарнаго анализа (см. стр. 294 и слѣд.).

### Мета- и пиррофосфорная кислоты

окисляются всегда въ фосфорную кислоту, опредѣленіе которой указано ниже.

**Іодноватая кислота =  $HJO_3$ . Мол. вѣсъ = 175·978.**

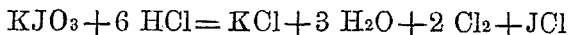
*Опредѣляется въ видѣ іодистаго серебра ( $AgJ$ ).*

Для опредѣленія іодноватой кислоты въ видѣ іодистаго серебра подкисляютъ растворъ іодноватокислой щелочи сѣрной кислотой и прибавляютъ до тѣхъ поръ растворъ двуокиси сѣры, пока растворъ, ставшій сначала желтымъ отъ выдѣливаемаго іода, снова не обезцвѣтится, затѣмъ прибавляютъ избытокъ азотнокислаго серебра и большое количество азотной кислоты, нагреваютъ до кипѣнія и опредѣляютъ выдѣлившееся іодистое серебро по стр. 230.

Переведеніе іодатовъ (іодноватокислыхъ солей) въ іодиды путемъ прокаливанія непримѣнимо, потому что превращеніе происходитъ при температурѣ выше температуры улетучиванія іодида; поэтому оно не количественно. Особенно это относится къ іодноватокислому натрію, который переходитъ въ іодидъ лишь при бѣломъ каленіи. Іодноватокислые калий и серебро значительно легче разложимы, но при этомъ всегда улетучивается немного іодида. Значительно точнѣе вѣсового пути—объемный путь опредѣленія, какъ іодноватой, такъ и іодной кислотъ (срав. II часть, Іодометрія).

Для опредѣленія металловъ, находящихся въ іодатѣ, послѣдній разлагаютъ многократнымъ выпариваніемъ съ концентриро-

ванной соляной кислотой, причемъ при выдѣленіи хлора и хлорнаго іода металлы превращаются въ хлориды:



которыхъ выдѣленіе и опредѣленіе намъ уже извѣстно.

### Группа IV.

*Фосфорная, мышьяковая, мышьяковистая, сѣрноватистая, хромовая, ванадіевая и іодная кислоты.*

**Фосфорная кислота =  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Мол. Вѣсъ = 98.024.**

*Опредѣляется въ видѣ:*

**Пирофосфорнокислаго магнезія ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ),**

**Фосфорномолибденовокислаго аммонія ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 12  $\text{MoO}_3$ ),**

**Фосфорномолибденоваго ангидрида ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ ).**

#### I. Опредѣленіе въ видѣ пирофосфорнокислаго магнезія по В. Schmitz'у.

До послѣдняго времени осажденіе фосфорной кислоты производилось всегда *на холоду*. Изъ опытовъ же *Neubauer'a*<sup>1)</sup> и *Gooch'a*<sup>2)</sup> видно, что такимъ путемъ трудно получить въ чистомъ видѣ фосфорно-магнезіево-аммонійную соль, которая выпадаетъ то съ примѣсью  $\text{Mg}_3\text{PO}_4$ , то  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ . Если же осажденіе производить по *В. Schmitz'у*<sup>3)</sup>, *К. К. Järvinen'у*<sup>4)</sup> и *G. Jörgensen'у*<sup>5)</sup> при *нагрѣваніи*, то получаютъ всегда фосфорно-магнезіево-аммонійную соль,  $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , въ совершенно чистомъ крупнокристаллическомъ состояніи.

*Производство опредѣленія.* Къ раствору фосфорнокислаго щелочнаго металла прибавляютъ немного соляной кислоты, приливаютъ большой избытокъ магнезіальной смѣси<sup>6)</sup>, 10—20 к. см. насыщеннаго раствора хлористаго аммонія и нагрѣваютъ до начинающагося кипѣнія. Медленно приливаютъ теперь при *постоянномъ помѣшиваніи* 2 1/2% ный амміакъ до тѣхъ поръ, пока осадокъ не начнетъ осаждаться, послѣ чего приливаніе амміака регулируютъ такъ, чтобы въ минуту въ растворъ попадало около 4 капель его. Если при этомъ образуется молочнаго вида муть, то послѣднюю снова растворяютъ въ соляной кислотѣ. Чрезвычайно важно слѣдить за тѣмъ, чтобы выпадающій сначала осадокъ былъ

<sup>1)</sup> *H. Neubauer*, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, стр. 439.

<sup>2)</sup> *F. A. Gooch*, Zeitschr. f. anorg. Ch. XX, стр. 135.

<sup>3)</sup> *B. Schmitz*, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, стр. 512.

<sup>4)</sup> *К. К. Järvinen*, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1905, стр. 333.

<sup>5)</sup> *G. Jörgensen*, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1906, стр. 278.

<sup>6)</sup> Магнезіальную смѣсь приготавливаютъ по *Schmitz'у*, растворивъ 55 гр. кристаллическаго хлористаго магнезія и 105 гр. хлористаго аммонія и доведя до 1 литра водой, немного подкисленной соляной кислотой.

кристаллическимъ. По мѣрѣ выдѣленія осадка, ускоряютъ прибавленіе амміака до тѣхъ поръ, пока жидкость не будетъ имъ пахнуть. По охлажденіи приливаютъ концентрированнаго амміака въ количествѣ  $\frac{1}{5}$  всего объема имѣющейся жидкости и спустя 10 минутъ можно приступить къ фильтрованію. Осадокъ три раза декантируютъ посредствомъ  $2\frac{1}{2}\%$ -наго амміака, затѣмъ промываютъ на фильтрѣ, сушатъ при  $100^\circ$ , прокалываютъ по стр. 52 и взвѣшиваютъ. Еще лучше осадокъ фильтровать черезъ *Goosch-Neubauer*-овскій платиновый тигель, прокалывать въ электрической печи и взвѣшивать какъ  $Mg_2P_2O_7$ .

Если въсь  $Mg_2P_2O_7$  р гр., то количество  $PO_4$  вычисляется по уравненію:

$$Mg_2P_2O_7 : 2 PO_4 = p : s$$

$$s = \frac{2 \cdot PO_4}{Mg_2P_2O_7} \cdot p$$

и въ процентахъ, если а—въсь взятаго вещества:

$$a : \frac{2 PO_4}{Mg_2P_2O_7} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{200 \cdot PO_4}{Mg_2P_2O_7} \cdot \frac{p}{a} = \% PO_4.$$

*Раствореніе и вторичное осажденіе прокаленнаго пирофосфорнокислаго магнія.*

Желая растворить и снова осадить прокаленный пирофосфорнокислый магній, тигель вмѣстѣ съ крышкой кладутъ въ стаканъ, приливаютъ столько воды, чтобы тигель былъ ею покрытъ, затѣмъ небольшой избытокъ концентрированной соляной кислоты, стаканъ прикрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ (при частомъ помѣшиваніи путемъ поворачиванія стакана) на водяной банѣ. Послѣ растворенія осадка продолжаютъ нагревать еще 3—4 часа, чтобы быть увѣреннымъ, что пирофосфорная кислота вполне превратилась въ ортофосфорную; въ теченіе этого времени такое превращеніе происходитъ всегда, если только количество пирофосфорнокислаго магнія не превышаетъ 0.2 гр. Впрочемъ, продолжительность времени для этого превращенія зависитъ отъ количества кислоты: чѣмъ больше кислоты, тѣмъ быстрѣе совершается превращеніе.

Послѣ того какъ жидкость довольно долго нагревалась, вынимаютъ изъ стакана тигель и крышку, споласкиваютъ ихъ, прибавляютъ 2—5 к. см. магнезiальной смѣси и 5 к. см. концентрированнаго раствора хлористаго аммонія, подогрѣваютъ до кипѣнія и осаждаютъ при постоянномъ помѣшиваніи, какъ выше указано,  $2\frac{1}{2}\%$ -нымъ амміакомъ и т. д.

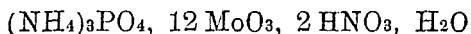
Описанный на стр. 309 методъ осажденія фосфорной кислоты непримѣнимъ, если вещество содержитъ одновременно щелочныя земли или тяжелые металлы. Въ такихъ случаяхъ фосфорную кислоту выдѣляютъ сначала въ видѣ фосфорномолибденовокислаго

аммонія и опредѣляютъ въ послѣднемъ фосфорную кислоту по одному изъ нижеприводимыхъ методовъ.

**Опредѣленіе фосфорной кислоты въ видѣ пирофосфорнокислаго магнія послѣ предварительнаго осажденія въ видѣ фосфорномолибденовокислаго аммонія.**

Въ этотъ методъ, впервые предложенный *Sonnenschein*'омъ, внесено съ теченіемъ времени значительное количество видоизмѣненій; описаніе всѣхъ ихъ было бы бесполезно. Я ограничусь приведеніемъ только способа осажденія по *Woy*'ю <sup>1)</sup>, наиболѣе быстрого и точнаго. Прежде всего слѣдуетъ замѣтить, что молибденовый методъ примѣнимъ всегда, если фосфорная кислота находится въ видѣ *орто-кислоты*, также въ присутствіи *какихъ бы-то ни было металловъ*.

*Принципъ метода.* Если къ раствору фосфата прибавить азотнокислаго аммонія, достаточно азотной кислоты и небольшой избытокъ молибденовокислаго аммонія, то вся фосфорная кислота *тотчасъ* осаждается при нагрѣваніи до *начинающагося кипѣнія* въ видѣ желтаго фосфорно-молибденовокислаго аммонія. Желтый осадокъ имѣетъ по *Fr. Hundeshagen*'у слѣдующій составъ:



и содержитъ всегда, при достаточномъ количествѣ молибденовой кислоты, на 1 мол.  $P_2O_5$ , 24 мол.  $MoO_3$ . Осадокъ никогда не содержитъ больше того количества молибденовой кислоты, которое указано въ вышеприведенной формулѣ, но онъ всегда нѣсколько загрязненъ незначительными количествами находящихся въ растворѣ металловъ, если даже послѣдними будутъ только одни щелочные металлы. Но если осадокъ, послѣ декантированія находящейся надъ нимъ прозрачной жидкости, растворить въ амміакѣ, прибавить къ раствору еще немного молибденовокислаго аммонія и, нагрѣвъ до начала кипѣнія, осадить азотной кислотой, то онъ получается всегда совершенно чистымъ.

Далѣе, слѣдуетъ замѣтить, что растворъ не долженъ содержать ни кремневой кислоты, ни органическихъ веществъ <sup>2)</sup>, хлориды же могутъ быть лишь въ небольшомъ количествѣ (лучше, чтобы ихъ совсѣмъ не было), напротивъ, въ немъ долженъ быть большой избытокъ азотной кислоты, а именно для осажденія 1 гр.  $P_2O_5$  необходимо 11.6 гр.  $HNO_3$ ; избытокъ ея до 35.5 гр. не оказываетъ никакого вреднаго дѣйствія. Большое количество азотной кислоты растворяетъ осадокъ, но отъ увеличенія количества молибденовокислаго аммонія растворяющее дѣйствіе азотной кислоты

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 21, (1897) стр. 442, 469.

<sup>2)</sup> По *Hundeshagen*'у (*Zeitschr. f. anal. Ch.* 28, стр. 164) и *Eggerz*'у (*Journ. f. pr. Ch.* 79, стр. 496) присутствіе винной и щавелевой кислотъ замедляетъ образованіе желтаго осадка, а иногда даже препятствуетъ совершенно осажденію. Напротивъ, этому противорѣчатъ наблюденія *Hanns'a v. Jüptner'a*, который даже советуетъ прибавлять винную кислоту къ молибденовой кислотѣ при опредѣленіи фосфорной кислоты въ желѣзѣ, потому что этимъ устранивается загрязненіе осадка молибденовой кислотой и окисью желѣза (*Österr. Zeitschr. für Berg-und Hüttenw.* 1894, стр. 471).

уничтожается, причѣмъ 1 гр. молибденовокислаго аммонія парализуетъ дѣйствіе 55·7 гр. азотной кислоты. Прибавленіе азотнокислаго аммонія не только благоприятствуетъ образованію осадка, но оно абсолютно необходимо и именно въ количествѣ около 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*Необходимые растворы по Уоу'ю.*

1. 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ный растворъ молибденовокислаго аммонія, полученный путемъ растворенія 120 гр. продажнаго молибденовокислаго аммонія ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ ) въ 4 литрахъ (1 к. см. осаждаетъ 0·001 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

2. Растворъ азотнокислаго аммонія, полученный раствореніемъ 340 гр. азотнокислаго аммонія въ 1 литрѣ.

3. Азотная кислота уд. вѣса 1·153 (содержащая 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $\text{HNO}_3$ ).

4. Въ качествѣ промывной жидкости — растворъ 200 гр. азотнокислаго аммонія и 160 к. см. азотной кислоты въ 4 литрахъ.

*Осажденіе фосфорной кислоты по Уоу'ю.*

Всегда слѣдуетъ употреблять 50 к. см. раствора, которые должны содержать не болѣе 0·1 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При большемъ количествѣ, чѣмъ 0·1 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  въ 50 к. см., берутъ меньшее количество раствора и доводятъ объемъ послѣдняго водой до 50 к. см.

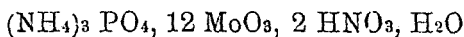
Эти 50 к. см. нейтральнаго или слабаго азотнокислаго раствора вливаютъ въ стаканъ, емкостью въ 400 к. см., прибавляютъ на 0·1 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$  30 к. см. азотнокислаго аммонія и 10—20 к. см. азотной кислоты и нагреваютъ до кипѣнія. Одновременно нагреваютъ также до сильнаго кипѣнія необходимое количество (въ этомъ случаѣ 120 к. см.)<sup>1)</sup> раствора молибденовокислаго аммонія въ другомъ стаканѣ и этотъ растворъ вливаютъ тонкой струей черезъ стеклянную воронку съ притертымъ краномъ въ средину горячаго раствора фосфорнокислой соли при постоянномъ взбалтываніи. Желтая фосфорно-молибденово-аммонійная соль моментально выдѣляется *количественно*. Жидкость въ стаканѣ продолжаютъ перемѣшивать при помощи покачиванія стакана еще около минуты и оставляютъ стоять еще  $\frac{1}{4}$  часа, послѣ чего сливаютъ жидкость черезъ фильтръ, декантируютъ одинъ разъ 50 к. см. горячей промывной жидкости, затѣмъ растворяютъ осадокъ въ 10 к. см. 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-наго амміака, прибавляютъ 20 к. см. азотнокислаго аммонія, 30 к. см. воды и 1 к. см. молибденовокислаго аммонія, снова нагреваютъ до сильнаго кипѣнія и, помѣшивая, приливаютъ по каплямъ черезъ вышеупомянутую воронку 20 к. см. горячей азотной кислоты. Осадокъ при этомъ тотчасъ выдѣляется и теперь онъ уже чистъ. Черезъ 10 минутъ фильтруютъ, затѣмъ растворяютъ въ

1) Для осажденія	необходимо употреблѣть		
	$\text{P}_2\text{O}_5$	молибдата аммонія	нитрата аммонія
0·1 гр. . . . .	120 к. см.	30 к. см.	19 к. см.
0·01 гр. . . . .	15 к. см.	20 к. см.	10 к. см.
0·005 гр. . . . .	15 к. см.	20 к. см.	10 к. см.
0·002 гр. . . . .	10 к. см.	15 к. см.	5 к. см.
0·001 гр. . . . .	10 к. см.	15 к. см.	5 к. см.

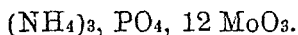
тепломъ  $2\frac{1}{2}$ -номъ растворѣ амміака и къ раствору прибавляютъ до тѣхъ поръ соляной кислоты, пока образующійся желтый осадокъ не станетъ снова медленно растворяться въ амміачной жидкости. Теперь прибавляютъ по *Schmitz*'у<sup>1)</sup> избытокъ кислой магnezіальной смѣси и нагрѣваютъ до кипѣнія. По прибавленіи нѣсколькихъ капель фенолфталеина приливаютъ изъ бюретки, по возможности быстро, при постоянномъ помѣшиваніи  $2\frac{1}{2}$  %-ный амміакъ до появленія краснаго окрашиванія жидкости, послѣ чего даютъ охладиться, прибавляютъ концентрированнаго амміака въ количествѣ, равномъ  $\frac{1}{6}$  имѣющагося объема жидкости; черезъ 10 минутъ можно приступить къ фильтрованію. Обработка осадка въ дальнѣйшемъ такова же, какъ указано на стр. 309.

## 2. Опредѣленіе фосфорной кислоты непосредственно въ видѣ фосфорномолибденовоксида аммонія по *Finkener*'у.

Выдѣленный по стр. 311 желтый осадокъ, состава



оставляетъ по *Finkener*'у послѣ продолжительнаго нагрѣванія до  $160\text{--}180^\circ\text{C}$  чистый *фосфорномолибденовый аммоній*, состава



Это тѣло содержитъ теоретически  $3\cdot782\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ .

При умноженіи найденнаго вѣса осадка, высушеннаго до постояннаго вѣса, на  $0\cdot0378$ , должно было бы получиться дѣйствительное содержаніе  $\text{P}_2\text{O}_5$ . *Finkener* находилъ такимъ образомъ количества нѣсколько ниже дѣйствительнаго содержанія, при пользованіи же коэффициентомъ  $0\cdot03794$ <sup>2)</sup> получались правильные результаты. *Hundeshagen*<sup>3)</sup> получалъ вѣрныя числа, пользуясь множителемъ  $0\cdot03753$ , что подтверждаютъ также и опыты, произведенные въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума<sup>4)</sup>.

*Производство опредѣленія.* Фосфорную кислоту выдѣляютъ по *Woy*'ю (стр. 312) двукратнымъ осажденіемъ молибденовоксиленнымъ аммоніемъ, фильтруютъ черезъ тигель *Gooch'a*, промываютъ указанной на стр. 312 промывной жидкостью до тѣхъ поръ, пока не прекратятся бурое окрашиваніе при прибавленіи къ фильтрату желѣзистосинеродистаго калия, сушатъ въ струѣ воздуха при  $160^\circ\text{C}$  въ сушильномъ шкафу *Raul'a* до постояннаго вѣса и затѣмъ взвѣшиваютъ. Если бы осадокъ окрасился немного въ зеленватый цвѣтъ, то прибавляютъ маленькій кристалликъ азотнокислаго аммонія и таковой же углекислаго аммонія и снова нагрѣваютъ, причемъ осадокъ тотчасъ принимаетъ равномерно желтую окраску.

<sup>1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>2)</sup> В. В. II (1878), стр. 1640.

<sup>3)</sup> *Zeitschr. f. anal. Ch.* XXXII, (1893), стр. 144.

<sup>4)</sup> *Al. Steffan* при 4 опытахъ по *Finkener*'у нашелъ въ 50 к. см. раствора фосфорнокислаго калия съ  $0\cdot0989$  гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

I	II	III	IV
0·0994	0·0994	0·0995	0·0992 гр. $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Примѣчаніе.* Какъ показываютъ числовые примѣры *Hundeshagen'a* и *Steffan'a* этотъ методъ даетъ всегда очень точные результаты. *Steffan* работалъ точно по *Finkener'у*, осаждая фосфорную кислоту на холоду 33<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-нымъ растворомъ молибденовокислаго аммонія и фильтруя черезъ 24 часа. Но безусловно нѣтъ нужды, какъ это показалъ и *Hundeshagen*, работать съ столь концентрированнымъ растворомъ молибденовокислой соли. Осажденіе 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-нымъ растворомъ при нагрѣваніи по *Woy'ю* даетъ такіе же точные результаты и такъ какъ къ фильтрованію можно приступить черезъ нѣсколько минутъ послѣ осажденія, то *Woy'евскій* способъ осажденія слѣдуетъ очень рекомендовать. Этотъ методъ даетъ хорошіе результаты также въ присутствіи большого количества желѣза и поэтому примѣнимъ къ опредѣленію фосфора въ стали и желѣзѣ.

### 3. Опредѣленіе фосфорной кислоты, въ видѣ фосфорно-молибденоваго ангидрида по *Woy'ю*.

Осадокъ фосфорно-молибденовокислаго аммонія, полученный по вышеприведенному методу, слабо прокаливаетъ, причемъ остается черно-зеленый остатокъ, состава 24 MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> съ 3-946<sup>0</sup>/<sub>10</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Прокаливаніе осадка производятъ слѣдующимъ образомъ. На дно никкелеваго тигля кладутъ кружокъ изъ прокаленного азбестоваго картона, толщиной въ 2 мм. или фарфоровый кружокъ *Gosch'овскаго* тигля, тигль *Gosch'a* съ осадкомъ ставятъ въ никкелевый тигель, покрываютъ часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ сначала слабо, затѣмъ сильнѣе, но такъ, чтобы *дно* никкелеваго тигля было накалино лишь до слабо-краснаго каленія. Когда содержимое тигля окрашивается равномерно въ сине-черный цвѣтъ, то тигель ставятъ въ эксикаторъ и взвѣшиваютъ послѣ охлажденія въ закрытомъ тиглѣ.

Этотъ методъ ведетъ быстро къ цѣли и даетъ очень хорошіе <sup>1)</sup> результаты также и въ присутствіи желѣза и алюминія.

### Опредѣленіе фосфора и кремнія въ желѣзѣ и стали.

Опредѣленіе этихъ обоихъ элементовъ большею частью производятъ въ одной и той же пробѣ, причемъ кремневая кислота должна быть всегда удалена до выдѣленія фосфорной кислоты.

Такъ какъ фосфоръ и кремній находятся въ желѣзѣ въ видѣ фосфористаго и кремнистаго желѣза (фосфидъ и силицидъ), то не слѣдуетъ растворять металлъ въ слишкомъ разбавленной азотной кислотѣ, потому что легко улетучиваются фосфористый и кремнистый водородъ, вслѣдствіе чего могутъ произойти замѣтные потери.

Поступаютъ при этомъ слѣдующимъ образомъ:

<sup>1)</sup> *Al. Steffan* нашелъ при 3 опытахъ по *Woy'ю* въ 50 к. см. раствора фосфорнокислаго калия съ 0.0989 гр. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

I	II	III
0.0988	0.0992	0.0986 гр. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

и въ растворѣ съ 5 гр. желѣза въ видѣ нитрата и 0.0099 гр. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нашелъ по *Woy'ю* 0.0099 и по *Finkener'ю* 0.0099 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

*Определение кремния.*

Около 5 гр. размельченной и предварительно промытой эфромъ пробы желѣза (срав. стр. 161, подстрочное примѣчаніе)сыпаютъ въ стаканъ, емкостью въ 500 к. см., обливаютъ тотчасъ подѣ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ 60 к. см. азотной кислоты (1 объемъ концентрированной азотной кислоты [уд. вѣса 5.4] + 1 объемъ воды) и закрываютъ часовымъ стекломъ. Тотчасъ наступаетъ бурная реакція съ обильнымъ выдѣленіемъ бурныхъ паровъ. Какъ только выдѣленіе послѣднихъ уменьшится, стаканъ нагрѣваютъ медленно на проволоочной сѣткѣ до кипѣнія и продолжаютъ кипятить до тѣхъ поръ, пока не растворится все желѣзо и не прекратится выдѣленіе бурныхъ паровъ. Послѣ этого смываютъ содержимое стакана въ чашку изъ берлинскаго фарфора, емкостью въ 250 к. см., выпариваютъ на водяной банѣ до сиропообразной консистенціи, затѣмъ на голомъ огнѣ до-суха, при постоянномъ перемѣшиваніи стеклянной палочкой. Слѣдуетъ слѣдить за тѣмъ, чтобы на днѣ чашки не образовывалась корка основного азотно-кислаго желѣза, потому что, въ противномъ случаѣ, при послѣдующемъ прокаливаніи чашка неминуемо треснетъ. Сухая масса должна представлять собою сыпучій порошокъ. Достигнувъ этого, нагрѣваютъ сильнѣе до каленія, продолжая прокалывать до тѣхъ поръ, пока вся азотнокислая соль окиси желѣза не превратится въ окись, что узнается по прекращенію выдѣленія бурныхъ паровъ. Путемъ такой операціи разрушаются органическія вещества, образовавшіяся путемъ окисленія углеводовъ, а кремневая кислота обезвоживается. По охлажденіи остатокъ обрабатываютъ 50 к. см. концентрированной соляной кислоты и нагрѣваютъ при постоянномъ помѣшиваніи почти до кипѣнія, причемъ окись желѣза и образовавшееся фосфорнокислое желѣзо легко растворяются, кремневая же кислота остается нерастворенной <sup>1)</sup>.

По раствореніи всей окиси желѣза выпариваютъ до-суха, смачиваютъ 2—3 к. см. соляной кислоты, даютъ постоять 10 минутъ, прибавляютъ воды и фильтруютъ черезъ очень маленькій фильтръ, промываютъ сначала водой, содержащей соляную кислоту и, наконецъ, горячей водой, послѣ чего сжигаютъ остатокъ мокрымъ въ тиглѣ и взвѣшиваютъ. Полученная такимъ путемъ кремневая кислота содержитъ большею частью окись желѣза, поэтому ее слѣдуетъ всегда подвергать испытанію на чистоту слѣдующимъ образомъ. Испытуемую кремневую кислоту обливаютъ 1 к. см. воды, прибавляютъ каплю разбавленной сѣрной кислоты и 2 к. см. чистой плавиковой кислоты, выпариваютъ, насколько возможно, на водяной банѣ и удаляютъ небольшой избытокъ сѣрной кислоты осторожнымъ нагрѣваніемъ отъ руки (двигая все время горѣлку) наклонно поставленнаго на трехугольникъ тигля. Когда прекращается выдѣленіе паровъ сѣрной кислоты, тигель осторожно нагрѣваютъ до каленія, затѣмъ нѣсколько минутъ на пламени хорошей горѣлки Текду, взвѣшиваютъ оставшуюся окись желѣза ( $Fe_2O_3$ ) и вѣсъ послѣдней вычитаютъ изъ вѣса кремневой

<sup>1)</sup> Въ присутствіи графита послѣдній также остается съ кремневой кислотой.



кислоты + окись желѣза; разность даетъ дѣйствительное количество кремневой кислоты (p), откуда вычисляется кремній на основаніи пропорціи:

$$\text{SiO}_2 : \text{Si} = p : x$$

$$x = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p$$

и въ процентахъ, если черезъ a обозначить навѣску взятаго вещества:

$$a : \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Si}}{\text{SiO}_2} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{Si}$$

*Примѣчаніе.* Если кремневая кислота послѣ прокаливанія окрашена въ сѣрый цвѣтъ (что всегда бываетъ въ присутствіи графита), то ее не взвѣшиваютъ, но, прибавивъ немного соды и очень мало селитры, сплавляютъ, отчего графитъ совершенно сгораетъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, растворъ вливаютъ въ небольшую фарфоровую чашку, подкисляютъ соляной кислотой, выпариваютъ до-суха на водяной банѣ, смачиваютъ небольшимъ количествомъ концентрированной соляной кислоты, обрабатываютъ водой, фильтруютъ, сжигаютъ мокрымъ и взвѣшиваютъ. Дальнѣйшая очистка полученной кремневой кислоты излишня.

#### Опредѣленіе фосфора.

Въ солянокисломъ желѣзосодержащемъ фильтратѣ отъ кремневой кислоты, въ которомъ весь фосфоръ находится въ видѣ фосфорной кислоты, послѣдняя опредѣляется по:

- a) *ацетатному* или по
- b) *молибдатному методу*.

Оба метода, какъ показали опыты, произведенные въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, даютъ одинаково хорошіе результаты.

#### a) *Ацетатный методъ А. А. Blair'a.*

Фильтратъ отъ кремневой кислоты разбавляютъ водой въ стаканѣ приблизительно до 400 к. см., прибавляютъ амміаку до образованія остающагося осадка гидрата окиси желѣза, затѣмъ 200 к. см. насыщенной водной сѣрнистой кислоты и нагреваютъ постепенно до кипѣнія. Образовавшійся сначала осадокъ гидрата окиси желѣза скоро растворяется и жидкость принимаетъ темно-краснобурую окраску, которая, однако, при дальнѣйшемъ нагреваніи становится свѣтло-зеленой, почти безцвѣтной. Какъ только послѣднее достигнуто, прибавляютъ 10 — 20 к. см. концентрированной соляной кислоты и кипятятъ, одновременно пропуская двуокись углерода, пока избытокъ двуокиси сѣры не будетъ совершенно удаленъ. Послѣ этого охлаждаютъ, поставивъ стаканъ въ холодную воду, прибавляютъ 1 — 2 к. см. хлорной или бромной воды, отчего небольшая часть соли закиси желѣза окислится въ

соль окиси, и приливаютъ, при постоянномъ перемѣшиваніи, амміакъ, пока вначалѣ образующійся зеленый осадокъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не начнетъ медленно растворяться. Затѣмъ прибавляютъ амміакъ по каплямъ до тѣхъ поръ, пока не образуется и не останется явственно бурый осадокъ, окрашивающійся при перемѣшиваніи въ зеленый цвѣтъ. Если осадокъ, передъ тѣмъ какъ стать зеленымъ, не окрашивается въ явственно красный цвѣтъ, то его растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты, прибавляютъ 1—2 *к. см.* хлорной или бромной воды и затѣмъ снова приливаютъ амміаку до образования остающагося зеленого или буроватаго осадка. Послѣ этого приливаютъ по каплямъ уксусной кислоты до тѣхъ поръ, пока осадокъ почти совсѣмъ не растворится и, во всякомъ случаѣ, не будетъ уже больше зеленымъ или бурымъ, но бѣлымъ, нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ 1 минуту. Этимъ путемъ вся фосфорная кислота выпадаетъ въ видѣ основного фосфата окиси желѣза, а избытокъ соли окиси желѣза—въ видѣ основной уксуснокислой соли. Фильтруютъ черезъ большой фильтръ и промываютъ одинъ разъ горячей водой. Осадокъ легко отфильтровывается и фильтратъ въ началѣ совершенно прозраченъ, но постепенно мутнѣетъ при стояніи на воздухѣ.

Осадокъ, приставшій къ стѣнкамъ стакана, растворяютъ, нагрѣвая со смѣсью изъ 15 *к. см.* соляной кислоты (1:1) и 10 *к. см.* бромной воды. Если бы не все растворилось, что большею частью бываетъ, то приливаютъ по каплямъ концентрированной соляной кислоты и, какъ только все растворится, растворъ выливаютъ на фильтръ, гдѣ находится главная масса осадка, промываютъ фильтръ горячей водой, фильтратъ выпариваютъ до-суха, прибавляютъ 5 *к. см.* 5%-наго раствора лимонной кислоты и затѣмъ 5 *к. см.* магnezіальной смѣси, прибавляютъ амміаку до слабощелочной реакціи и даютъ охладиться. Къ охлажденному раствору прибавляютъ концентрированного амміака въ количествѣ равномъ половинѣ имѣющейся жидкости, перемѣшиваютъ и даютъ 12 часовъ постоять, послѣ чего фильтруютъ и окончательно промываютъ 2½%-нымъ растворомъ амміака, содержащимъ на каждые 100 *к. см.* 2.5 *гр.* азотнокислаго аммонія. Полученный осадокъ фосфорно-магнезійо-аммонійной соли всегда загрязненъ небольшими количествами желѣза и кремневой кислоты (отъ стекла). Поэтому его растворяютъ въ соляной кислотѣ, выпариваютъ до-суха, смачиваютъ концентрированной соляной кислотой, растворяютъ, по возможности, въ маломъ количествѣ воды, фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ и промываютъ очень небольшимъ количествомъ горячей воды. Къ фильтрату, въ количествѣ, самое большее, 20 *к. см.* прибавляютъ 1 *к. см.* 50%-ной лимонной кислоты и 2 капли магnezіальной смѣси, приливаютъ при помѣшиваніи амміакъ до слабо-щелочной реакціи и послѣ охлаждения ½ по объему крѣпкаго амміака, даютъ 12 часовъ постоять, фильтруютъ, промываютъ, какъ выше указано, сушатъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ теперь уже чистый  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

*Примѣчаніе.* Blair употребляетъ для возстановленія соли окиси желѣза не сѣрнистую кислоту, но кислый сѣрнистокислый аммоній ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ). Но такъ какъ я находилъ въ различныхъ препа-

ратахъ этой продажной соли фосфорную кислоту, то я считаю вышеприведенный способъ болѣе надежнымъ. Далѣе, *Blair* рекомендуетъ, по возстановленіи и удаленіи путемъ кипяченія избытка двуокиси сѣры, пропускать сѣроводородъ до насыщенія, чтобы превратить могущій присутствовать мышьякъ въ трехсѣрный мышьякъ. Отфильтровавъ послѣдній, фильтратъ, послѣ предварительнаго удаленія сѣроводорода кипяченіемъ въ струѣ угольной кислоты, обрабатываютъ, какъ выше описано.

b) *Молибдатный методъ.*

Солянокислый, содержащій желѣзо фильтратъ отъ кремневой кислоты (см. стр. 315) выпариваютъ до-суха въ фарфоровой чашкѣ, растворяютъ сухую массу въ возможно маломъ количествѣ азотной кислоты, прибавляютъ 30 к. см. азотнокислаго аммонія и 10 к. см. азотной кислоты, и осаждаютъ по *Woy'ю* (стр. 312) 75 к. см. молибденовокислаго аммонія. Сливъ жидкость съ осадка, послѣдній промываютъ одинъ разъ, декантируя 10—20 к. см. промывной жидкости, растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ амміака, прибавляютъ 6 к. см. раствора молибдата. 20 к. см. раствора азотнокислаго аммонія и 30 к. см. воды, нагреваютъ до сильнаго кипѣнія и осаждаютъ 20 к. см. горячей азотной кислоты, послѣ чего фильтруютъ и далѣе поступаютъ по стр. 309, или по *Finkener'у*, стр. 313 или, наконецъ, по *Woy'ю*, стр. 314.

1 гр.  $Mg_2P_2O_7$  отвѣчаетъ 0.27837 гр. P.

1 гр.  $(NH_4)_3PO_4$ , 12  $MoO_3$  0.01638 гр. P.

1 гр.  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$  0.01723 гр. P.

**Опредѣленіе фосфорной кислоты въ силикатахъ.**

При анализѣ силикатовъ (см. ниже „Анализъ силикатовъ“) фосфорная кислота находится наряду съ окислами желѣза и алюминія въ осадкѣ, образованномъ амміакомъ въ солянокисломъ фильтратѣ отъ кремневой кислоты. Ее опредѣляютъ по стр. 85.

**Опредѣленіе фосфорной кислоты въ минеральныхъ водахъ.**

Выпариваютъ до-суха 5—6 литровъ воды, предварительно подкисленной соляной кислотой, сухой остатокъ смачиваютъ концентрированной соляной кислотой, прибавляютъ воды, отфильтровываютъ кремневую кислоту и осаждаютъ фильтратъ амміакомъ, причемъ фосфорная кислота выпадаетъ почти всегда вполне въ видѣ фосфата желѣза, алюминія или щелочно-земельнаго металла. Отфильтрованный и промытый осадокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ и въ полученномъ растворѣ опредѣляютъ фосфорную кислоту по одному изъ молибдатныхъ методовъ (срав. стр. 311—314).

*Примѣчаніе.* Если вода бѣдна желѣзомъ, алюминіемъ и щелочно-земельными металлами, но, напротивъ, богата фосфорной кислотой и щелочными металлами, какъ напр., *Vichy*, *Grande grille*, то не вся фосфорная кислота содержится въ осадкѣ, образованномъ амміакомъ. Въ такихъ случаяхъ выпариваютъ нѣсколько разъ солянокислый фильтратъ отъ кремневой кислоты съ азотной

кислотой до-суха, остатки растворяютъ, по возможности, въ маломъ количествѣ азотной кислоты и осаждаютъ изъ такого раствора фосфорную кислоту по одному изъ молибдатныхъ методовъ.

### Переработка молибденовыхъ остатковъ по Н. Bornträger'y.<sup>1)</sup>

Большая часть опредѣлений фосфорной кислоты производится на практикѣ по стр. 311. Получающіеся при этомъ кислые и аммиачные фильтраты, содержащіе молибденъ, сохраняютъ раздѣльно и позже обрабатываютъ ихъ слѣдующимъ образомъ. Въ бутылку съ широкой шейкой вливаютъ 250 к. см. крѣпкаго амміака, къ которому приливаютъ всѣ собранные фильтраты, содержащіе молибденъ. Тотчасъ или спустя нѣкоторое время выдѣляется кристаллическій осадокъ почти чистой молибденовой кислоты. Когда бутылка становится почти полной, жидкость дѣлаютъ почти нейтральной, осадку даютъ осѣсть; жидкость, содержащую лишь очень немного молибденовой кислоты, сливаютъ, осадокъ освобождаютъ отъ жидкости посредствомъ насоса, промываютъ его одинъ разъ водой (не болѣе, потому что, въ противномъ случаѣ, молибденовая кислота снова перейдетъ въ растворъ) и затѣмъ, по возможности, отсасываютъ. Затѣмъ осадокъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ амміака, при чемъ молибденовая кислота, выдѣляя тепло, легко растворяется, гидраты же окисей желѣза и алюминія, окись магнія и кремневая кислота остаются нерастворенными. Отфильтровавъ послѣдніе, фильтратъ разбавляютъ дистиллированной водой до тѣхъ поръ, пока не получится растворъ, вмѣщающій при 17°C уд. вѣсъ  $1.11=14^{\circ}$  Вѣ. Такой растворъ содержитъ тогда въ литрѣ точно 150 гр. молибденовокислаго аммонія. Если 1 литръ такого раствора разбавить до 5 литровъ, то получится описанный на стр. 312 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ный растворъ молибденовокислаго аммонія.

### Опредѣленіе фосфора въ незлектролитахъ.

(Органич. веществахъ)

Вещество нагреваютъ по *Carius'y* стр. 226, съ концентрированной азотной кислотой въ трубкѣ, причемъ фосфоръ окисляется въ фосфорную кислоту. Содержимое трубки смываютъ въ стаканъ и, нейтрализовавъ жидкость амміакомъ, опредѣляютъ фосфорную кислоту по стр. 309 или 311.

### Отдѣленіе фосфорной кислоты отъ металловъ.

#### 1. Отдѣленіе отъ металловъ I и II группъ.

Въ солянокислый растворъ<sup>2)</sup> пропускаютъ сѣроводородъ, причемъ всѣ члены этихъ двухъ группъ металловъ выпадаютъ въ видѣ сульфидовъ, фосфорная же кислота остается въ растворѣ.

Отъ свинца фосфорную кислоту можно легко отдѣлить, осадивъ первый сѣрной кислотой въ видѣ сѣрнокислаго свинца.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIII (1894), стр. 341.

<sup>2)</sup> Серебро, если оно имѣется, осаждаютъ въ видѣ хлористаго серебра; отфильтровавъ его, фильтратъ обрабатываютъ сѣроводородомъ.

## 2. Отдѣленіе отъ металловъ III группы.

а) Сначала выдѣляютъ фосфорную кислоту въ видѣ фосфорно-молибденовокислаго аммонія по стр. 309. Для опредѣленія металловъ, выпариваютъ фильтратъ, содержащій молибденъ и несодержащій фосфорной кислоты, послѣ прибавленія сѣрной кислоты, до сиропообразной консистенціи, осторожно нагреваютъ на голомъ огнѣ до полного удаленія азотной кислоты, разбавляютъ по охлажденіи водой, растворъ вливаютъ въ бутылку для нагреванія подъ давленіемъ, насыщаютъ на холоду сѣроводородомъ, затѣмъ закрываютъ бутылку и нагреваютъ ее нѣкоторое время на водяной банѣ, причеиъ молибденъ выдѣляется въ видѣ красивыхъ крупныхъ хлопьевъ. Охладивъ, открываютъ очень медленно бутылку и отфильтровываютъ сѣрнистый молибденъ. Теперь фильтратъ свободенъ отъ молибденовой и фосфорной кислотъ и его можно употребить для опредѣленія металловъ по стр. 64—116.

б) Фосфорную кислоту выдѣляютъ, какъ указано при а), фильтратъ дѣлаютъ слабо-аммиачнымъ, пропускаютъ сѣроводородъ, даютъ нѣкоторое время постоять, пока растворъ не станетъ красно-желтымъ, фильтруютъ и промываютъ водой, содержащей сѣрнистый аммоній. Всѣ металлы находятся въ осадкѣ, молибденъ же переходитъ въ фильтратъ въ видѣ сульфосоли.

*Примѣчаніе.* Въ присутствіи никкеля небольшія количества послѣдняго переходятъ большею частью въ фильтратъ, вслѣдствіе растворимости сѣрнистаго никкеля въ сѣрнистомъ аммоніи; поэтому методъ а) въ этомъ случаѣ даетъ лучшіе результаты.

### Отдѣленіе отъ желѣза, кобальта, марганца и цинна.

Если растворъ содержитъ желѣзо въ видѣ окиси желѣза, то его подкисляютъ соляной кислотой, насыщаютъ сѣроводородомъ, прибавляютъ на каждый граммъ смѣси окисловъ 3 гр. винной кислоты, растворъ дѣлаютъ слабо-аммиачнымъ и, закрывъ колбу пробкой, оставляютъ стоять на ночь. Въ выдѣлившемся осадкѣ находятся всѣ металлы въ видѣ сульфидовъ, несодержащихъ фосфорной кислоты. Фильтруютъ, промываютъ водой, содержащей сѣрнистый аммоній, осадокъ растворяютъ въ какой-либо кислотѣ и затѣмъ обрабатываютъ растворъ по стр. 106 и 113.

### Отдѣленіе отъ хромовой кислоты.

Если растворъ содержитъ свободную ѣдкую или углекислую щелочь, то его слабо подкисляютъ разбавленной азотной кислотой, затѣмъ дѣлаютъ его слабощелочнымъ посредствомъ амміака и осаждаютъ фосфорную кислоту магнизальной смѣсью по стр. 309.

## 3. Отдѣленіе отъ кальція, стронція, барія, магнія и щелочныхъ металловъ.

Къ солянокислому раствору прибавляютъ углекислый аммоній до образованія остающейся незначительной мути<sup>1)</sup>, которую

<sup>1)</sup> Когда на-ряду съ фосфорной кислотой пмѣются только щелочные металлы, то муть отъ прибавленія углекислаго аммонія не образуется. Въ этомъ случаѣ жидкость точно нейтрализуютъ углекислымъ аммоніемъ.

снова растворяютъ, прибавивъ нѣсколько капель соляной кислоты. Затѣмъ приливаютъ по каплямъ хлорнаго желѣза до тѣхъ поръ, пока жидкость, находящаяся надъ образовавшимся желто-бѣлымъ осадкомъ фосфорнокислой соли окиси желѣза, не окрасится въ явственно бурый цвѣтъ, послѣ чего разбавляютъ горячей водой до 300—400 к. см., нагреваютъ до кипѣнія, кипятятъ 1 минуту, фильтруютъ и промываютъ окончательно горячей водой, содержащей уксуснокислый аммоній. Теперь въ фильтратѣ находятся щелочно-земельные или щелочные металлы, которые опредѣляются по удаленіи аммонійныхъ солей и раствореніи остатка въ соляной кислотѣ по стр. 60 и слѣд. и по стр. 33. Въ осадкѣ находится фосфорная кислота.

**Сѣрноватистая кислота =  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Мол. вѣсъ = 114.136.**

*Опредѣляется въ видѣ сѣрнокислаго барія ( $\text{BaSO}_4$ ).*

Въ водному раствору сѣрноватистокислой щелочи прибавляютъ амміачный перекиси водорода или амміачный растворъ надъуглекислой соли, нагреваютъ продолжительное время на водяной банѣ, затѣмъ нагреваютъ до кипѣнія для полного разложенія перекиси водорода, слабо подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ образовавшуюся сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ въ видѣ сѣрнокислаго барія, который и взвѣшиваютъ. 2 мол.  $\text{BaSO}_4$  отвечаютъ 1 мол.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Опредѣленіе сѣрноватистой кислоты производится значительно быстрѣе и изящнѣе объемнымъ путемъ (срав. II часть, Йодометрія).

Объ остальныхъ кислотахъ этой группы: **мышьяковистой, мышьяковой, ванадіевой и хромовой** говорилось уже при металлахъ, что же касается **іодной кислоты**, то ее опредѣляютъ точно такъ же, какъ іодноватую (см. стр. 308).

## Группа V.

*Азотная, хлорноватая и хлорная кислоты.*

**Азотная кислота =  $\text{HNO}_3$ . Мол. вѣсъ = 63.018.**

*Опредѣляется въ видѣ азотнокислаго нитрона ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), пятиокси азота ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), амміака ( $\text{NH}_3$ ), окиси азота ( $\text{NO}$ ) и объемнымъ путемъ.*

### 1. Опредѣленіе азотной кислоты въ видѣ азотнокислаго нитрона по М. Busch'у.<sup>\*)</sup>

Открытое М. Busch'емъ основаніе, дифенил-энданилогидротріазоль, ради краткости названное „нитрономъ“, образуетъ съ азотной кислотой труднорастворимый, кристаллическій, легко от-

<sup>\*)</sup> М. Busch, В. В. 38 (1905), стр. 861. — См. также А. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, стр. 494.

фильтровываемый нитратъ,  $C_{20}H_{16}N_4, HNO_3$ . Этотъ нитронъ можетъ поэтому служить для выдѣленія и количественнаго опредѣленія азотной кислоты.

*Производство опредѣленія:*

Вещество, содержащее около 0.1 гр. азотной кислоты, растворяютъ въ 89—100 к. см. воды, прибавляютъ 10 капель разбавленной сѣрной кислоты, нагреваютъ почти до кипѣнія и приливаютъ въ одинъ приемъ 10—12 к. см. раствора уксуснокислаго нитрона<sup>1)</sup>. Послѣ 1½—2 часового стоянія въ ледяной водѣ, сливаютъ съ осадка жидкость, блѣдно-желтоватаго цвѣта, черезъ *Goosch-Neubauer*'овскій платиновый тигель и смываютъ осадокъ вмѣстѣ съ маточнымъ растворомъ въ тигель, послѣ чего старательно отсасываютъ, промываютъ 10—12 к. см. ледяной воды, которую приливаютъ небольшими порціями, каждый разъ старательно отсасывая. Сушатъ затѣмъ при 110° до постояннаго вѣса и взвѣшиваютъ. Если вѣсъ взятаго вещества былъ а, азотнокислаго нитрона—р, то содержаніе  $NO_3$  вычисляется согласно уравненію:

$$C_{20}H_{16}N_4, HNO_3 : NO_3 = p : s$$

$$s = \frac{NO_3}{C_{20}H_{16}N_4, HNO_3} \cdot p$$

и въ процентахъ:

$$a : \frac{NO_3}{C_{20}H_{16}N_4, HNO_3} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot NO_3}{C_{20}H_{16}N_4, HNO_3} \cdot \frac{p}{a} = \frac{6 \cdot 201}{375 \cdot 186} \cdot \frac{p}{a} = 16 \cdot 5277 \cdot \frac{p}{a} = \% NO_3.$$

*Примѣчаніе.* Опредѣленію азотной кислоты по нитронному методу мѣшаютъ: бромистый и іодистый водородъ, азотистая, хромовая, хлорноватая и хлорная кислоты, а также рѣже встрѣчающіяся кислоты: роданистоводородная, желѣзо — и желѣзистосинеродистая, никриновая и щавелевая кислоты. Всѣ эти кислоты образуютъ болѣе или менѣе трудно растворимыя соли нитрона; поэтому ихъ не должно быть или ихъ необходимо удалять или разрушить передъ осажденіемъ азотной кислоты.

*Бромистый водородъ* разрушаютъ, прибавляя къ нейтральному раствору по каплямъ хлорной воды и кипятя до тѣхъ поръ, пока желтое окрашиваніе уже не будетъ больше появляться.

<sup>1)</sup> Реактивъ, ацетатъ нитрона, готовятъ путемъ растворенія 10 гр. нитрона (приготавлиаемаго *E. Merck*'омъ въ Дармштадтѣ)\*), въ 100 к. см. 5%-ной уксусной кислоты. Большею частью красноватый растворъ сохраняется въ темной стеклянкѣ безъ измѣненія долгое время.

<sup>\*)</sup> Нитронъ довольно дорогой препаратъ. Его можно легко регенерировать изъ полученныхъ осадковъ азотнокислаго нитрона. Для этого соль взбалтываютъ съ амміакомъ и выдѣлившееся основаніе извлекаютъ хлороформомъ.

*Иодистый водородъ* можетъ быть удаленъ, если къ нейтральному раствору прибавить избытокъ иодноватокислаго калия, подкислить уксусной кислотой и кипятить до удаленія выдѣлившагося іода. Иодноватая кислота не мѣшаетъ, такъ какъ иодноватокислый нитронъ легко растворимъ.

*Азотистую кислоту* можно удалить, если концентрированный растворъ (0.2 гр. вещества въ 5—6 к см. воды) по каплямъ приливать къ тонкому порошку сѣрнокислаго гидразина.

*Хромовая кислота* восстанавливается сѣрнокислымъ гидразиномъ.

Чтобы имѣть понятіе о растворимости различныхъ солей нитрона, я привожу слѣдующія *приблизительныя* числа:

100 к. см. слабopодкисленной воды растворяютъ при обыкновенной температурѣ:

Около 0.0099 гр.	азотнокисл. нитрона,	что отвѣчаетъ 0.0017 гр.	$\text{HNO}_3$
" 0.61	" бромистаго нитрона,	" "	0.125 " $\text{HBr}$
" 0.017	" іодистаго нитрона	" "	0.005 " $\text{HI}$
" 0.19	" азотистокислаго нитрона.	" "	0.022 " $\text{HNO}_2$
" 0.06	" хромовокислаго	" "	0.011 " $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
" 0.12	" хлорноватокислаго	" "	0.022 " $\text{HClO}_3$
" 0.008	" хлорнокислаго	" "	0.002 " $\text{HClO}_4$
" 0.04	" роданистаго	" "	0.007 " $\text{HCNS}$

Эти числа не претендуютъ на большую точность; они даютъ лишь приблизительный порядокъ величинъ растворимости. Во всякомъ случаѣ, растворимость нитрата нѣсколько велика, растворимость же остальныхъ солей показана слишкомъ малой, потому что по даннымъ *Busch'a* азотная кислота при указанной концентраціи еще реагируетъ на уксуснокислый нитронъ, тогда какъ остальные кислоты не реагируютъ.

Принимая во вниманіе незначительную растворимость азотнокислаго нитрона, слѣдовало бы ожидать при опредѣленіи азотной кислоты слишкомъ низкихъ результатовъ. Однако, по *Busch'у* и *Gutbier'у*, этого не бываетъ; поэтому нужно предположить, что азотнокислый нитронъ содержитъ немного окклюдиrowаннаго уксуснокислаго нитрона, вслѣдствіе чего ошибка, происходящая отъ неполноты осажденія компенсируется.

## 2. Опредѣленіе азотной кислоты въ видѣ пятиокси азота по Reich'у.<sup>1)</sup>

Этотъ методъ основанъ на томъ, что при прокаливаніи тщательно приготовленной смѣси сухого нитрата съ избыткомъ кремневой кислоты выдѣляется пятиокись азота согласно уравненію:



Количество выдѣлившейся пятиокси азота узнается изъ разницы въ вѣсѣ до и послѣ прокаливанія.

Этотъ методъ находитъ лишь ограниченное примѣненіе, потому что изслѣдуемый нитратъ не долженъ содержать, кромѣ

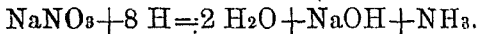
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Ch. 1 (1862), s. 86.



азотной кислоты, никакихъ другихъ летучихъ составныхъ частей, что въ практикѣ рѣдко встрѣчается.

### 3. Опредѣленіе азотной кислоты въ видѣ амміака.

Чаще всего азотную кислоту возстановляютъ въ амміакъ въ щелочномъ растворѣ посредствомъ алюминія или цинка, но лучше всего посредствомъ сплава *Devarda* (см. т. I, стр. 6):



Послѣ возстановленія растворъ дестиллируютъ, образовавшійся амміакъ собираютъ, проще всего, въ пріемникъ съ титрованной кислотой, избытокъ кислоты обратно титруютъ титрованнымъ растворомъ ѣдкой щелочи и изъ количества затраченной кислоты вычисляютъ количество амміака, а слѣдовательно и азотной кислоты; наконецъ, амміакъ можно поглощать соляной кислотой и затѣмъ опредѣлять его въ видѣ хлороплатината аммонія или въ видѣ платины (см. стр. 45).

### Опредѣленіе азотной кислоты по способу *Devarda*.<sup>1)</sup>

0.5 гр. азотнокислой соли всыпаютъ въ эrlenмейеровскую колбу К (рис. 68), емкостью въ 600—800 к. см., растворяютъ въ 100 к. см. воды, прибавляютъ 5 к. см. алкоголя и 50 к. см. ѣдкаго калц. уд. вѣса 1.3 и затѣмъ 2—2½ гр. порошка сплава *Devarda*<sup>2)</sup>, и сейчасъ же соединяютъ, какъ это изображено на рисункѣ, съ дестилляціоннымъ приборомъ. Трубка *Péligot* (А) конструирована по предложенію *E. Pannertz*'а<sup>3)</sup>. Лѣвое колѣно ея соединено съ среднимъ шарикомъ посредствомъ согнутой трубки, что устраняетъ поднятіе жидкости толчками въ лѣвомъ колѣнѣ. Газоотводная трубка (изъ калийнаго стекла), соединяющая перегонную колбу К съ трубкой *Péligot* А, имѣетъ въ діаметрѣ около 1 см. и внутри перегонной колбы снабжена боковымъ отверстіемъ (о), что наиболѣе хорошо устраняетъ захватываніе перегоняющимся амміакомъ щелочной жидкости. Въ трубку А вливаютъ 20 к. см., а въ трубку В—5 к. см. ½ нормальной сѣрной кислоты<sup>4)</sup>. А и В соединены посредствомъ Г-образной трубки, верхній конецъ которой снабженъ зажимомъ и каучуковой трубкой. Это даетъ возможность подвѣшивать въ трубкѣ кусочекъ красной лакмусовой бумаги.

Приготовивъ такимъ образомъ приборъ, нагрѣваютъ слегка колбу К, чтобы только дать толчокъ медленно начинающейся реакціи, затѣмъ пламя отставляютъ, предоставивъ аппаратъ самому себѣ. Черезъ часъ реакція закончена, что узнается по уменьшив-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIII, (1894), стр. 113.

<sup>2)</sup> *Devarda*'вскій сплавъ прекраснаго качества можно пріобрѣтать на алюминіевомъ заводѣ въ Neuhausen'ѣ.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XXXIX, (1900), стр. 318.

<sup>4)</sup> Трубка *Péligot* вмѣщаетъ около 250 к. см. 20 к. см. ½ нормальной сѣрной кислоты необходимо настолько разбавить водой, чтобы трубки подъ шариками обонхъ колѣнъ были выполнены жидкостью. Точно также и 5 к. см. въ В.

шемуся выдѣленію водорода. Теперь нагреваютъ медленно до кипѣнія, продолжая кипятить до тѣхъ поръ, пока около половины жидкости, находящейся въ К не перегонится въ А, для чего необходимо около  $\frac{1}{2}$  часа. Въ теченіе послѣднихъ 10 минутъ пропускаютъ черезъ трубку г медленную струю воздуха, которая предварительно проходитъ черезъ промывалку съ сѣрной кислотой.

При правильномъ веденіи перегонки весь амміакъ перегоняется въ А; даже слѣды его не попадаютъ въ В и находящаяся въ трубкѣ Т красная лакмусовая бумажка не показываетъ и слѣдовъ сняго окрашиванія.

Закончивъ перегонку, открываютъ зажимъ на трубкѣ г, удаляютъ пламя и перегонную колбу. Въ содержимому трубки А прибавляютъ немного гелиантина, отчего жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ, содержимое трубки В переливаютъ въ А, спо-

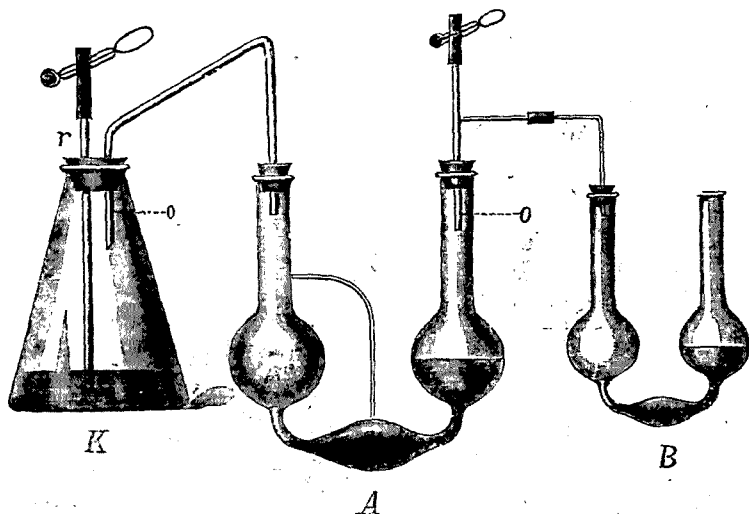


Рис. 68.

лакиваютъ В водой, обратно оттитровываютъ избытокъ сѣрной кислоты  $\frac{1}{2}$  нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали <sup>1)</sup> до появленія желтаго окрашиванія и вычисляютъ слѣдующимъ образомъ количество азотной кислоты:

Взято было 25 к. см.  $\frac{1}{2}$  нормальной сѣрной кислоты. Для обратнаго титрованія потребовалось t к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. KOH, слѣдовательно 25—t к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были нейтрализованы амміакомъ, выдѣлившимся изъ 0.5 гр. нитрата, взятаго для анализа.

Такъ какъ 1 гр.-мол. HNO<sub>3</sub> (=63.018 гр.) даетъ при восстановленіи 1 гр.-мол. NH<sub>3</sub> (=17.034 гр.) и 1000 к. см.  $\frac{1}{2}$  нормальной сѣрной кислоты отвѣчаютъ  $\frac{1}{2}$  гр.-мол. NH<sub>3</sub> (=8.517 гр.), то 1000 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отвѣчаютъ  $\frac{1}{2}$  гр.-мол. HNO<sub>3</sub> (=31.509 гр.). 1 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отвѣчаетъ  $\frac{1}{2000}$  гр.-мол.

<sup>1)</sup> О приготовленіи полунормальныхъ растворовъ сѣрной кислоты и ѣдкаго кали см. во II части, Алкалиметрія.

$\text{HNO}_3$  (=0.031509 гр.), а (25— $t$ ) к. см.  $\frac{1}{2}$  норм.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — (25— $t$ ).  
0.031509 гр.  $\text{HNO}_3$  и въ процентахъ:

$$0.5 : (25-t) \cdot 0.031509 = 100 : x$$

$$x = 6.3018 \cdot (25-t) = \% \text{NO}_3$$

**Определение азотной кислоты въ видѣ окиси азота по Schlösing'у и Grandeau.** (Видоизмѣнено Tiemann'омъ и Schulze).<sup>1)</sup>

*Принципъ метода.* Если нагревать нитратъ съ хлористымъ желѣзомъ и соляной кислотой, то азотная кислота возстановляется въ окись азота:

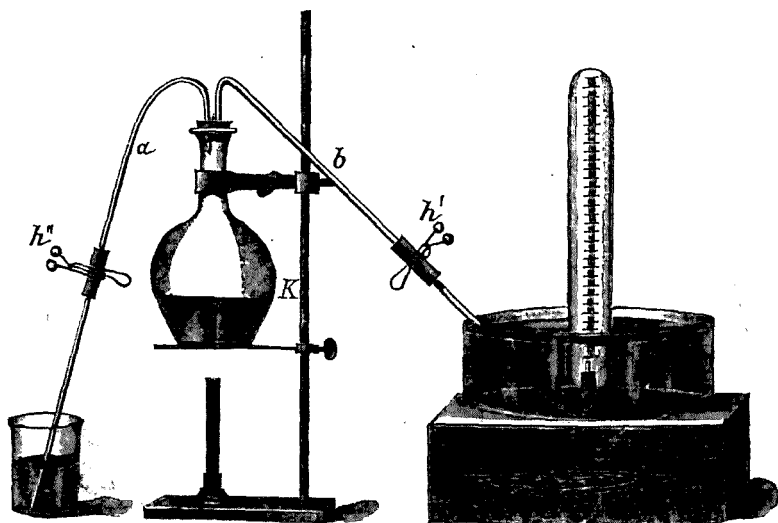
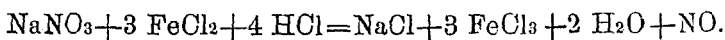


Рис. 69.

Выдѣляющуюся окись азота собираютъ, измѣряютъ ея объемъ и изъ найденнаго объема вычисляютъ вѣсъ ея.

Методъ Schlösing'a въ первоначальной своей формѣ<sup>2)</sup> мало примѣнялся въ аналитической химіи, въ виду того аппарата, который для него необходимъ; напротивъ, этотъ же методъ, видоизмѣненный Grandeau<sup>3)</sup>, представляетъ собой одинъ изъ лучшихъ методовъ для опредѣленія азотной кислоты.

Необходимый для этого приборъ, изображенный на рис. 69, состоитъ изъ колбы для разложенія К, емкостью въ 150 к. см., закрывающейся посредствомъ каучуковой пробки съ двойнымъ отверстіемъ. Черезъ одно отверстіе проходитъ трубка  $b$ , отрѣзанная непосредственно подъ нижней поверхностью пробки; че-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. IX (1870), стр. 401 и В. В. VI. (1873), стр. 1041.

<sup>2)</sup> Annales de chim. et de phys. [3] 40, 479 (1853).

<sup>3)</sup> Grandeau. Analyse chimique appliquée à l'agriculture.

резь другое отверстие проходит трубка а<sup>1</sup>), заканчивающаяся на 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> см. ниже пробки оттянутым концомъ, діаметромъ приблизительно въ 1 мм. Трубка b соединена посредствомъ каучука, длиной въ 5 см., скрѣпленнаго проволочной перевязью, какъ это изображено на рисункѣ, со второй трубкой, нижній конецъ которой съ надѣтымъ на него каучукомъ выдается на 5 см. въ измѣрительный приборъ. Трубка а также соединена посредствомъ каучука съ прямой трубкой.

#### *Необходимые растворы:*

1. *Растворъ азотнокислой соли известнаго содержанія.* Растворяють 2.0232 гр. путемъ кристаллизаціи очищенной и высушенной при 160° селитры въ 1 литрѣ. 50 к. см. такого раствора выдѣляютъ при 0° и 760 мм. давленія 22.41 к. см. NO.

2. *Растворъ хлористаго желѣза,* получающійся раствореніемъ 20 гр. желѣза (гвоздей) въ 100 к. см. соляной кислоты, уд. вѣса 1.124.

3. *Соляная кислота,* уд. вѣса 1.1.

#### *Производство опредѣленія.*

Сначала вливають въ колбу К 10 к. см. воды и отмѣчаютъ на наружной стѣнкѣ цвѣтнымъ карандашемъ уровень воды, затѣмъ приливають еще 40 к. см. и снова отмѣчаютъ уровень.

Вывливъ затѣмъ воду, въ колбу вливають 50 к. см. нормальнаго раствора нитрата, плотно вставляютъ пробку съ обѣими трубками а и b, открываютъ зажимы h' и h'' и нагрѣвають содержимое колбы на голомъ огнѣ до кипѣнія (проволочной сѣтки не нужно, пламя должно лизать дно колбы) до тѣхъ поръ, пока изъ нижняго конца трубки b не прекратится выдѣленіе пузырьковъ воздуха, поднимающихся вверхъ черезъ прокипяченную воду ванны. Чтобы убѣдиться въ полномъ вытѣсненіи воздуха, сдавливають указательнымъ и большимъ пальцами каучуковую трубку при h', причемъ, если воздухъ совершенно вытѣсненъ, то жидкость быстро движется назадъ въ трубку b и при этомъ ясно ощущается толчокъ. Закрывъ затѣмъ кранъ h', продолжаютъ кипятить, пока 50 к. см. раствора нитрата не выпарятся до объема въ 10 к. см., послѣ чего удаляютъ пламя и одновременно закрываютъ кранъ h''. Нижній конецъ трубки а, погруженный въ дестиллированную воду, тотчасъ наполняется послѣдней до крапа. Вслѣдствіе конденсаціи паровъ, въ К образуется безвоздушное пространство, что узнается по спаданію каучуковыхъ трубокъ при h' и h''.

Теперь вливають въ стаканъ 30 к. см. раствора хлористаго желѣза, отмѣчаютъ цвѣтнымъ карандашемъ уровень жидкости въ стаканѣ, затѣмъ вливають еще 20 к. см. и снова отмѣчаютъ уровень. Нижній конецъ трубки а погружаютъ въ растворъ хлористаго желѣза такъ, чтобы онъ находился надъ нижней мѣткой, открываютъ кранъ h'' и даютъ притечь въ колбу К 20 к. см. рас-

<sup>1</sup>)Grandeaui замѣнилъ трубку а воронкообразной трубкой, снабженной краномъ. Tiemann и Schulze предпочитаютъ воронкообразной трубкѣ прямую трубку а, лучше функционирующую.

твора хлористаго желѣза. Затѣмъ замѣняютъ стаканъ съ хлористымъ желѣзомъ стаканомъ, въ которомъ находится прокипяченная холодная дистиллированная вода. Конецъ трубки а не долженъ висѣть въ водѣ вертикально, но, поскольку возможно, наклонно. Благодаря этому, болѣе тяжелый по удѣльному вѣсу растворъ хлористаго желѣза, находящійся въ трубкѣ а, стекаетъ въ воду, между тѣмъ какъ чистая вода подымается въ трубку. Когда нижняя часть трубки а выполнена чистой водой, ее погружаютъ въ стаканъ съ соляной кислотой уд. вѣса 1:1 и даютъ около 20 ж. см. кислоты притечь въ колбу К, затѣмъ выпускаютъ въ послѣднюю еще 3—4 ж. см. воды, чтобы вытѣснить изъ а соляную кислоту. Послѣ этого наполняютъ измѣрительный цилиндръ, емкостью въ 50 ж. см., прокипяченной водой, опрокидываютъ его надъ нижнимъ концомъ трубки б, какъ это видно по рисунку, и снова нагреваютъ содержимое колбы К. Какъ только спавшіяся каучуковыя трубки начнутъ возвращаться къ своей первоначальной формѣ, открываютъ кранъ h', одновременно сдавливая пальцами каучукъ. Если жидкость больше не поднимается по трубкѣ б, то оставляютъ каучукъ свободнымъ, причемъ выдѣляющійся NO начинаетъ спокойно собираться въ измѣрительной трубкѣ. Послѣ того какъ выпарилось около половины объема жидкости, замѣтнаго выдѣленія NO уже не наблюдается; тѣмъ не менѣе бурая окраска раствора служитъ признакомъ, что окись азота въ немъ еще находится. Чтобы вытѣснить ее изъ жидкости, удаляютъ пламя, закрываютъ h' и даютъ охладиться. Вслѣдствіе образовавшейся пустоты, остатокъ окиси азота легко удаляется изъ жидкости. Тогда снова нагреваютъ содержимое колбы до кипѣнія, открываютъ кранъ h', какъ только каучукъ начнетъ выпрямляться, и продолжаютъ кипятить до тѣхъ поръ, пока жидкость въ колбѣ не достигнетъ нижней мѣтки. Удаливъ затѣмъ пламя закрываютъ h' и переносятъ измѣрительную трубку съ окисью азота въ цилиндръ съ дистиллированной водой при комнатной температурѣ. Чтобы трубка не опускалась на дно цилиндра, на верхній конецъ ея надѣваютъ большую пробку, такъ что она плаваетъ въ водѣ. Спустя 15—20 минутъ, трубку при помощи пробки поднимаютъ изъ воды настолько, чтобы вода въ ней и въ цилиндрѣ была на одномъ уровнѣ и отсчитываютъ объемъ, одновременно записавъ температуру воды въ цилиндрѣ (все время въ цилиндрѣ долженъ находиться чувствительный точный термометръ) и показаніе барометра.

Найденный такимъ образомъ объемъ приводится къ 0° и 760 мм. Если наблюдаемый объемъ при t°С и В мм. давленія = V, и w—упругость паровъ при t°, то приведенный къ нормальной температурѣ и нормальному давленію объемъ

$$V_0 = \frac{V(B-w) \cdot 273}{760(273+t)}$$

Такъ какъ 50 ж. см. эмпирически нормальнаго раствора азотнокислаго калия содержатъ 0.10116 гр. KNO<sub>3</sub>, что отвѣчаетъ 0.06201

1) Производить съ нормальнымъ растворомъ 3—4 опыта и брать среднее.

гр.  $\text{NO}_3$ , то выдѣлившіеся  $V_0$  к. см. окиси азота отвѣчаетъ 0.06201 гр.  $\text{NO}_3$ .

Затѣмъ продѣлываютъ такой же опытъ съ 50 к. см. неизвѣстнаго раствора нитрата, приготовляемаго всегда такъ, чтобы въ немъ находилось приблизительно такое же количество окиси азота, какое выдѣляютъ 50 к. см. нормальнаго раствора. Предположимъ, что найденный объемъ окиси азота при  $t'^\circ \text{C}$ . и барометрическомъ давленіи  $B'$  мм. равенъ  $V'$ . Упругость паровъ при  $t'^\circ = w'$ . Этотъ объемъ, приведенный къ  $0^\circ$  и 760 мм. будетъ равенъ:

$$V'_0 = \frac{V' (B' - w') 273}{760 (273 + t')}$$

$$V_0 : 0.06201 = V'_0 : x$$

отсюда  $x = \frac{V_0' \cdot 0.06201}{V_0} =$  гр.  $\text{NO}_3$  въ 50 к. см. раствора.

*Примѣчаніе.* Недопустимо непосредственное вычисленіе въса  $\text{NO}_3$  изъ найденнаго объема окиси азота, потому что въ колбѣ, въ которой производится разложеніе, всегда остается немного  $\text{NO}$  и поэтому получается количество ниже дѣйствительнаго. Вышеописанный способъ устраниваетъ эту ошибку и даетъ правильные результаты.

L. L. de Koninck <sup>1)</sup> конструировалъ аппаратъ, не дающій жидкости подыматься обратно въ колбу для разложенія и позволяющій одновременно произвести цѣлый рядъ опытовъ непосредственно другъ за другомъ, причемъ не нужно каждый разъ очищать аппаратъ и кипятить для полученія безвоздушнаго пространства.

Укажу еще на работу C. Liechti и E. Ritter'a <sup>2)</sup>.

### Опредѣленіе содержанія азотной кислоты въ питьевой или минеральной водѣ.

Въ фарфоровой чашкѣ выпариваютъ 100—300 к. см. изслѣдуемой воды приблизительно до объема въ 40—50 к. см., прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа и затѣмъ, по каплямъ, разбавленной соляной кислоты, не содержащей азотной кислоты, до появленія краснаго окрашиванія. Къ полученному такимъ образомъ слабокислomu раствору прибавляютъ нѣсколько капель раствора соды до очень слабощелочной реакціи (растворъ становится желтымъ), смываютъ все содержимое чашки въ колбу для разложенія К, (рис. 69) и далѣе поступаютъ точно такъ, какъ указано на стр. 326, съ той только разницей, что газъ собираютъ не надъ водой, но надъ прокипяченнымъ  $10^0/0$ -нымъ растворомъ ѣдкаго натра. Это рекомендуется съ тою цѣлью, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ поглощеніи двуокиси углерода, которая выдѣляется одновременно съ окисью азота.

Разложивъ указаннымъ путемъ изслѣдуемую воду, опытъ

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 33, (1894), стр. 300.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 42, (1903), стр. 205.

повторяютъ съ такимъ количествомъ нормальнаго раствора азотной кислоты, которое выдѣляетъ приблизительно такое же количество окиси азота, какое выдѣляетъ вода. Вычисленіе производятъ вышеприведеннымъ путемъ.

*Примѣчаніе.* Нейтрализація выпаренной пробы питьевой воды не абсолютно необходима, но она безусловно нужна для минеральныхъ водъ, потому что при прибавленіи къ послѣднимъ соляной кислоты происходитъ столь сильное выдѣленіе двуокиси углерода, что колба можетъ лопнуть.

Объ опредѣленіи азотной кислоты объемнымъ путемъ см. II часть, Ацидиметрія, и по способу *Lunge* см. III часть.

### **Хлорноватая кислота = $\text{HClO}_3$ Мол. вѣсъ = 84.458.**

*Опредѣляется въ видѣ: Хлористаго серебра ( $\text{AgCl}$ ), объемнымъ и газометрическимъ путемъ.*

Чтобы опредѣлить хлорноватую кислоту въ видѣ хлористаго серебра необходимо предварительно возстановить соль хлорноватой кислоты въ хлоридъ, посредствомъ сѣрнокислой соли закиси желѣза или цинка.

*Возстановленіе сѣрнокислой солью закиси желѣза.*

Растворяютъ около 0.3 гр. хлорноватокислой соли въ 100 к. см. воды, къ раствору прибавляютъ 50 к. см. раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза, содержащаго въ литрѣ 100 гр. кристаллической сѣрнокислой соли закиси желѣза, нагреваютъ при постоянномъ помѣшиваніи до начала кипѣнія и оставляютъ при такой температурѣ 15 минутъ. По охлажденіи приливаютъ азотной кислоты до тѣхъ поръ, пока не растворится выдѣлившаяся основная сѣрнокислая соль закиси желѣза, осаждаютъ на холоду азотнокислымъ серебромъ, фильтруютъ и взвѣшиваютъ хлористое серебро.

1 гр. хлористаго серебра отвѣчаетъ 0.8551 гр.  $\text{KClO}_3$ .

*Возстановленіе цинкомъ.*

Хотя соли хлорноватой кислоты возстановляются въ нейтральномъ растворѣ цинкомъ или сплавомъ Devarda, тѣмъ не менѣе этотъ способъ возстановленія не рекомендуется при количественномъ опредѣленіи. Быстрѣе достигаютъ цѣли, возстановляя цинковой пылью въ слабомъ уксуснокисломъ растворѣ. Къ не очень разбавленному раствору хлорноватокислой соли прибавляютъ уксусной кислоты до появленія замѣтной кислой реакціи, затѣмъ избытокъ цинковой пыли, нагреваютъ до кипѣнія и продолжаютъ кипячить въ теченіе 1 часа. По охлажденіи прибавляютъ азотной кислоты до полного растворенія цинка, если нужно, то фильтруютъ, осаждаютъ азотнокислымъ серебромъ и взвѣшиваютъ въ видѣ хлористаго серебра.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ точные результаты, но уступаетъ предыдущему, такъ какъ требуетъ большей затраты времени.

Хлорноватокислые соли щелочных металлов не могут быть превращены *путем прокаливанія* въ хлориды *безъ потери*, безразлично, будетъ ли прокаливаніе производиться въ открытомъ тиглѣ или въ струѣ угольной кислоты. При этомъ всегда улетучивается хлоръ и немного щелочнаго металла, такъ что въ остаткѣ находится слишкомъ мало хлористаго щелочнаго металла (даже если послѣ прокаливанія выпаривать съ соляной кислотой). L. Blangey получалъ въ лабораторіи Цюрихскаго политехникума числа, уклонявшіяся отъ теоретическихъ на  $-0.3\%$  до  $-1.1\%$ .

Хлорноватокислые соли щелочных металлов могутъ быть количественно превращены въ хлориды по двумъ нижеслѣдующимъ методамъ:

#### а) Путемъ выпариванія съ соляной кислотой.

Къ хлорату во взвѣшенномъ фарфоровомъ тиглѣ прибавляютъ соляной кислоты (1:3), тигель накрываютъ часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ, пока не прекратится выдѣленіе хлора. Смывъ часовое стекло надъ тиглемъ, продолжаютъ выпаривать на водяной банѣ до-суха, затѣмъ снова накрываютъ тигель, нагрѣваютъ слегка на голомъ огнѣ до тѣхъ поръ, пока не прекратится растрескиваніе и затѣмъ, послѣ охлажденія, взвѣшиваютъ. Такимъ путемъ L. Blangey нашелъ въ среднемъ изъ 4 опытовъ  $100.02\%$  теоретическаго количества.

#### б) Путемъ нагрѣванія съ нашатыремъ.

Къ хлорноватокислой соли щелочнаго металла въ фарфоровомъ тиглѣ прибавляютъ тройное количество чистаго нашатыря, накрываютъ тигель часовымъ стекломъ и осторожно нагрѣваютъ на голомъ огнѣ, держа послѣдній все время въ движеніи, до тѣхъ поръ, пока весь нашатырь не будетъ удаленъ, послѣ чего взвѣшиваютъ. L. Blangey нашелъ въ среднемъ изъ двухъ опытовъ  $100.06\%$  теоретическаго количества.

### Хлорная кислота = $\text{HClO}_4$ . Мол. вѣсъ = 100.458.

*Опредѣляется въ видѣ хлористаго серебра ( $\text{AgCl}$ ).*

Соли хлорной кислоты не могутъ быть возстановлены въ хлориды ни сѣрноватокислой солью закиси желѣза, ни цинкомъ, ни повторнымъ выпариваніемъ съ концентрированной соляной кислотой<sup>1)</sup>. При прокаливаніи происходитъ всегда потеря въ хлорѣ и хлористой щелочи, такъ что и этотъ способъ, при которомъ ошибка иногда достигаетъ до  $1\%$ , не можетъ быть примѣненъ. Напротивъ, соли этой кислоты могутъ быть количественно возстановлены въ хлориды по *Winteler'y*, путемъ нагрѣванія въ трубкѣ съ концентрированной азотной кислотой и азотнокислымъ серебромъ, т. е. аналогично опредѣленію галоидовъ въ не-электролитахъ по *Carré*.

<sup>1)</sup> При выпариваніи съ соляной кислотой происходитъ замѣтное уменьшеніе въ вѣсѣ, причемъ хлоръ при этомъ не выдѣляется. Въ данномъ случаѣ происходитъ улетучиваніе небольшихъ количествъ освободившейся хлорной кислоты.



из'у (ср. стр. 226), или, что еще лучше, по *L. Blangey*'ю, путемъ нагрѣванія съ нашатыремъ.

### Превращеніе хлорнокислыхъ щелочныхъ металловъ въ хлористые путемъ нагрѣванія съ нашатыремъ.

Путемъ двукратнаго прокаливанія тщательно приготовленной смѣси изъ 0.5 гр. хлорнокислаго калия и 1½—2 гр. нашатыря<sup>1)</sup> въ платиновомъ тиглѣ, закрытомъ часовымъ стекломъ, легко удается хлорнокислую соль возстановить въ хлоридъ; нужно только слѣдить за тѣмъ, чтобы остающійся хлоридъ не плавился. При этой операціи значительно страдаетъ тигель, что, впрочемъ, на точность результата не оказываетъ никакого вліянія. *Blangey* такимъ путемъ нашелъ 100.06 и при второмъ опытѣ 100.08% теоретическаго количества. Но когда этотъ опытъ производился въ фарфоровомъ тиглѣ, то даже при трехкратномъ прокаливаніи, возстановленіе далеко не доходило до конца<sup>2)</sup>; поэтому явилось предположеніе, что платина въ данномъ случаѣ играетъ роль катализатора, что, въ дѣйствительности, и подтвердилось. Когда, именно, выпарили навѣску въ 0.4767 гр.  $\text{KClO}_4$  съ 1½ гр. нашатыря (въ фарфоровомъ тиглѣ) съ 1 к. см. раствора платино-хлористоводородной кислоты (содержащимъ 0.0918 гр. платины) на водяной банѣ до-суха, затѣмъ нагрѣли до удаленія хлористаго аммонія и полученный остатокъ еще 2 раза нагрѣвали, каждый разъ съ 1½ гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то въ остаткѣ получилось 0.2572 гр. хлористаго калия, что отвѣчаетъ 100.24%  $\text{KClO}_4$ . Повторное нагрѣваніе этого остатка съ 1½ гр. нашатыря уже не дало никакого измѣненія въ вѣсѣ<sup>3)</sup>.

### Опредѣленіе хлорной и хлорноватой кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Въ одной порціи возстановляютъ хлорноватокислую соль, по стр. 330, сѣрнокислой солью закиси желѣза и опредѣляютъ образовавшійся хлоридъ путемъ осажденія азотнокислымъ серебромъ и взвѣшиванія хлористаго серебра; на основаніи вѣса послѣдняго опредѣляется количество хлорноватой кислоты. Другую порцію трижды прокапываютъ съ нашатыремъ каждый разъ съ тройнымъ количествомъ послѣдняго въ старомъ платиновомъ тиглѣ или въ фарфоровомъ, по прибавленіи 1 к. см. платинохлористоводородной кислоты (нагрѣваніе производятъ такъ, какъ указано при хлорной кислотѣ, т. е. до удаленія  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), остатокъ отъ прокаливанія

<sup>1)</sup> Для превращенія въ парь 2 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  необходимо 1½—2 часа.

<sup>2)</sup> Такъ, 0.4395 гр.  $\text{KClO}_4$  дали послѣ трехкратнаго прокаливанія, каждый разъ съ 2 гр.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , остатокъ въ 0.3205 гр., между тѣмъ какъ при полномъ возстановленіи слѣдовало бы получить 0.2365 гр. остатка.

<sup>3)</sup> Часто на часовомъ стеклѣ, которымъ прикрытъ тигель, собирается значительный налетъ хлористой щелочи, вѣсъ которой долженъ быть опредѣленъ. Поэтому взвѣшиваютъ стекло+налетъ, смываютъ затѣмъ стекло водой и послѣ просушки опредѣляютъ его вѣсъ; разница даетъ вѣсъ хлористой щелочи. Впрочемъ, количество это очень мало; оно составляетъ, самое большее, нѣсколько децимиллиграммовъ. При очень осторожномъ прокаливаніи нашатыря, на часовомъ стеклѣ не осаждаются даже и слѣды хлористой соли щелочнаго металла.

выщелачиваютъ водой, отфильтровываютъ платину, весь хлоръ опредѣляютъ въ видѣ хлористаго серебра и изъ разницы вычисляютъ хлорную кислоту.

### Опредѣленіе хлорной, хлорноватой и соляной кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Предположимъ, что эти три кислоты находятся въ видѣ солей щелочныхъ металловъ.

Въ одной пробѣ опредѣляютъ хлоръ хлорида, осадивъ его въ видѣ хлористаго серебра, въ другой—хлоръ хлорноватокислой соли + хлоръ хлорида послѣ возстановленія сѣрнокислой солью закиси желѣза и въ третьей—весь хлоръ, послѣ прокаливанія съ нашатыремъ, какъ указано при хлорной кислотѣ.

### Группа VI.

*Сѣрная, фтористоводородная и кремне-фтористоводородная кислоты.*

**Сѣрная кислота =  $H_2SO_4$ . Мол. вѣсъ = 98.076.**

*Опредѣляется въ видѣ сѣрнокислаго барія ( $BaSO_4$ ).*

Опредѣленіе сѣрной кислоты чрезвычайно просто въ теоріи (осаждаютъ хлористымъ баріемъ, фильтруютъ и взвѣшиваютъ сѣрнокислый барій), но на практикѣ часто наталкиваешься на значительныя затрудненія.

Въ зависимости отъ способа выдѣленія сѣрнокислаго барія, получаютъ осадки различнаго состава, такъ что результаты бываютъ то слишкомъ высокіе, то слишкомъ низкіе.

### Ошибки, могуція происходить при осажденіи сѣрнокислаго барія.

I. *При осажденіи хлористаго барія чистой сѣрной кислотой.*

Если къ разбавленному слабо-кислому раствору хлористаго барія прибавить при температурѣ кипѣнія разбавленной сѣрной кислоты, то образующійся осадокъ содержитъ весь барій, за исключеніемъ очень малыхъ количествъ сѣрнокислаго барія, остающагося въ растворѣ. Но если осадокъ взвѣсить, то результаты получаются всегда слишкомъ низкіе даже и тогда, когда оставшаяся въ растворѣ часть, послѣ выпариванія жидкости до-суха, будетъ взвѣшена и принята во вниманіе. Сѣрнокислый барій содержитъ всегда *хлористый барій* въ такой формѣ, которая не можетъ быть удалена путемъ промыванія. Такимъ образомъ мы взвѣшиваемъ смѣсь сѣрнокислаго барія съ хлористымъ баріемъ, и такъ какъ молекулярный вѣсъ послѣдней соли меньше таковой же сѣрнокислаго барія, то долженъ получиться слишкомъ низкій результатъ. Для того, чтобы получить вѣрный результатъ, хлоръ въ осадкѣ долженъ быть замѣщенъ группой  $SO_4$ , что легко производится путемъ смачиванія осадка концентрированной сѣрной кис-

лотой и удалением избытка последней посредством нагревания до исчезновения бѣлыхъ паровъ сѣрной кислоты.

Вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ, выпадаетъ не только хлористый барій, но и всѣ баріевыя соли, особенно же *нитратъ* и *хлоратъ*. Но эти послѣдніе путемъ выпариванія съ сѣрной кислотой легко переходятъ въ сульфатъ и поэтому не вредятъ опредѣленію *барія*. При опредѣленіи барія безразлично, какъ производить осажденіе: приливать ли сѣрную кислоту *по каплямъ*, или *быстро*; результаты получаются всегда одинаковые.

## II. При осажденіи чистой сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ.

Тутъ мы имѣемъ дѣло съ процессомъ, который противоположенъ предыдущему, но при немъ уже не безразлично, приливать ли растворъ хлористаго барія къ сѣрной кислотѣ *по каплямъ* или въ *одинъ приемъ*; въ первомъ случаѣ получаютъ почти *вѣрныя* числа безъ всякой поправки, во второмъ же случаѣ — всегда слишкомъ большія числа для сѣрной кислоты, потому что, *при быстромъ осажденіи, въ осадокъ переходитъ значительно больше хлористаго барія, чѣмъ при медленномъ осажденіи.*

Чтобы опредѣлить истинное количество сѣрнокислаго барія, необходимо изъ полученнаго вѣса его вычесть вѣсъ содержащагося въ немъ хлористаго барія и прибавить къ нему вѣсъ оставшагося въ растворѣ сѣрнокислаго барія.

Для опредѣленія окклюдированнаго въ осадкѣ хлористаго барія можно поступать различно:

1. Сплавляютъ осадокъ съ 4-кратнымъ количествомъ соды, несодержащей хлора, сплавъ выщелачиваютъ водой, растворъ подкисляютъ азотной кислотой, несодержащей хлора и осаждаютъ хлоръ азотнокислымъ серебромъ въ видѣ хлористаго серебра, отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ (см. стр. 222).

2. Еще точнѣе способъ G. A. Hulett и L. H. Duschack'a <sup>1)</sup>. Большую часть осадка послѣ прокаливанія переносятъ въ U-образную трубку, одно колѣно которой оттянуто подъ прямымъ угломъ въ тонкую газъ-отводящую трубочку, вливаютъ концентрированной, не содержащей хлора сѣрной кислоты и нагреваютъ ее, вставивъ въ горячую воду. Сѣрнокислый барій легко растворяется въ горячей концентрированной сѣрной кислотѣ, а имѣющійся хлористый барій разлагается. Чтобы опредѣлить освобожденную соляную кислоту, пропускаютъ черезъ трубку, во все время опыта медленный токъ воздуха, предварительно проходящаго черезъ растворъ ѣдкаго кали, причемъ газъ-отводящую трубочку погружаютъ въ толстостѣнную пробирку съ  $\frac{1}{100}$  н. растворомъ азотнокислаго серебра. Въ теченіе 2—2½ часовъ весь хлористый водородъ вытѣсняется изъ сѣрной кислоты.

Вынувъ изъ пробирки газъ-отводящую трубочку, споласкиваютъ послѣднюю небольшимъ количествомъ воды и оттитровываютъ невыпавшее серебро по Gay-Lussac'у  $\frac{1}{100}$  н. соляной кислотой. (См. Объемный анализъ).

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 40 (1904), стр. 196.

Для опредѣленія оставшагося въ растворѣ сѣрнокислаго барія выпариваютъ фильтратъ отъ сѣрнокислаго барія до-суха, смачиваютъ полученный остатокъ нѣсколькими каплями концентрированной соляной кислоты, прибавляютъ воды, отфильтровываютъ небольшой осадокъ сѣрнокислаго барія и взвѣшиваютъ.

Вычисленіе дѣйствительнаго вѣса сѣрнокислаго барія. Предположимъ, что вѣсъ неочищеннаго сѣрнокислаго барія равенъ  $a$ , количество хлористаго барія, вычисленное путемъ титрованія хлора —  $b$  и оставшійся въ растворѣ сѣрнокислый барій —  $c$ ; въ этомъ случаѣ  $a - b + c =$  вѣсу чистаго сѣрнокислаго барія.

Но опытъ показалъ, что, при осажденіи чистой сѣрной кислоты путемъ прибавленія разбавленнаго раствора хлористаго барія по каплямъ, ошибки  $b$  и  $c$  почти равны и противоположны и поэтому общій вѣсъ  $a$  очень близокъ, по величинѣ, къ вѣсу чистаго сѣрнокислаго барія.

III. При осажденіи сульфатовъ хлористымъ баріемъ. Здѣсь условія болѣе сложны, чѣмъ при осажденіи чистой сѣрной кислоты, прежде всего потому, что сѣрнокислый барій легче растворимъ въ растворахъ солей, чѣмъ въ слабо подкисленной водѣ, а также и потому, что сѣрнокислый барій обладаетъ способностью окклюдировать не только хлористый барій, но и другія соли. Такъ, сѣрнокислый барій содержитъ изъ сульфатовъ трехвалентныхъ металловъ, а именно изъ сульфатовъ окиси желѣза, алюминія и хрома, значительныя количества этихъ солей, которыя при прокалываніи теряютъ  $SO_3$  и оставляютъ окисель. Остающаяся смѣсь  $BaSO_4 + R_2O_3$  вѣситъ, вслѣдствіе меньшаго молекулярнаго вѣса окиси, меньше того вѣса, который получился бы, еслибы вся сѣрная кислота находилась въ видѣ сѣрнокислаго барія; поэтому получающіеся результаты слишкомъ низки.

Въ такихъ случаяхъ необходимо отдѣлять трехвалентныя металлы отъ сѣрной кислоты до осажденія этой послѣдней. Окисное желѣзо осаждаютъ изъ разбавленнаго, слабо подкисленнаго раствора приблизительно при  $70^\circ$  большимъ количествомъ амміака<sup>2)</sup>.

Лишь послѣ удаленія трехвалентныхъ металловъ приступаютъ къ осажденію сѣрной кислоты въ видѣ сѣрнокислаго барія.

Сульфаты двухвалентныхъ металловъ окклюдировуются обыкновенно въ незначительной степени сѣрнокислымъ баріемъ и поэтому нѣтъ необходимости отдѣлять ихъ передъ осажденіемъ сѣрной кислоты. Но большія количества кальція, какія напр., встрѣчаются въ минеральныхъ водахъ, богатыхъ содержаніемъ гипса и въ цементахъ, должны быть всегда выдѣлены путемъ осажденія углекислымъ аммоніемъ и амміакомъ. Фильтратъ затѣмъ подкисляютъ и осаждаютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія.

<sup>1)</sup> P. Jannasch и Th. W. Richards, Journ. f. prakt. Ch. 39, стр. 321 (1889).

<sup>2)</sup> Чтобы воспрепятствовать образованію основной соли. См. опредѣленіе сѣры въ притѣ, стр. 258. Далѣе, Pattinson, Journ. Soc. Ch. Industr. 24 (1905), стр. 7. — G. Lunge и R. Stierlin, Bericht der Internationalen. Anal. Kommission in Rom 1906, стр. 381. — E. Hintz и H. Weber, Zeitschr. f. anal. Ch. 45 (1906), стр. 31. Отдѣленіе алюминія и хрома отъ сѣрной кислоты слѣдовало бы изучить подробнѣе.

Въ присутствіи азотной или хлорноватой кислотъ сѣрнокислый барій содержитъ значительныя количества азотнокислаго или хлорноватокислаго барія, который не можетъ быть затѣмъ удаленъ путемъ промыванія кипящей водой. Поэтому эти кислоты необходимо разрушить передъ осажденіемъ сѣрной кислоты путемъ выпариванія съ соляной кислотой.

Изъ всего сказаннаго вытекаетъ, что на практикѣ приходится большею частью имѣть дѣло съ опредѣленіемъ сѣрной кислоты въ растворѣ, содержащемъ значительныя количества хлорида аммонія или щелочного металла, сульфата аммонія или щелочного металла наряду съ свободной соляной кислотой. Но сѣрнокислые аммоній и щелочный металлъ также окклюдируются сѣрнокислымъ баріемъ, причемъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ относительно этихъ солей. Отсюда слѣдуетъ, что осажденіе сѣрнокислаго барія должно всегда производиться въ очень разбавленномъ растворѣ. Далѣе, такъ какъ растворимость увеличивается съ количествомъ соляной кислоты, то количество послѣдней должно быть доведено до minimum'a; совершенно отказаться отъ нея нельзя, потому что, въ противномъ случаѣ, сульфатъ барія выпадаетъ слишкомъ мелко-зернистымъ и легко проходящимъ черезъ фильтръ.

*Для количества сѣрной кислоты, отвѣчающаго 1—2 гр. сѣрнокислаго барія, осажденіе производятъ въ растворѣ, объема котораго равенъ 350—400 к. см. и который содержитъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1.17).*

Слѣдовательно, если имѣется *нейтральный* растворъ, то его разбавляютъ до 350 к. см. и прибавляютъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты.

Если растворъ *щелочной*, то, прибавивъ къ нему метилоранжа, нейтрализуютъ точно соляной кислотой, прибавляютъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты и разбавляютъ приблизительно до 350 к. см.

Наконецъ, если растворъ, содержащій соли, показываетъ *кислую* реакцію, то либо выпариваютъ его до суха, остатокъ послѣ выпариванія растворяютъ въ 350 к. см. воды и прибавляютъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты, либо прибавляютъ метилоранжъ, нейтрализуютъ амміакомъ и затѣмъ прибавляютъ 1 к. см. концентрированной соляной кислоты.

Приготовивъ такимъ путемъ растворъ, производятъ

*Осажденіе сѣрной кислоты изъ раствора, содержащаго соль аммонія или щелочного металла по Е. Hintz'у и Н. Weber'у.*

Растворъ нагреваютъ до кипѣнія и для каждого грамма ожидаемаго сѣрнокислаго барія прибавляютъ 10 к. см.  $\frac{1}{4}$  норм. раствора хлористаго барія, которые разбавляютъ до 100 к. см. и нагреваютъ до кипѣнія причемъ приливаніе производится въ *одинъ приемъ* при постоянномъ помѣшиваніи. Даютъ осадку постоять въ тепломъ мѣстѣ и черезъ  $\frac{1}{2}$  часа <sup>1)</sup> фильтруютъ, промываютъ, про-

<sup>1)</sup> При очень маломъ количествѣ сѣрнокислаго барія рекомендуется давать осадку стоять 12 часовъ до фильтрованія.

калпваютъ осадокъ, какъ указано на стр. 58 и взвѣшиваютъ. Изъ полученнаго вѣса вычисляютъ количество сѣрной кислоты.

*Примѣчаніе.* Въ присутствіи *щелочныхъ* или *аммоніевыхъ солей* растворъ хлористаго барія не долженъ быть прибавляемъ *по каплямъ*, какъ при осажденіи чистой сѣрной кислоты, такъ какъ по *E. Hintz'у* и *H. Weber'у* получаютъ осадки, содержащіе всегда сульфатъ аммонія или щелочного металла, и, вслѣдствіе этого получаютъ слишкомъ низкіе результаты. Если же осажденіе производить *быстро*, то въ осадокъ переходитъ больше хлористаго барія, и компенсируется такимъ образомъ потеря въ вѣсѣ.

### Опредѣленіе сѣрной кислоты въ нерастворимыхъ сульфатахъ.

*Стрнокислые кальцій и стронцій* разлагаются при долгой обработкѣ углекислымъ аммоніемъ, *стрнокислый же барій* не разлагается. Послѣдній для этого необходимо сплавить съ четырьмя частями углекислаго натрія, сплавъ выщелочить водой и промыть углекислый барій растворомъ соды. Послѣ подкисленія фильтрата и удаленія угольной кислоты кипяченіемъ, поступаютъ далѣе, какъ выше описано.

*Стрнокислый свинецъ* кипятятъ съ растворомъ соды, растворъ по охлажденіи насыщаютъ угольной кислотой и фильтруютъ. Весь свинецъ остается въ видѣ карбоната, въ фильтратѣ же находится вся сѣрная кислота, которую, какъ выше указано, осаждаютъ и опредѣляютъ.

При опредѣленіи сѣрной кислоты въ *силикатахъ* сплавляютъ тонко измельченный порошокъ испыдуемаго вещества съ 6-ю частями соды, выщелачиваютъ водой, фильтратъ выпариваютъ съ соляной кислотой до-суха для выдѣленія кремнекислоты, сухую массу смачиваютъ небольшимъ количествомъ концентрированной соляной кислоты, обрабатываютъ горячей водой, отфильтровываютъ кремневую кислоту и опредѣляютъ сѣрную кислоту въ видѣ сѣрнокислаго барія.

### Опредѣленіе сѣрной кислоты въ присутствіи растворимыхъ сульфидовъ.

Вещество всыпаютъ въ колбу, воздухъ вытѣсняютъ двуокисью углерода, прибавляютъ разбавленной соляной кислоты, кипятятъ, непрерывно пропуская двуокись углерода, до вытѣсненія сѣрводорода, и опредѣляютъ въ остаткѣ сѣрную кислоту.

Такое опредѣленіе примѣняется при анализѣ цементовъ. Такъ какъ солянокислый растворъ содержитъ очень много извести, то послѣднюю (а также желѣзо и глиноземъ) осаждаютъ амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ, фильтруютъ и въ фильтратѣ опредѣляютъ сѣрную кислоту.

Если хотятъ одновременно опредѣлить и *сѣру сульфида*, то къ веществу приливаютъ бромной воды до тѣхъ поръ, пока бурая

окраска брома не будет больше исчезать, затѣмъ подкисляютъ соляной кислотой и кипятятъ до удаленія избытка брома, осаждаютъ желѣзо, алюминій и кальцій амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ и опредѣляютъ всю сѣрную кислоту въ фильтратѣ въ видѣ сѣрнокислаго барія. Разность между обоими взвѣшиваніями даетъ количество сѣрнокислаго барія, отвѣчающее сѣрѣ сульфида. Объ объемномъ опредѣленіи сѣрной кислоты см. II часть.

**Фтористоводородная кислота = HF. Мол. вѣсъ = 20·008.**

*Опредѣляется въ видѣ фтористаго кальція (CaF<sub>2</sub>), фтористаго кремнія (SiF<sub>4</sub>), объемнымъ и газометрическимъ путемъ.*

### I. Опредѣленіе въ видѣ фтористаго кальція.

При анализѣ *свободной плавиковою кислоту* или раствора *кислаго фтористаго металла*, прибавляютъ къ нимъ раствора углекислаго натрія до щелочной реакціи и затѣмъ еще въ количествѣ, превышающемъ на  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  то количество, которое необходимо для нейтрализаціи.<sup>1)</sup> Къ нейтральнымъ фтористымъ соединеніямъ прибавляютъ около 1 ж. см.  $\frac{2}{1}$  норм. соды. Щелочной растворъ нагреваютъ до кипѣнія, осаждаютъ избыткомъ раствора хлористаго кальція, фильтруютъ и вполне промываютъ горячей водой. Осадокъ, состоящій изъ фтористаго и углекислаго кальція, сушатъ, переносятъ, по возможности, весь въ платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ, присоединяютъ золу къ главной массѣ и прокалываютъ.<sup>2)</sup> По охлажденіи обливаютъ массу небольшимъ избыткомъ разбавленной уксусной кислоты, отчего известъ превращается въ уксуснокислую соль, фтористый же кальцій остается безъ измѣненія, затѣмъ выпариваютъ до-суха на водяной банѣ. Сухую массу выщелачиваютъ водой, фильтруютъ промываютъ и сушатъ, послѣ чего переносятъ, по возможности, весь осадокъ во взвѣшенный платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ, золу всыпаютъ въ тигель, слабо прокалываютъ<sup>3)</sup> и взвѣшиваютъ. Для контроля осторожно нагреваютъ фтористый кальцій послѣ взвѣшиванія съ возможно малымъ избыткомъ концентрированной сѣрной кислоты, слабо прокалываютъ и взвѣшиваютъ полученный сѣрнокислый кальцій.

<sup>1)</sup> Прибавленіе къ раствору избытка углекислаго натрія всегда рекомендуется, потому что при этомъ получается легко отфильтровываемый осадокъ, состоящій изъ углекислаго и фтористаго кальція. Безъ этого избытка углекислаго натрія пливый осадокъ фтористаго кальція тотчасъ настолько забиваетъ поры фильтра, что доведеніе фильтраціи до конца становится почти невозможнымъ.

<sup>2)</sup> Прокалываніе осадка дѣлаетъ фтористый кальцій плотнѣе и поэтому фильтрованіе его становится болѣе легкимъ.

<sup>3)</sup> Особой предосторожности при прокалываніи фтористаго кальція нѣтъ нужды соблюдать, такъ какъ онъ мало летучъ; такъ, 0·1289 гр. CaF<sub>2</sub> нисколько не измѣнились въ вѣсѣ при прокалываніи въ платиновомъ тиглѣ, вѣсившемъ около 28 гр., въ теченіе 40 минутъ на пламени хорошей бунзеновской горѣлки, открученной на

1 гр.  $\text{CaF}_2$  даетъ 1.7434 гр.  $\text{CaSO}_4$ .

*Примѣчаніе.* Осажденіе фтористаго кальція никогда не бываетъ вполне количественно, вследствие растворимости этой соли въ водѣ, поэтому всегда получается нѣсколько меньше,<sup>1)</sup> чѣмъ слѣдуетъ ожидать по теоріи. По изслѣдованіямъ А. А. Кош'а (loc. cit.) 100 к. см. воды растворяютъ при температурѣ кипѣнія водяной бани 0.0016 гр. и 100 к. см.  $\frac{3}{2}$  норм. уксусной кислоты 0.011 гр.  $\text{CaF}_2$ .

*Примѣръ:* **Опредѣленіе фтора въ фтористомъ кальціи.**

Какъ уже было указано въ I томѣ, на стр. 326, фтористый кальцій не вполне переводится въ растворимое состояніе путемъ сплавленія съ углекислой щелочью; но если его смѣшать съ  $2\frac{1}{2}$  частями кремневой кислоты и сплавить съ шестью частями углекислаго натрія, то большая часть кремневой кислоты и весь фторъ переходятъ въ растворимое состояніе, между тѣмъ какъ кальцій превращается въ углекальціевую соль. Нагрѣваніе смѣси должно совершаться очень медленно, въ противномъ случаѣ происходитъ вспучиваніе (масса переходитъ черезъ край тигля), вследствие сильнаго выдѣленія двуокиси углерода. Расплавленная, легкоподвижная масса скоро превращается въ густое тѣсто или лишь нѣсколько спекается. При повышеніи жара спекшаяся масса уже почти не плавится, что, впрочемъ, и не нужно. Слѣдуетъ даже избѣгать сильнаго жара, такъ какъ, вследствие улетучиванія фтористыхъ щелочныхъ металловъ, могутъ легко произойти потери. Конецъ разложенія узнается по прекращенію выдѣленія угольной кислоты. По охлажденіи массу обрабатываютъ водой, фильтруютъ и основательно промываютъ нерастворимый осадокъ. Щелочной фильтратъ, содержащій весь фторъ и много кремневой кислоты, отдѣляютъ отъ послѣдней прибавленіемъ большого количества углекислаго аммонія (около 4 гр. твердой соли). Нагрѣваютъ продолжительное время приблизительно при  $40^\circ\text{C}$ , оставляютъ стоять на ночь, отфильтровываютъ объемистый осадокъ кремневой кислоты и промываютъ водой, содержащей углеаммоніевую соль. Фильтратъ, который теперь содержитъ лишь очень незначительныя количества кремневой кислоты, выпариваютъ на водяной банѣ

<sup>3)</sup>/. Напротивъ, при нагрѣваніи на пламени не до конца открученной горѣлки *Теклу* были отмѣчены слѣдующія потери въ вѣсѣ:

черезъ 10 минутъ вѣсъ равнялся	0.1287 гр.
» 20 » » » »	0.1283 »
» 30 » » » »	0.1280 »

и при прокаливаніи на паяльномъ огнѣ вѣсъ равнялся;

черезъ 10 минутъ	0.1277 гр.
» 20 » » »	0.1265 »

Срав. *F. P. Treadwell* und. *A. A. Koch*, *Zeitschr. f. analyt. Ch.* 43 (1904) стр. 469, а также *A. A. Koch*, *Inaug. Dissert.* Basel 1904.

<sup>1)</sup> Срав. также *F. Seemann*, *Zeitschr. f. anal. Ch.* 44 (1895), стр. 343.



почти до-суха,<sup>1)</sup> разбавляют немного водой, прибавляют нѣсколько капель фенолфталеина, причемъ растворъ окрашивается въ красный цвѣтъ, и затѣмъ приливаютъ соляной кислоты лишь до обезцвѣчиванія. Послѣ этого нагреваютъ до кипѣнія, причемъ жидкость снова окрашивается въ красный цвѣтъ; по охлажденіи жидкость опять обезцвѣчиваютъ осторожнымъ прибавленіемъ соляной кислоты. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ окончательно не обезцвѣтится отъ прибавленія 1—1.5 г. см. <sup>2)</sup>/<sub>1</sub> норм. соляной кислоты. Ее лучше всего производить въ платиновой чашкѣ; но можно также безъ опасеній пользоваться и чашкой изъ берлинскаго фарфора.

Такимъ путемъ приготовленный растворъ содержитъ всегда еще незначительныя количества кремневой кислоты, которыя удаляются по Berzelius'у<sup>2)</sup> слѣдующимъ образомъ. Къ раствору прибавляютъ 1—2 г. см. аммиачнаго раствора окиси цинка,<sup>3)</sup> кипятятъ до полного удаленія амміака и отфильтровываютъ осадокъ, состоящій изъ кремнекислаго цинка и окиси цинка, промываютъ водой. Фильтратъ нагреваютъ до кипѣнія, осаждаютъ избыткомъ хлористаго кальція, фильтруютъ и обрабатываютъ состоящій изъ фтористаго и углекислаго кальція осадокъ по стр. 338.

Никогда не слѣдуетъ забывать полученный, наконецъ, фтористый кальцій подвергнуть испытанію на фторъ, такъ какъ почти всегда, при прибавленіи хлористаго кальція (см. стр. 338), образуется осадокъ, могущій состоять изъ фтористаго и фосфорнокислаго кальція или только изъ послѣдняго. Послѣ взвѣшиванія осадокъ обрабатываютъ нѣсколькими каплями концентрированной сѣрной кислоты, тигель накрываютъ часовымъ стекломъ, выпуклая сторона котораго снабжена тонкимъ восковымъ покровомъ, съ сдѣланной на немъ надписью, и оставляютъ такъ стоять втеченіе 12 часовъ при обыкновенной температурѣ. По истеченіи этого времени наливаютъ на часовое стекло немного воды и нагреваютъ тигель на очень маленькомъ огнѣ до появленія паровъ сѣрной кислоты. Въ присутствіи фтора констатируется замѣтное разѣданіе стекла.

Содержимое тигля осторожно выпариваютъ въ воздушной банѣ до-суха, слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Вѣсъ полученнаго такимъ путемъ сѣрнокислаго кальція долженъ былъ бы находиться въ опредѣленномъ отношеніи къ фтористому кальцію, а именно,  $\text{CaF}_2(78.1) : \text{CaSO}_4(136.16)$ , но совсѣмъ точно это никогда не бываетъ, потому что почти невозможно получить осадокъ фтористаго кальція, который бы совершенно не содержалъ кремневой кислоты.

<sup>1)</sup> При этомъ жидкость сильно шипитъ, такъ какъ углекислый аммоній, разлагаясь, выдѣляетъ двуокись углерода; поэтому чашку накрываютъ часовымъ стекломъ, которое удаляютъ, когда прекращается шипѣніе.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. I, S. 169.

<sup>3)</sup> Для приготовления аммиачнаго раствора окиси цинка растворяютъ влажный чистый гидратъ окиси цинка въ амміакъ. Окись цинка лучше всего приготовить путемъ растворенія химически чистаго цинка въ соляной кислотѣ, осажденіемъ изъ раствора ѣдкимъ кали, фильтрованіемъ и промываніемъ осадка.

*Примѣчаніе.* По этому методу фторъ можетъ быть опредѣленъ во всѣхъ фторъ-содержащихъ соединеніяхъ, какъ напр., топазъ, лепидолитъ, криолитъ и т. п. Къ силикатамъ, богатымъ кремневой кислотой, послѣдней не прибавляютъ, но сплавляютъ ихъ непосредственно съ 4—5 частями углекислаго натрія; къ силикатамъ, содержащимъ мало кремневой кислоты, послѣдняя прибавляется въ количествѣ  $\frac{1}{2}$ —1 части.

Если вещество содержитъ *фосфорную кислоту*, то фторъ не можетъ быть опредѣленъ по только что описанному методу, потому что фтористый кальцій всегда былъ бы загрязненъ фосфорнокислымъ кальціемъ. Въ этомъ случаѣ необходимо примѣнить

### Отдѣленіе фосфорной кислоты отъ плавиковой

По методу Rose, видоизмѣненному авторомъ и А. А. Кош'омъ,<sup>1)</sup> путемъ осажденія фосфорной кислоты изъ нейтральнаго раствора азотнокислымъ серебромъ.

*Производство отдѣленія.* Щелочной растворъ обѣихъ кислотъ<sup>2)</sup> нейтрализуютъ осторожно азотной кислотой и вливаютъ растворъ въ колбу, емкостью въ 250 к. см. Къ раствору прибавляютъ небольшой избытокъ раствора азотнокислаго серебра, разбавляютъ водой до мѣтки, тщательно смѣшиваютъ и даютъ осадку вполне осѣсть. Теперь фильтруютъ черезъ сухой фильтръ, причемъ первые 10 к. см. фильтрата отбрасываютъ, а остатокъ собираютъ въ сухой стаканъ. Пипеткой отбираютъ 200 к. см. фильтрата, вливаютъ въ колбу, емкостью въ 250 к. см., избытокъ серебра осаждаютъ растворомъ хлористаго натрія, колбу наполняютъ до мѣтки, перемѣшиваютъ и даютъ постоять, чтобы осадокъ вполне осѣлъ. Послѣ этого фильтруютъ черезъ сухой фильтръ, первые 10 к. см. фильтрата отбрасываютъ и остатокъ собираютъ въ сухой стаканъ. Въ 200 к. см. полученнаго раствора, теперь уже освобожденнаго отъ фосфорной кислоты, опредѣляютъ фторъ по стр. 338. Пусть всѣхъ СаF<sub>2</sub> будетъ равенъ р гр.

Если для этого опредѣленія было взято а гр. вещества, то въ нихъ содержатся  $1.5625 \times p$  гр. СаF<sub>2</sub>.

### 2. Опредѣленіе въ видѣ фтористаго кремнія.

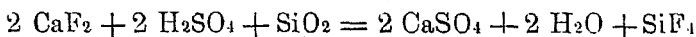
Этотъ методъ, предложенный Fresenius'омъ, основанъ на томъ, что многіе фтористые металлы при обработкѣ концентрированной сѣрной и кремневой кислотами отдаютъ весь свой фторъ въ видѣ фтористаго кремнія, который собираютъ и взвѣшиваютъ.

*Производство опредѣленія.* Для этого опредѣленія пользуются тѣми же реактивами и точно такимъ-же аппаратомъ, какой изображенъ на стр. 343, только, вмѣсто трубокъ Pélignot (рис. 70)

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Ch. 43 (1904), стр. 469 и Inaug. Dissert. Basel 1904.

<sup>2)</sup> Тутъ большею частью приходится имѣть дѣло съ растворомъ содоваго плава (ср. стр. 339 и 364).

вводятъ 2 взвѣшенные U-образныя трубки,<sup>1)</sup> изъ которыхъ одна выполнена влажными кусочками пемзы, а другая на половину выполнена натронной известью, на-половину хлористымъ кальціемъ. Въ остальномъ слѣдуютъ точно методу Penfield'a (см. ниже), взвѣшивая только послѣ опыта обѣ U-образныя трубки. Увеличеніе въ вѣсѣ относятъ къ  $\text{SiF}_4$ , откуда содержаніе фтора фтористаго металла вычисляется слѣдующимъ образомъ. Предположимъ, что изъ  $a$  гр. фтористаго кальція получилось  $p$  гр.  $\text{SiF}_4$ . При обработкѣ сѣрной кислотой и кварцевымъ порошкомъ произошло слѣдующее разложеніе:



а такъ какъ

$$\text{SiF}_4 : 4 \text{F} = p : s$$

то

$$s = \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = \text{гр. фтора}$$

и въ процентахъ:

$$a : \frac{4 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{400 \cdot \text{F}}{\text{SiF}_4} \cdot \frac{p}{a}$$

или

$$x = 72.80 \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ фтора.}$$

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ пригоденъ для опредѣленія фтора во всѣхъ разложимыхъ сѣрной кислотой фтористыхъ соединеніяхъ даже и въ присутствіи фосфатовъ, но не въ присутствіи карбонатовъ. Послѣдніе должны быть разложены, до обработки сѣрной кислотой, путемъ прокаливанія. По К. Daniel'ю,<sup>2)</sup> этотъ методъ даетъ весьма точные результаты, если разложеніе производить при температурѣ кипѣнія сѣрной кислоты.

Для опредѣленія фтора въ топазѣ и слюдовыхъ породахъ этотъ методъ непримѣнимъ.

### Опредѣленіе кремнефтористоводородной кислоты по Penfield'у,<sup>3)</sup>

*видоизмѣненное авторомъ и А. А. Koch'омъ.<sup>4)</sup>*

*Принципъ метода.* Penfield вытѣсняетъ фторъ изъ фтористаго соединенія точно такъ, какъ это дѣлаетъ и Fresenius (см. стр. 341),

<sup>1)</sup> Слѣдуетъ употреблять U-образныя трубки съ пришлифованными краями, какія употребляются при опредѣленіи угольной кислоты по способу Fresenius-Clas-sen'a (см. стр. 271 рис. 51).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), стр. 257.

<sup>3)</sup> Chem. News 39, стр. 179.

<sup>4)</sup> Treadwell und A. A. Koch. Zeitschr. f. anal. Ch. 43 (1904) стр. 469.

въ видѣ фтористаго кремнія, который собирается имъ въ 50%-номъ алкогольномъ растворѣ хлористаго калия. При дѣйствіи воды фтористый кремній распадается на кремнефтористоводородную кислоту и кремневую кислоту. Но первая даетъ съ хлористымъ калиемъ въ 50%-номъ алкогольѣ нерастворимый кремнефтористый калий:



и освобождаетъ при этомъ эквивалентное количество соляной кислоты. Последнюю оттитровываютъ  $\frac{1}{5}$  норм. ѣдимымъ натромъ, примѣняя въ качествѣ индикатора кошениль или лакмодъ,<sup>1)</sup> и изъ затраченнаго количества щелочи вычисляютъ количество фтора, причемъ принимаютъ въ соображеніе, что 1000 к. см.  $\frac{1}{5}$  норм.  $\text{HCl} = \frac{3}{10} \text{CaF}_2 = \frac{3}{5} \text{F}$ , или 1 к. см.  $\frac{1}{5}$  норм. ѣдкаго натра = 0.0234 гр.  $\text{CaF}_2 = 0.0114$  гр. F.

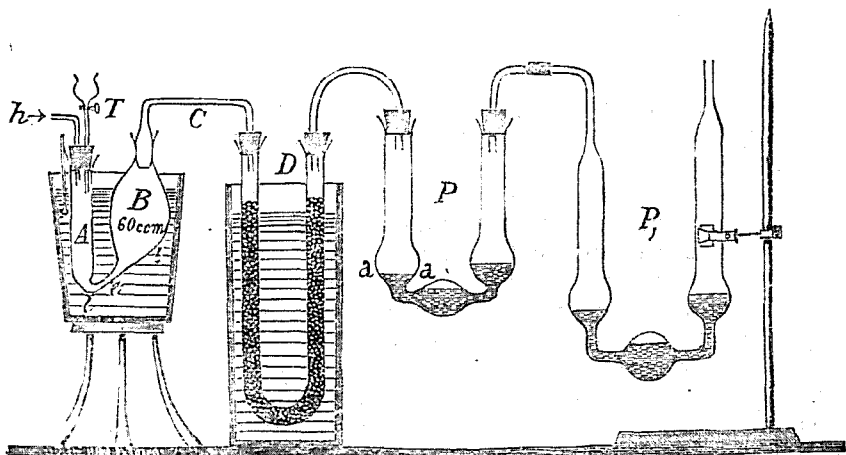


Рис. 70.

Для этого метода требуется:

1. Чистый порошок кварца. Чистые кусочки горнаго хрусталя нагреваютъ въ платиновомъ тиглѣ на паяльномъ пламени до сильнаго каленія и бросаютъ въ холодную воду. Такимъ путемъ быстро охлажденные куски горнаго хрусталя могутъ быть легко послѣ просушки растерты въ тонкій порошокъ въ агатовой ступкѣ. Полученный порошокъ прокаливаетъ, еще теплымъ его всыпаютъ въ банку съ притертой пробкой и ставятъ банку для охлажденія открытой въ эксикаторъ. По охлажденіи закрываютъ пробкой.

2. Морской песокъ. Самый чистый морской песокъ кипятятъ

<sup>1)</sup> Penfield рекомендуетъ въ качествѣ индикатора кошениль. E. Cadgène, провѣрявшій этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго политехникума, получалъ съ лакмодомъ прекрасные результаты.

съ концентрированной сѣрной кислотой, промываютъ и сушатъ, затѣмъ сильно прокаливаетъ и охлаждаютъ въ эксикаторѣ.

3. *Безводная сѣрная кислота.* Химически чистую, концентрированную сѣрную кислоту нагреваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ до сильнаго выдѣленія паровъ и затѣмъ охлаждаютъ въ эксикаторѣ надъ  $P_2O_5$ .

*Производство опредѣленія.* Навѣску фтористаго металла тщательно смѣшиваютъ въ агатовой ступкѣ, поставленной на кусокъ черной гляцевитой бумаги, съ  $1\frac{1}{2}$ —2 гр. кварцеваго порошка и затѣмъ смѣсь всыпаютъ черезъ цилиндрическое колѣно А въ грушевидное колѣно В прибора для разложенія (см. рис. 70). Прибавивъ еще  $1\frac{1}{2}$ —2 гр. морского песку, смѣшиваютъ все, встряхивая сосудъ для разложенія (который предварительно высушиваютъ), послѣ чего его соединяютъ съ совершенно сухой U-образной трубкой, длинной въ 30 см., выполненной стеклянными бусами. Въ двѣ трубки Péligot, P и P<sub>1</sub>, вливаютъ 10—15 к. см. 50%<sup>v/v</sup>-наго алкоголя, насыщеннаго хлористымъ калиемъ и соединяютъ ихъ съ U-образной трубкой,<sup>1)</sup> какъ это видно на рисункѣ. Затѣмъ пропускаютъ черезъ газъ-проводящую трубку h сухую несодержащую угольной кислоты струю воздуха,<sup>2)</sup> со скоростью въ 2—3 пузырька въ секунду и, не прерывая струи воздуха, впускаютъ черезъ воронку Т въ аппаратъ со смѣсью кварца и фтористаго соединенія около 20 к. см. безводной сѣрной кислоты. Вслѣдствіе того что сѣрная кислота попадаетъ въ аппаратъ во время прохожденія черезъ него воздуха, она и большая часть смѣси тотчасъ вытѣсняются въ грушевидное колѣно В прибора для разложенія. Вливъ сѣрную кислоту, погружаютъ приборъ въ параффиновую ванну, которую медленно нагреваютъ до 130—140°C. Тотчасъ начинается выдѣленіе фтористаго кремнія, что ясно узнается по появленію пѣны. Пропусканіе воздуха и нагреваніе до 140° производятъ въ теченіе 5 часовъ, затѣмъ удаляютъ пламя подъ параффиновой ванной и продолжаютъ еще  $\frac{1}{2}$  часа пропускать струю воздуха съ нѣсколько большей скоростью, а именно 3—4 пузырька въ секунду. Во время нагреванія слѣдуетъ аппаратъ для разложенія почаще взбалтывать, чтобы вещество приходило въ тѣсное соприкосновеніе съ сѣрной кислотой. Правда, такъ часто взбалтывать, какъ того требуютъ аппараты, описанные Fresenius'омъ и Penfield'омъ, нѣтъ необходимости при аппаратѣ, изображенномъ на рисункѣ, потому что воздухъ на своемъ пути черезъ узкій каналъ, соединяющій цилиндрическое и грушевидное колѣна, производитъ уже самъ достаточное перемѣшиваніе. Для успѣшности опыта необходимо, чтобы конструкція аппарата была дѣйствительно такова, какой она представлена на рис. 70, т. е., просвѣтъ соединительной трубки долженъ быть настолько узокъ, чтобы проходящій пузы-

<sup>1)</sup> Эта трубка вполне удерживаетъ могущую быть увлеченной сѣрную кислоту.

<sup>2)</sup> Для этого воздухъ изъ газометра пропускаютъ сначала черезъ растворъ KOH, потомъ черезъ хлористый кальцій и, наконецъ, черезъ концентрированную сѣрную кислоту.

режь воздуха совершенно выполнялъ его; кромѣ того, отрѣзокъ *l e b* долженъ представлять собою наклонную плоскость, по которой вещество могло бы легко передвигаться вверхъ и внизъ. Если при *l e b* находится выемка, въ которой можетъ собраться вымываемое вещество, то плотно сидящая въ такой выемкѣ масса уже больше не будетъ смѣшиваться съ сѣрной кислотой при помощи проходящихъ пузырьковъ воздуха, что необычайно затрудняетъ полное разложеніе вещества. Точно также нужно обращать вниманіе на то, чтобы соединительная часть трубки *l e* не была слишкомъ узкой, потому что, въ противномъ случаѣ, воздухъ будетъ проходить черезъ апаратъ толчками и, не смотря на присутствіе длинной предохранительной трубки *D* со стеклянными бусами, пары сѣрной кислоты будутъ легко попадать въ трубку *Péligot P*, отчего, само собою разумѣется, получатся числа, не отвѣчающія дѣйствительнымъ количествамъ.

Если количество взятаго для анализа вещества не превышаетъ 0.1 гр. фтористаго кальція, то разложеніе заканчивается черезъ 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> часовъ. По наблюденіямъ *Daniel'я*,<sup>1)</sup> конецъ разложенія узнается всегда по прекращенію образованія пѣны. Теперь приступаютъ къ титрованію образовавшейся въ трубкахъ *Péligot* хлористоводородной кислоты. Къ жидкости прибавляютъ нѣсколько капель свѣжаго настоя кошенили<sup>2)</sup> и, при постоянномъ перемѣшиваніи жидкости въ трубкѣ *Péligot*, приливаютъ въ послѣднюю <sup>1</sup>/<sub>5</sub> норм. ѣдкаго кали до перехода желтой окраски въ красную. Но этотъ моментъ еще не служитъ признакомъ конца реакціи, такъ какъ выдѣлившаяся при а а студенистая кремневая кислота содержитъ, на что указывалъ *Penfield*, весьма значительныя количества хлористоводородной кислоты. Поэтому тщательно перемѣшиваютъ слой кремневой кислоты посредствомъ загнутой стеклянной палочки и продолжаютъ до тѣхъ поръ прибавлять <sup>1</sup>/<sub>5</sub> норм. ѣдкаго кали, перемѣшивая кремневую кислоту, пока красная окраска раствора уже не будетъ больше пезезать.

*Примѣры:*

Взято	Истрачено	Найдено	Отвѣчаетъ
CaF <sub>2</sub>	н. с. м. <sup>1</sup> / <sub>10</sub> норм. КОН.	CaF <sub>2</sub>	% CaF <sub>2</sub>
1. 0.0988 гр.	8.42	0.0985 гр.	99.60% <sub>0</sub>
2. 0.1052 гр.	8.95	0.1047 гр.	99.52% <sub>0</sub>
3. 0.1054 гр.	8.95	0.1047 гр.	99.34% <sub>0</sub>
<i>Въ среднемъ:</i>			99.52% <sub>0</sub>

Употребленный для этихъ опытовъ фтористый кальцій не былъ совсемъ чистъ, такъ какъ онъ послѣ нагреванія съ сѣрною

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorganische Ch. 38, 257 (1904).

<sup>2)</sup> Luckow, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1 (1863, стр. 386).

Вмѣсто кошенили можно пользоваться также метилоранжемъ, причемъ при установкѣ титра соляной кислоты послѣдняя должна быть разбавлена равнымъ объемомъ алкоголя.

кислотой давалъ сѣрнокислый кальцій въ количествѣ, отвѣчающемъ 99.12%  $\text{CaF}_2$ .

Результаты, получающіеся по методу *Penfield'a*, даютъ поэтому величины, которыя больше, чѣмъ слѣдуетъ ожидать по теоріи, на 0.4%.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ дѣластъ возможнымъ опредѣленіе фтора также и въ присутствіи фосфорнокислаго кальція. При наличности карбонатовъ, послѣдніе, до обработки сѣрной кислотой, разлагаютъ прокаливаніемъ.

### Опредѣленіе фтора въ минеральныхъ водахъ.

Смотря по содержанію солей въ изслѣдуемой водѣ, выпариваютъ 1—10 литровъ въ большой платиновой или берлинской фарфоровой чашкѣ; къ жидкости прибавляютъ углекислаго натрія въ такомъ количествѣ, чтобы она все время оставалась слабо щелочной. Выпариваютъ до небольшого объема, прибавляютъ затѣмъ, не отфильтровывая, избытокъ хлористаго кальція, кипятятъ, фильтруютъ и промываютъ полученный осадокъ до исчезновенія реакціи на хлоръ горячей водой, высушиваютъ его, большую часть осадка, насколько это возможно, переносятъ въ платиновую чашку, озоляютъ фильтръ, присоединяютъ золу къ главной массѣ въ чашкѣ и слабо прокаливаютъ. Полученный остатокъ, содержащій весь фторъ въ видѣ *фтористаго кальція*, много углекислаго кальція (стронція) и магнезія, большею частью также окиси алюминія, желѣза и марганца, часто сѣрнокислый барій и почти всегда фосфорнокислый кальцій, обрабатываютъ избыткомъ разбавленной уксусной кислоты, оставляютъ стоять, часто помѣшивая, послѣ чего выпариваютъ на водяной банѣ до-суха. Остатокъ послѣ выпариванія обрабатываютъ водой, фильтруютъ и промываютъ горячей водой до исчезновенія реакціи на хлоръ. Переносятъ затѣмъ по возможности больше сухого остатка въ платиновый тигель, сжигаютъ фильтръ, золу присоединяютъ къ главной массѣ въ тиглѣ и слабо прокаливаютъ. Теперь весь остатокъ тщательно смѣшиваютъ въ агатовой ступкѣ съ  $\frac{1}{2}$ —2 гр. прокаленного кварцеваго порошка, смѣсь всыпаютъ въ сосудъ для разложенія А (рис. 70) и обрабатываютъ точно по стр. 342 (методъ *Penfield'a*) концентрированной сѣрной кислотой. Такъ какъ при анализѣ минеральныхъ водъ приходится всегда имѣть дѣло съ малыми количествами фтора, то для поглощенія выдѣляющагося четырехфтористаго кремнія пользуются, вмѣсто большихъ трубокъ *Péligot* P и P<sub>1</sub>, двумя меньшими U-образными трубками.

*Примѣчаніе.* Выдѣленіе кремневой кислоты въ мѣстѣ, обозначенномъ буквами а а въ первой трубкѣ (рис. 70), указываетъ на присутствіе фтора. Для непосредственнаго открытія его споласкиваютъ, послѣ того какъ оттитрована освобожденная хлористоводородная кислота, содержимое U-трубки въ платиновую чашку, прибавляютъ нѣсколько капель  $\frac{3}{4}$  норм. раствора соды, выпариваютъ до-суха, прибавляютъ амміачный растворъ окиси цинка

(см. стр. 340, 3-е подстрочное примѣчаніе), выпариваютъ до-суха, выщелачиваютъ водой, отфильтровываютъ остатокъ, состоящій изъ окиси цинка и силиката цинка и послѣ взвѣшиванія подвергаютъ его пробѣ съ вытравленіемъ стекла<sup>1)</sup> (см. стр. 340).

Въ прежнихъ изданіяхъ этого труда рекомендовалось для опредѣленія фтора въ минеральной водѣ брать большее количество воды, выпаривать до небольшого объема, затѣмъ фильтровать и изслѣдовать на фторъ лишь *нерастворимый остатокъ*. Это, какъ доказалъ *J. Casares*,<sup>2)</sup> неправильно, потому что часто весь фторъ находится въ отфильтрованномъ щелочномъ растворѣ; и вотъ почему раньше не находили фтора во многихъ минеральныхъ водахъ.

### Газометрическое опредѣленіе фтора по Hempel'ю и Öttel'ю.

См. III часть, Газовый анализъ.

#### Отдѣленіе фтора.

##### а) Отъ металловъ.

Если удаленіе фтора необходимо для опредѣленія металловъ, то для этого большею частью служитъ выпариваніе съ концентрированной сѣрной кислотой; но для многихъ фторъ содержащихъ силикатовъ, какъ *топазъ*, *лепидолитъ* и другія *слюдовые породы*, этотъ способъ непригоденъ. Въ такихъ случаяхъ минераль сплавляютъ съ 4—6 частями углекислаго натрія-калія, сплавъ выщелачиваютъ водой, выдѣляютъ перешедшія въ растворъ кремневую кислоту и окись алюминія путемъ осажденія углекислымъ аммоніемъ по стр. 339, фильтруютъ и опредѣляютъ кремневую кислоту и окись алюминія въ остаткѣ, въ фильтратѣ—фтористоводородную кислоту по стр. 338, а металлы и остальную часть *кремневой кислоты*—въ нерастворимомъ остаткѣ, получающемся при обработкѣ сплава водою, по методамъ, приводимымъ въ главѣ „Анализъ силикатовъ“, (ср. стр. 356). Опредѣленіе щелочныхъ металловъ производится въ отдѣльной пробѣ (см. ту-же главу, стр. 358 и 360).

##### б) Отъ кислотъ.

*Опредѣленіе хлористаго и фтористаго водорода при совместномъ ихъ присутствіи.*

Въ присутствіи растворимыхъ солей щелочныхъ металловъ осаждаютъ сначала фторъ, по прибавленіи небольшого количества

<sup>1)</sup> Тутъ въ оригиналѣ по недосмотру автора или корректора выпущена цѣлая операція, вслѣдствіе чего послѣдняя фраза совершенно непонятна. По отдѣленіи окиси и силиката цинка *фильтратъ* нагреваютъ до кашниа, осаждаютъ избыткомъ хлористаго кальція, фильтруютъ и дальнѣйшая обработка осадка и испытаніе его на фторъ производится, какъ описано на стр. 340.

Примѣч. переводчика.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 44 (1905), S. 731.



соды, азотнокислымъ кальціемъ и полученный осадокъ обрабатываютъ по стр. 338. Въ фильтратѣ отъ фтористаго кальція, подкисливъ азотной кислотой, осаждаютъ азотнокислымъ серебромъ хлоръ въ видѣ хлористаго серебра, которое опредѣляютъ, какъ указано на стр. 222.

Проще поступаютъ, если къ раствору, содержащему хлористый и фтористый водородъ, въ платиновой чашкѣ прибавить азотной кислоты и азотнокислаго серебра. Выпадаетъ только хлористое серебро, которое отфильтровываютъ черезъ фильтръ, помѣщенный въ эбонитовую воронку (или стеклянную воронку, покрытую слоемъ воска), промываютъ по стр. 222 и взвѣшиваютъ. При одновременномъ присутствіи фосфорной кислоты осаждаютъ изъ слабо-щелочнаго раствора какъ хлоръ, такъ и фосфорную кислоту посредствомъ нейтральнаго азотнокислаго серебра фильтруютъ, промываютъ, по возможности, малымъ количествомъ холодной воды и обрабатываютъ затѣмъ осадокъ разбавленной азотной кислотой, причемъ фосфорнокислое серебро переходитъ въ растворъ, а оставшееся нераствореннымъ хлористое серебро взвѣшиваютъ. Для опредѣленія фосфорной кислоты серебро осаждаютъ изъ азотнокислаго раствора соляной кислотой, фильтруютъ и опредѣляютъ фосфорную кислоту въ фильтратѣ въ видѣ пирофосфорнокислаго магнезія. (См. стр. 309).

Изъ фильтра отъ фосфорнокислаго и хлористаго серебра выдѣляютъ хлористымъ натріемъ избытокъ серебра, въ видѣ хлористаго серебра, которое отфильтровываютъ и въ полученномъ фильтратѣ опредѣляютъ фторъ въ видѣ фтористаго кальція.

Если фтористыя и хлористыя соединения *не растворимы*, то ихъ сплавляютъ съ углекислымъ калиемъ-натріемъ въ присутствіи кремневой кислоты, сплавъ выщелачиваютъ водой, удаляютъ кремневую кислоту углекислымъ аммоніемъ и амміачной окисью цинка по стр. 340 и опредѣляютъ хлоръ и фторъ, какъ выше указано.

Въ большинствѣ случаевъ фторъ и хлоръ удобнѣе опредѣлять въ двухъ отдѣльныхъ пробахъ.

*Опредѣленіе борной и плавиковой кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.*

Къ раствору щелочныхъ солей обѣихъ кислотъ прибавляютъ углекислаго натрія и при температурѣ кипѣнія осаждаютъ избыткомъ хлористаго кальція, фильтруютъ и промываютъ горячей водой.

Осадокъ, состоящій изъ углекислаго, фтористаго и небольшого количества борнокислаго кальція, слабо прокалываютъ обрабатываютъ разбавленной уксусной кислотой, выпариваютъ до-суха, прибавляютъ еще немного уксусной кислоты и воды, отчего уксуснокислый и борнокислый кальцій переходятъ въ растворъ, отфильтровываютъ фтористый кальцій и опредѣляютъ его по стр. 338. Для опредѣленія борной кислоты берутъ другую пробу раствора, къ которой, послѣ слабого подкисленія уксусной кислотой, прибавляютъ очень небольшой избытокъ уксуснокислаго кальція,

чтобы осадить фторъ. Растворъ переносить вмѣстѣ съ фтористымъ кальціемъ въ Goosch'овскую реторту и далѣе поступаютъ такъ, какъ указано на стр. 304.

**Кремнефтористоводородная кислота =  $H_2SiF_6$ .**

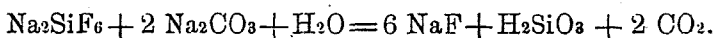
**Мол. вѣсъ = 144.416.**

*Опредѣляется въ видѣ:* фтористаго кальція ( $CaF_2$ ),

кремнефтористаго калия ( $K_2SiF_6$ ) и объемнымъ путемъ.

### 1. Определѣніе въ видѣ фтористаго кальція.

*Принципъ метода.* Кремнефтористыя соли щелочныхъ металловъ разлагаютъ при помощи нагрѣванія съ углекислымъ натріемъ на фтористую соль щелочнаго металла и кремневую кислоту:



Если анализируемое вещество представляетъ собою *свободную кремнефтористоводородную кислоту* или растворъ *кремнефтористаго натрія*, то прибавляютъ къ нимъ небольшой избытокъ углекислаго натрія, т. е. до слабо-щелочной реакціи, затѣмъ большой избытокъ углекислаго аммонія, нагрѣваютъ приблизительно до  $40^\circ C$  и оставляютъ стоять 12 часовъ, послѣ чего отфильтровываютъ выдѣлившуюся кремневую кислоту.

Въ растворѣ находится весь фторъ въ видѣ фтористаго натрія вмѣстѣ съ небольшими количествами кремневой кислоты, которыя выдѣляютъ амміачнымъ растворомъ окиси цинка (по стр. 340). Въ фильтратѣ отъ кремнекислаго цинка и окиси цинка опредѣляютъ фторъ въ видѣ фтористаго кальція (по стр. 338).

При анализѣ нерастворимаго фтористаго силиката сплавляютъ послѣдній съ четырьмя частями углекислаго калий-натрія, сплавъ выщелачиваютъ водой и съ растворомъ поступаютъ далѣе такъ, какъ выше указано.

### 2. Определѣніе въ видѣ кремнефтористаго калия.

Этотъ способъ находитъ себѣ весьма ограниченное примѣненіе, а именно лишь при опредѣленіи *свободной* кремнефтористоводородной кислоты въ водномъ растворѣ.

*Производство опредѣленія.* Къ раствору прибавляютъ хлористый калий и затѣмъ приливаютъ равный объемъ абсолютнаго алкоголя, фильтруютъ едва видимый кремнефтористый калий черезъ высушенный при  $100^\circ$  фильтръ, промываютъ  $50\%$ -нымъ алкоголемъ, сушатъ при  $100^\circ$  и взвѣшиваютъ въ видѣ  $K_2SiF_6$ .

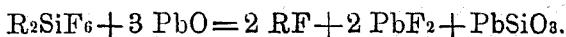
Объ *объемномъ* опредѣленіи кремнефтористоводородной кислоты мы поговоримъ во II части этой книги.

### Анализъ солей кремнефтористоводородной кислоты.

Для опредѣленія металловъ въ кремнефтористыхъ соляхъ выпариваютъ послѣднія въ платиновой чашкѣ съ концентрированной сѣрной кислотой, причемъ металлы остаются въ видѣ сульфатовъ, между тѣмъ какъ фтористый водородъ и фтористый кремній улетучиваются (см. т. I, стр. 327).

#### *Опредѣленіе воды въ фтористыхъ силикатахъ по Rose-Jannasch'у.<sup>1)</sup>*

Путемъ прокаливанія вода не можетъ быть опредѣлена, потому что всѣ фтористые силикаты (а также и топазъ) при нагреваніи разлагаются съ выдѣленіемъ фтористаго кремнія (см. Т. I, стр. 328). Но если вещество нагрѣть по Н. Rose съ шестью-восемью частями окиси свинца, то масса, плавясь, теряетъ всю воду, между тѣмъ какъ фторъ остается въ сплавѣ:



Лучше всего опредѣленіе производить по *Jannasch'у*.

Берутъ трубку изъ тугоплавкаго стекла, длинной въ 26 см., діаметромъ въ 1 см., и на разстояніи 8—10 см. отъ одного конца трубки выдуваютъ шарикъ, емкостью около 25 к. см. Въ средину болѣе длинной части трубки помѣщаютъ между двумя прокаленными азбестовыми пробками слой, въ 3—5 см. длинной, порошка обезвоженной окиси свинца и соединяютъ трубку со завѣшенной хлоркальціевой трубкой, за которой слѣдуетъ другая предохранительная хлоркальціевая трубка. Послѣ этого высыпаютъ въ шарикъ анализируемое вещество и 6—8 частей окиси свинца; осторожнымъ вращеніемъ трубки смѣшиваютъ вещество съ окисью свинца и, пропуская черезъ весь приборъ сухую струю воздуха, медленно нагрѣваютъ содержимое шарика до плавленія. Вся вода улетучивается, часто также и немного фтора, который, однако задерживается находящимся впереди слоемъ окиси свинца. Къ концу нагрѣваютъ отъ руки также и этотъ слой до тѣхъ поръ, пока не прекратится конденсированіе паровъ воды въ передней части трубки. Вытѣснивъ всю воду въ хлоркальціевую трубку, даютъ охладиться въ струѣ воздуха, послѣ чего хлоркальціевую трубку отдѣляютъ отъ прибора и взвѣшиваютъ.

<sup>1)</sup> Rose-Finkener, Lehrbuch der analyt. Ch. 6 Aufl. Bd. II, стр. 565 и Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1897, стр. 243.

## Группа VII.

**Кремневая кислота** (титановая, цирконовая, танталовая и ниобиевая кислоты).

**Кремневая кислота** =  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Мол. вѣсъ = 78.416.

Опредѣляется въ видѣ двуокиси кремнія ( $\text{SiO}_2$ ).

При этомъ приходится различать два случая:

- a) *Анализируемый силикатъ разлагается кислотами.*
- b) *Анализируемый силикатъ не разлагается кислотами.*

### a) Силикаты, разлагаемые кислотами,

выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ съ умѣренно концентрированной сѣрной кислотой на водяной банѣ, при частомъ помѣшиваніи, до-суха, до распадаенія массы въ пылеобразный порошокъ. Во многихъ случаяхъ признакомъ конца разложенія служитъ то, что песчинки уже не ощущаются подъ стеклянной палочкой. Но если силикаты загрязнены кварцевымъ пескомъ или силикатами, которые не разлагаются кислотами, то тогда нѣтъ никакого признака для сужденія о концѣ реакціи. Какъ въ такихъ случаяхъ поступать—объ этомъ будетъ рѣчь ниже (см. главу: Отдѣленіе растворимой отъ нерастворимой кремневой кислоты по *Lunge* и *Millberg'u*, стр. 369).

Выпаривъ на водяной банѣ до пылеобразнаго состоянія массы, послѣднюю смачиваютъ концентрированной соляной кислотой и даютъ накрытой чашкѣ постоять не менѣе 20 минутъ при обыкновенной температурѣ, чтобы превратить образовавшіяся при выпариваніи и сушеніи основныя соли или окислы въ хлориды. Затѣмъ прибавляютъ 100 к. см. воды, нагреваютъ до кипѣнія, даютъ кремневой кислотѣ осѣсть и декантируютъ жидкость, находящуюся надъ осадкомъ, черезъ фильтръ, вложенный въ воронку съ платиновымъ конусомъ. Остатокъ промываютъ 3—4 раза, декантируя горячей водой, переносятъ его на фильтръ и промываютъ до исчезновенія реакціи на хлоръ<sup>1)</sup>. Лишь теперь осадокъ отсасываютъ водяной tromпой, по возможности, до-суха и затѣмъ отставляютъ въ сторону воронку съ осадкомъ. Выдѣленіе кремневой кислоты по только что описанному способу не бываетъ въ большинствѣ случаевъ количественно; въ фильтратѣ могутъ находиться до 5% всего количества кремневой кислоты. Чтобы извлечь этотъ остатокъ кремневой кислоты, фильтрѣ снова выпа-

<sup>1)</sup> Еслибы осадокъ оказался не чисто-бѣлымъ, но нѣсколько буроватымъ, что можетъ произойти отъ основнй соли окисл жѣлѣза, то, смочивъ вокругъ фильтрѣ нѣсколькими каплями конц. HCl, тотчасъ наливаютъ горячей воды. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока отъ прибавленія концентрированной соляной кислоты желтая окраска уже не будетъ больше появляться.

риваютъ на водяной банѣ до-суха, оставляя уже выпаренный остатокъ на водяной банѣ еще на 1—2 часа (или больше), затѣмъ сухой остатокъ смачиваютъ нѣсколькими кубическими сантиметрами концентрированной соляной кислоты, даютъ постоять *не больше* <sup>1)</sup>  $\frac{1}{4}$  часа, прибавляютъ горячей воды, фильтруютъ черезъ новый соответственно меньшій фильтръ и окончательно промываютъ горячей водой. Оставшаяся теперь въ фильтратѣ кремневая кислота составляетъ по *Hillebrand*'у, самое большее, 0.15% всего количества кремневой кислоты, большую часть еще меньше, а такое количество можно игнорировать. Въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ второй фильтратъ выпариваютъ третій разъ до-суха и такимъ образомъ извлекаютъ послѣдніе слѣды. Въ платиновый тигель кладутъ два (или три) фильтра вмѣстѣ съ кремневой кислотой и сжигаютъ ихъ мокрыми; наконецъ, прокачиваютъ на полномъ пламени горѣлки Теклу до постоянного вѣса и взвѣшиваютъ.<sup>2)</sup> Пигроскопичность осадка незначительна.

### *Испытаніе кремневой кислоты на чистоту.*

Полученная такимъ путемъ кремневая кислота никогда не бываетъ совершенно чиста, особенно тогда, когда ее готовятъ изъ силикатовъ, разложимыхъ кислотами. Исключеніе представляетъ жидкое стекло. Поэтому необходимо всегда подвергать ее испытанію на чистоту. Для этого обливаютъ прокаленную и взвѣшенную массу 2—3 к. см. воды<sup>3)</sup>, прибавляютъ каплю концентрированной сѣрной кислоты и затѣмъ 3—5 к. см. чистой (перегнанной изъ платиновой реторты) плавиковой кислоты. Тигель вставляютъ въ платиновый конусъ водяной бани (стр. 25, рис. 16), выпариваютъ надъ хорошимъ вытяжнымъ шкапомъ до исчезновенія паровъ и, наконецъ, удаляютъ избытокъ сѣрной кислоты, на-

<sup>1)</sup> Слишкомъ долго не слѣдуетъ оставлять кремневую кислоту въ соприкосновеніи съ кислотой, такъ какъ кремневая кислота снова переходитъ въ растворъ.

<sup>2)</sup> Относительно температуры, при которой происходитъ обезвоживаніе гидрата кремневой кислоты, существуютъ различныя мнѣнія. Большею частью указывается на необходимость нагреванія кремневой кислоты на полномъ пламени горѣлки Теклу, чтобы достигнуть постоянного вѣса, между тѣмъ какъ по *Lunge* и *Millberg*'у (*Zeitschr. f. angew. Ch.* (1897), стр. 425) достаточна температура Бунзеновской горѣлки. *Lunge* и *Millberg* имѣли дѣло съ кремневой кислотой, приготовленной путемъ гидролиза четырехфтористаго кремнія, чтобы быть увѣренными въ полученіи свободнаго отъ щелочи продукта. *Hillebrand* (*Journ. of the Am. Ch. Soc.* XXIV (1902), стр. 362) подтверждаетъ данныя *Lunge* и *Millberg*'а относительно прокачиванія полученной изъ четырехфтористаго кремнія кремневой кислоты, но самымъ категорическимъ образомъ заявляетъ, что для кремневой кислоты, которую получаютъ изъ силикатовъ щелочныхъ металловъ путемъ разложенія ихъ кислотами, температура Бунзеновской горѣлки недостаточна. Опыты *W. Schröter*'а въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума подтверждаютъ мнѣніе *Hillebrand*'а.

Наблюденія же *Ed. Jordis*'а и *S. H. Kanter*'а (*Zeitschr. f. anorg. Ch.* 35, 1903), стр. 20) показали, что гидратъ кремневой кислоты даетъ съ соляной кислотой хлорное соединеніе, которое при температурѣ каленія чрезвычайно медленно разлагается; напротивъ, легко разлагается, если передъ прокачиваніемъ нѣсколько разъ выпарить съ водой. Поэтому *Jordis* и *Kanter* рекомендуютъ эту операцію проводить при каждомъ точномъ опредѣленіи кремневой кислоты.

<sup>3)</sup> Плавиковую кислоту не слѣдуетъ лить на сухую кремневую кислоту, потому что масса сильно при этомъ шипитъ и могутъ произойти потери.

грѣвая на голомъ огнѣ наклонно поставленный тигель. Какъ только сѣрная кислота удалена, постепенно повышаютъ жаръ до полной температуры хорошей горѣлки Теклу; оставшійся окисель (большею частью смѣсь изъ  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ ), взвѣшиваютъ, вѣсъ его вычитаютъ изъ суммы, полученной выше, и получаютъ такимъ образомъ количество чистой кремневой кислоты.

*Примѣчаніе.* Чтобы выдѣлить кремневую кислоту вполне количественно, было предложено остатокъ послѣ выпариванія сушить не при температурѣ водяной бани, но въ сушильномъ шкафу при  $110-120^{\circ}C$ . Скоро, однако, выяснилось <sup>1)</sup>, что этимъ ничего не выигрываютъ: выдѣленіе не было болѣе полнымъ, чѣмъ при сушеніи при  $100^{\circ}$ , напротивъ, оно оказалось даже менѣе полнымъ <sup>2)</sup> и полученная кремневая кислота содержала больше примѣсей. *Такимъ образомъ, сушеніе при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ температура водяной бани, оказывается нецѣлесообразнымъ.*

### b) Неразлагаемые кислотами силикаты

должны быть переведены въ растворъ, что достигается

#### а) методомъ сплавленіе съ углекислымъ натріемъ.

Въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ переводятъ въ растворимое состояніе 1 гр. вещества, превращеннаго въ, по возможности, тонкій порошокъ (см. Анализъ силикатовъ, стр. 356) посредствомъ 4—6 частей кальцинированной соды (или 4—6 частей смѣси, состоящей изъ равныхъ частей углекислыхъ натрія и калия). Для этого тщательно смѣшиваютъ при помощи платинового шпателя порошокъ силиката съ содой, шпатель „смыываютъ“ небольшимъ количествомъ соды и нагрѣваютъ продолжительное время накрытый тигель надъ небольшимъ пламенемъ для обезвоживанія содержимаго тигля. Затѣмъ, постепенно повышая температуру, нагрѣваютъ, наконецъ, на полномъ пламени горѣлки Теклу или, при неимѣніи таковой, на паяльномъ огнѣ. Какъ только масса начнетъ спокойно плавиться и выдѣленіе двуокиси углерода прекратится, разложеніе силиката нужно считать законченнымъ. Тигель переносятъ посредствомъ пинцета съ платиновыми наконечниками въ холодную дистиллированную воду, но такъ, чтобы вода въ тигель не попала. Вслѣдствіе быстрого охлажденія сплавъ обыкновенно отдѣляется отъ стѣнокъ тигля и легко выпадаетъ, если тигель перевернуть и

<sup>1)</sup> James P. Gilbert Technol. Quarterly, Vol. III, стр. 61, 1890 и Zeitschr. für analytische Chemie. XXIX, стр. 688, 1890.

<sup>2)</sup> Въ присутствіи большого количества магнія Gilbert нашелъ въ фильтратѣ, послѣ сушенія при  $280^{\circ}$ , значительныя количества кремневой кислоты, значительно больше, чѣмъ при сушеніи при  $100$  или  $120^{\circ}$ . Это явленіе можно объяснить тѣмъ обстоятельствомъ, что образовавшаяся окись магнія путемъ гидролиза дѣйствуетъ при столь высокой температурѣ на кремневую кислоту съ образованіемъ силиката магнія, который, при дальнѣйшей обработкѣ соляной кислотой, разлагается, выдѣляя растворимую кремневую кислоту.

слегка ударить по дну его.<sup>1)</sup> Сплавъ переносятъ въ помѣстительный стаканъ, обливаютъ водой, прибавляютъ достаточно крѣпкой соляной кислоты и накрываютъ стаканъ часовымъ стекломъ. Тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе двуокиси углерода, которое постепенно уменьшается, по мѣрѣ выдѣленія кремневой кислоты, потому что внутренняя часть сплава защищена отъ дальнѣйшаго дѣйствія кислоты пленкой кремневой кислоты. Поэтому необходимо отъ времени до времени разрывать эту пленку стеклянной палочкой, пока, наконецъ, не прекратится совершенно выдѣленіе двуокиси углерода и не исчезнутъ твердые комочки. Въ присутствіи марганца сплавъ окрашенъ въ зеленый, а растворъ въ розовой цвѣтъ. Въ такомъ случаѣ нагреваютъ до исчезновенія розовой окраски и затѣмъ смываютъ содержимое стакана въ помѣстительную платиновую чашку (при неимѣніи таковой можно пользоваться берлинской или мейссенской фарфоровой чашкой). Приставшія къ стѣнкамъ тигля незначительныя количества сплава растворяютъ въ водѣ и соляной кислотѣ, приливаютъ растворъ въ чашку къ главной массѣ и далѣе поступаютъ такъ, какъ указано при а.

*Примѣчаніе.* Если сплавъ не можетъ быть удаленъ изъ тигля, то переносятъ послѣдній вмѣстѣ съ содержимымъ и крышкой въ стаканъ и далѣе поступаютъ, какъ выше указано.

Когда сплавъ сильно окрашенъ въ зеленый цвѣтъ, то его разлагаютъ не соляной кислотой, такъ какъ тигель можетъ сильно пострадать отъ выдѣляющагося хлора, но азотной кислотой и далѣе поступаютъ, какъ выше указано.

При анализѣ минераловъ съ большимъ содержаніемъ фтора кремневая кислота не должна быть выдѣляема по только что описанному методу, потому что, вслѣдствіе выдѣленія фтористаго кремня, происходили бы значительныя потери кремневой кислоты. Въ такихъ случаяхъ единственно допустимымъ является старый методъ *Berzelius'a*. Сплавъ выщелачиваютъ, какъ указано при опредѣленіи фтора въ фтористомъ кальціи (см. стр. 339), водой, осаждаютъ изъ воднаго раствора большую часть кремневой кислоты углекислымъ аммоніемъ, фильтруютъ и взвѣшиваютъ.

Оставшуюся въ растворѣ часть кремневой кислоты осаждаютъ амміачнымъ растворомъ окиси цинка.<sup>2)</sup> Осадокъ, состоящій изъ окиси цинка и силиката цинка, разлагаютъ соляной кислотой и извлекаютъ такимъ образомъ этотъ небольшой остатокъ кремневой кислоты. Большею частью въ нерастворимой въ водѣ части сплава содержится еще кремневая кислота, которую получаютъ путемъ выпариванія съ соляной кислотой. Соединивъ вмѣстѣ всѣ

<sup>1)</sup> Значительно удобнѣе можно удалить сплавъ изъ тигля по *W. Hillebrand'y*. Тигель берутъ длинными щипцами съ платиновыми согнутыми концами въ то время, когда сплавъ еще жидокъ, и производятъ имъ одинъ разъ вращательное движеніе. Вслѣдствіе этого сплавъ отвердѣваетъ вдоль дна и стѣнокъ тигля въ видѣ *тонкаго* слоя. Получающаяся такимъ путемъ тонкая корка сплава можетъ быть легко удалена изъ тигля и разложеніе кислотой совершается значительно быстрѣе.

<sup>2)</sup> См. стр. 340.

три осадка, ихъ сжигаютъ и послѣ прокаливанія пробуютъ на чистоту.

Для переведенія въ растворимое состояніе силикатовъ, неразлагаемыхъ кислотамъ, кромѣ метода сплавленія съ углекислымъ натріемъ, рекомендуется еще цѣлый рядъ другихъ методовъ, изъ которыхъ я опишу только

### β) Методъ сплавленія съ окисью свинца по Jannasch'y.<sup>1)</sup>

Этотъ методъ даетъ возможность одновременно опредѣлять въ одной пробѣ какъ кремневую кислоту, такъ и щелочи.

Такъ какъ находящаяся въ продажѣ окись свинца, необходимая для разложенія силикатовъ, не свободна отъ постороннихъ примѣсей, то приходится самому приготовить чистый углекислый свинецъ, который при прокаливаніи даетъ нужную намъ окись свинца.

Для приготовления углекислага свинца осаждаютъ горячей растворъ уксуснокислага свинца точно необходимымъ количествомъ углекислага аммонія, нѣсколько разъ промываютъ, декантируя, наконецъ, отсасываютъ и промываютъ окончательно горячей водой. Отсосавшую по возможности до-суха массу осторожно отдѣляютъ отъ фильтра изъ твердой бумаги и высушиваютъ на водяной банѣ.

#### *Переведеніе силиката въ растворимое состояніе.*

Для 1 гр. силиката берутъ 10—12 гр. углекислага свинца. Сначала всыпаютъ въ помѣстительный и толстостѣнный платиновый тигель углекислый свинецъ, затѣмъ растертое въ очень тонкій порошокъ вещество, тщательно перемѣшиваютъ платиновымъ шпателемъ, и, накрывъ тигель, постепенно нагрѣваютъ въ теченіи 15—20 минутъ надъ пламенемъ въ 3—4 см. вышиной; при этомъ улетучивается большая часть угольной кислоты. Послѣ этого нагрѣваютъ сильнѣе до плавленія на абсолютно несвѣтящемся пламени, причѣмъ въ накаленномъ состояніи должно находиться лишь около  $\frac{1}{3}$  тигля.

Разложеніе заканчивается послѣ 10—15 минутнаго плавленія. Быстро охлаждають, вставивъ въ холодную воду тигель, причѣмъ послѣдній долженъ быть закрытъ, во избѣжаніе потери отъ разбрызгиванія небольшихъ частей сплава, сплавъ переносятъ въ помѣстительную фарфоровую чашку, прибавляютъ достаточно концентрированной азотной кислоты и горячей воды, выпариваютъ на водяной банѣ, раздавливая твердыя частицы сплава стеклянной палочкой. По разложеніи всего сплава, что узнается по отсутствію твердыхъ окрашенныхъ въ желтый цвѣтъ кусковъ и по присутствію плавающихъ въ жидкости окрашенныхъ лишь въ блѣдно-желтый цвѣтъ хлопьевъ кремневой кислоты, выпариваютъ до-суха, до пылеобразнаго состоянія массы, смачиваютъ 20 к. см.

<sup>1)</sup> *Gaston Bong, Zeitschr. für anal. Ch. XVIII, (1879) стр. 270, впервые предложилъ для разложенія силикатовъ сплавленіе послѣднихъ съ сурникомъ; Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig 1897. стр. 235, значительно улучшилъ этотъ методъ.*



концентрированной азотной кислоты и выпаривают вторично до суха. Сухой остаток смачивают 10 к. см. концентрированной азотной кислоты, дают  $\frac{1}{4}$  часа постоять, прибавляют 100 к. см. воды, нагревают около 20 минут на водяной бане, фильтруют и промывают сначала горячей дистиллированной содержащей азотную кислоту водой, затем чистой водой, сжигают мокрым и взвешивают.

*Примѣчаніе.* При анализѣ богатыхъ фторомъ веществъ, напр., при анализѣ топаза, опредѣленія кремневой кислоты по *Jannasch*'у даютъ величины ниже приблизительно на  $0.5-1\%$ , чѣмъ таковыя же по методу *Berzelius*'а. Въ такихъ случаяхъ удобнѣе методъ разложенія сводить не къ опредѣленію кремневой кислоты, но къ опредѣленію металловъ и щелочей, по удаленіи свинца сѣродородомъ и отдѣленіемъ его путемъ фильтрованія.

## Анализъ силикатовъ.

### І. Ортоклазъ.

*Составныя части:* кремневой кислоты = около  $63-67\%$ ; окиси алюминія =  $16-20\%$ ; окиси желѣза =  $0.3\%$ ; окиси калия =  $8-16\%$ ; окиси натрія =  $1-6\%$ , — кромѣ того, часто небольшія количества окиси кальція ( $0.3-2\%$ ), окиси магнія ( $0-1\%$ ), рѣже окись барія и закись желѣза.

### Подготовленіе вещества къ анализу.

Выбравъ наиболѣе чистые осколки минерала, разбиваютъ ихъ въ грубый порошокъ посредствомъ закаленного стального молотка на стальной доскѣ, шириной около 10 см. и толщиной въ 4—5 см., на которой имѣется стальное кольцо въ 2 см. вышиной, съ диаметромъ въ 6 см. Кольцо предохраняетъ отъ потери вещества при разбиваніи его. Полученный такимъ путемъ грубый порошокъ растираютъ въ агатовой ступкѣ небольшими порціями, въ по возможности, тонкій порошокъ, который затѣмъ хранятъ въ стклянкѣ съ притертой пробкой. Такимъ образомъ приготавливаютъ 5—6 гр. порошка минерала.

При этомъ указанномъ *Hillebrand*'омъ способѣ размельченія силиката значительно меньше риска для загрязненія анализируемаго матеріала частицами желѣза, чѣмъ при размельченіи въ такъ называемой „стальной ступкѣ“, особенно когда внутренняя поверхность послѣдней становится послѣ нѣкотораго употребленія шероховатой. Далѣе, по возможности, необходимо избѣгать просѣиванія порошка черезъ тонкую шелковую или полотнянную ткань, потому что отъ этого можетъ произойти загрязненіе вещества волокнами ткани, вслѣдствіе чего, при опредѣленіи количества закиси желѣза путемъ разложенія сѣрной и плавиковой кислотами (стр. 364) могутъ получиться значительныя ошибки.

### Отвѣшиваніе вещества.

Передъ отвѣшиваніемъ обыкновенно просушиваютъ минеральный порошокъ при  $100-110^{\circ}\text{C}$  до постояннаго вѣса. Но если опа-

саются потерять при этомъ химически связанную воду, то его сушатъ въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой. Въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума поступаютъ иначе: мы постоянно употребляемъ воздушно сухое вещество и содержаніе влаги опредѣляемъ въ отдѣльной пробѣ.<sup>1)</sup> Такой способъ правильнѣе, потому что высушенный порошокъ силиката большею частью гигроскопиченъ, и такимъ образомъ первыя отвѣшенныя порціи суше, чѣмъ позже отвѣшенныя, чего никогда не бываетъ, если вещество высушено на воздухѣ. Количество влаги въ ортоклазѣ очень невелико, самое большее—0.1%.

Другая весьма важная причина, почему силикаты необходимо употреблять воздушно сухими, состоитъ въ томъ, что они часто содержатъ химически связанную воду, значительная часть которой, при сушеніи до 100°, и даже при простомъ стояніи надъ сѣрной кислотой, улетучивается. Какъ на примѣръ такихъ минераловъ, я могу указать на цеолиты и на породы, содержащія послѣдніе

Для производства анализа необходимы двѣ навѣски, по 1 гр. каждая. Въ одной навѣскѣ опредѣляютъ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ; въ другой—*щелочные металлы*.

### Опредѣленіе кремневой кислоты, алюминія и т. д.

Отвѣшиваютъ въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ 1 гр. воздушно-сухого вещества, сушатъ въ теченіе 1 часа при 120° С, охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ. Разница въ вѣсѣ = *влаги*.

Убѣдившись путемъ вторичнаго взвѣшиванія въ постоянствѣ вѣса, прибавляютъ къ сухому веществу 4—5 гр. чистой кальцинированной соды, перемѣшиваютъ платиновымъ шпательемъ, „обмыляютъ“ послѣдній небольшимъ количествомъ соды и выдѣляютъ изъ плава кремневую кислоту по стр. 353, т. е. путемъ двукратнаго выпариванія и двукратнаго фильтрованія.<sup>2)</sup>

Полученная, наконецъ, двуокись кремнія подвергается испытанію на чистоту путемъ выпариванія съ плавиковою и сѣрною

<sup>1)</sup> *Hillebrand* также предпочитаетъ употреблять для анализа воздушно сухое вещество.

<sup>2)</sup> Прежде ограничивались однократнымъ выпариваніемъ содоваго сплава съ соляной кислотой и считали, что остающаяся въ растворѣ кремневая кислота выпадаетъ количественно вмѣстѣ съ желѣзомъ и алюминіемъ при осажденіи послѣднихъ амміакомъ. Послѣ опредѣленія вѣса суммы этихъ тѣлъ сплавили прокаленный остатокъ съ пиросѣрнокислымъ калиемъ, сплавъ выщелачивали водой, къ которой прибавляли разбавленной сѣрной кислоты, отфильтровывали оставшуюся нерастворенной кремневую кислоту и взвѣшивали послѣднюю. Съ фильтратомъ поступали далѣе, какъ выше приведено. Этотъ способъ, какъ почтали недавнія изслѣдованія *Hillebrand'a*, совершенно невѣренъ. Во-первыхъ, не вся находящаяся въ фильтратѣ кремневая кислота осаждается амміакомъ, и, во-вторыхъ, кремневая кислота послѣ сплавленія съ пиросѣрнокислымъ калиемъ становится нѣсколько растворимой въ разбавленной сѣрной кислотѣ. Такъ напр., *Hillebrand*, при осажденіи раствора, содержавшаго 0.20 гр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0.0101 гр.  $\text{SiO}_2$ , амміакомъ, выщелачиваясь отъ амміачнаго осадка 0.0007 гр.  $\text{SiO}_2$ . Изъ сплава съ пиросѣрнокислымъ калиемъ ему удалось извлечь лишь 0.0033 гр.  $\text{SiO}_2$ , между тѣмъ какъ изъ раствора пиросульфата онъ выдѣлялъ путемъ выпариванія съ соляной кислотой 0.0060 гр.  $\text{SiO}_2$ , т. е. почти въ два раза больше того количества, которое осталось нераствореннымъ.

кислотами по стр. 352; она содержитъ всегда небольшія количества  $Al_2O_3$ . Взвѣсивъ послѣднюю, тигель вмѣстѣ съ остаткомъ на время отставляютъ.

### Опредѣленіе окиси алюминія и окиси желѣза.

Фильтратъ отъ кремневой кислоты содержитъ, кромѣ хлоридовъ алюминія, желѣза, кальція и магнія, еще вѣсомыя количества платины, происходящія частью отъ тигля, въ которомъ производилось разложеніе, большею же частью отъ платиновой чашки, на которую дѣйствуютъ хлорное желѣзо и соляная кислота (см. стр. 84, 3 подстрочное примѣчаніе).

Для выдѣленія этихъ слѣдовъ платины растворъ нагреваютъ до кипѣнія, осаждаютъ сѣроводородомъ, отфильтровываютъ смѣсь сѣрнистой платины и сѣры, фильтратъ, содержащій все желѣзо въ видѣ закиснаго соединенія, кипятятъ до удаленія сѣроводорода, прибавляютъ немного бромной воды и кипятятъ, чтобы желѣзо превратитъ въ соединеніе окисп. Послѣ этого прибавляютъ 10 *к. см.*  $\frac{1}{2}$  норм. раствора нашатыря, нагреваютъ до кипѣнія и осаждаютъ небольшимъ избыткомъ амміака, несодержащаго угольной кислоты (срав. стр. 105, примѣчаніе), даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ, дважды промываютъ горячей водой, осадокъ растворяютъ, приливая къ нему на фильтрѣ по каплямъ горячей разбавленной соляной кислоты, вторично осаждаютъ амміакомъ, фильтруютъ и промываютъ горячей водой, содержащей азотнокислый аммоній, до исчезновенія реакціи на хлоръ. Окончивъ промываніе, осадокъ отсасываютъ, по возможности, до-суха, затѣмъ сжигаютъ мокрымъ въ тиглѣ, въ которомъ находится небольшой остатокъ отъ кремневой кислоты, сильно прокаливаетъ на хорошей горѣлкѣ Теклу и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ получаютъ сумму окисей алюминія и желѣза.

Для опредѣленія окиси желѣза смѣсь окисей переводятъ въ растворимое состояніе путемъ сплавленія съ пиросульфатомъ калия (стр. 83). Разложеніе заканчивается черезъ 2—4 часа. Сплавъ растворяютъ послѣ прибавленія разбавленной сѣрной кислоты въ водѣ, и опредѣляютъ желѣзо, послѣ предварительнаго возстановленія сѣроводородомъ, путемъ титрованія растворомъ марганцовокислаго калия (см. стр. 70). Вычтя найденную такимъ путемъ  $Fe_2O_3$  изъ суммы  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ , получаютъ  $Al_2O_3$ .<sup>1)</sup>

### Опредѣленіе кальція.

Соединенные фильтраты отъ осадка окисей алюминія и желѣза выпариваютъ до небольшого объема, нагреваютъ до кипѣ-

<sup>1)</sup> Количества желѣза и алюминія могутъ быть опредѣлены нѣсколько бы-  
стрѣе, хотя и не съ такой точностью, слѣдующимъ образомъ. Еще влажный оса-  
докъ растворяютъ въ горячей разбавленной сѣрной кислотѣ и переливаютъ растворъ  
въ колбу, емкостью въ 250 *к. см.*, точно наполняютъ до мѣтки водой, и тщательно  
перемѣшиваютъ. Пипеткой отбираютъ одну пробу въ 100 *к. см.* и вливаютъ ее въ  
стакавъ, а другую пробу такого же объема въ колбочку, емкостью въ 200 *к. см.* Въ  
первой пробѣ опредѣляютъ сумму  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  путемъ осажденія амміакомъ, филь-  
трованіемъ, прокаливаніемъ и взвѣшиваніемъ; во второй пробѣ опредѣляютъ же-  
лѣзо объемнымъ путемъ, послѣ предварительнаго возстановленія сѣроводородомъ.  
См. стр. 70.

ня и осаждаютъ кипящимъ растворомъ щавелевокислаго аммонія. Давши постоять 12 часовъ, отфильтровываютъ щавелевокислый кальцій, сжигаютъ его мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ, сильно прокаливаютъ и взвѣшиваютъ, если количество его очень мало. Если количество извести довольно значительно, то ее растворяютъ въ соляной кислотѣ и снова осаждаютъ щавелевокислымъ аммоніемъ, фильтруютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ известь. (См. стр. 55).

### Испытаніе осадка окиси кальція на присутствіе барія.

Хотя при анализѣ ортоклаза обыкновенно пренебрегаютъ качественнымъ и даже количественнымъ опредѣленіемъ барія, я, всетаки, опишу здѣсь оба эти опредѣленія, тѣмъ болѣе что *Abich* нашелъ въ ортоклазѣ съ Фибіи у Сень-Готгарда 0.17% ВаО и *Redner* въ одномъ Карлсбадскомъ ортоклазѣ даже 0.48% ВаО, происходящихъ, во всякомъ случаѣ, отъ незначительной примѣси *гялофана* (баріеваго полевого шпата), содержащаго 9—20% ВаО. *Стронцій*, насколько мнѣ извѣстно, не былъ найденъ въ ортоклазѣ. Вслѣдствіе растворимости щавелевокислаго барія въ щавелевокисломъ аммоніи, барій рѣдко находится въ прокаленной извести послѣ двойного осажденія щавелевокислымъ аммоніемъ, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда первоначальное количество ВаО составляетъ болѣе 3—4 *mgr.*<sup>1)</sup>

Для качественного испытанія полученной извести на барій, известь растворяютъ въ азотной кислотѣ, выпариваютъ до-суха, сушатъ при 140°C, экстрагируютъ азотнокислый кальцій смѣсью эфира съ алкоголемъ по стр. 59 *a* и изслѣдуютъ на барій могущій остаться остатокъ спектроскопически. Если барій находится въ замѣтномъ количествѣ, то въ эфирно-алкогольномъ растворѣ нужно опредѣлить известь. Послѣдній выпариваютъ осторожно до-суха, растворяютъ остатокъ въ небольшомъ количествѣ воды и осаждаютъ, какъ выше указано, щавелевокислымъ аммоніемъ. Послѣ 12 часовъ стоянія осадокъ отфильтровываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Если въ извести барій не открывается, то не слѣдуетъ еще заключать о полномъ его отсутствіи: первоначально онъ могъ быть, но затѣмъ перешелъ при двукратномъ осажденіи кальція щавелевокислымъ аммоніемъ въ фильтрѣтъ. Эти количества, однако, при осажденіи магнія выпадаютъ съ послѣднимъ въ видѣ фосфорнокислаго барія и могутъ быть тамъ открыты.

Для количественнаго опредѣленія барія употребляютъ другую пробу вещества (см. ниже).

### Опредѣленіе магнія.

Соединенные фильтраты отъ щавелевокислаго кальція выпариваютъ до-суха, прокаливаютъ въ фарфоровой чашкѣ для удаленія аммоніевыхъ солей, остатокъ послѣ прокаливанія растворяютъ въ водѣ, къ которой прибавляютъ нѣсколько капель разбавленной

<sup>1)</sup> *W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc, Vol. XVI, стр. 83, 1894.*

соляной кислоты, отфильтровываютъ частицы угля, къ фильтрату прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты и смотрятъ, не образуется ли въ теченіе 12 часовъ небольшой осадокъ сѣрно-кислаго барія. Въ этомъ случаѣ осадокъ пробуютъ на барій по т. I, стр. 63; въ фильтратѣ отъ сѣрнокислаго барія опредѣляютъ магній по стр. 54, въ видѣ  $Mg_2P_2O_7$ .

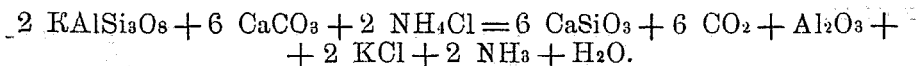
### Опредѣленіе барія.

Если качественное испытаніе обнаруживаетъ присутствіе барія, то количественное опредѣленіе послѣдняго производить въ отдѣльной пробѣ слѣдующимъ образомъ. Около 2 гр. минерала смачиваютъ въ платиновой чашкѣ 10 ж. см. сѣрной кислоты (1:4) прибавляютъ 5 ж. см. плавикової кислоты и выпариваютъ на водяной банѣ при частомъ помѣшиваніи до тѣхъ поръ, пока минералъ не будетъ совершенно разложенъ, что узнается по исчезновенію песчинокъ, уже не ощущаемыхъ платиновымъ шпателемъ. Часто бываетъ необходимо вторичное добавленіе плавикової кислоты. Послѣ полного разложенія удаляютъ большую часть сѣрной кислоты въ воздушной банѣ, по охлажденіи выщелачиваютъ массу водой, отфильтровываютъ послѣ продолжительнаго стоянія оставшійся нераствореннымъ сѣрнокислый барій и сжигаютъ его мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ. Полученный такимъ путемъ сѣрнокислый барій содержитъ всегда небольшія количества сѣрно-кислаго кальція, которыя необходимо выдѣлить. Для этого остатокъ въ платиновомъ тиглѣ растворяютъ, по возможности, въ небольшомъ количествѣ концентрированной горячей сѣрной кислоты и разбавляютъ по охлажденіи водой. Выпадающій теперь сѣрнокислый барій совершенно свободенъ отъ кальція: его отфильтровываютъ и промываютъ, сжигаютъ мокрымъ и взвѣшиваютъ.

### Опредѣленіе щелочныхъ металловъ.

#### а) Методъ Lawrence Smith'a.<sup>1)</sup>

*Принципъ метода.* Вещество нагреваютъ со смѣсью изъ 1 части хлористаго аммонія и 8 частей углекислаго кальція. При этомъ щелочи превращаются въ хлориды, остальные металлы (также и магній) въ окислы, а кремневая кислота въ силикатъ кальція приблизительно по слѣдующей схемѣ:



При выщелачиваніи спекшейся массы щелочные металлы вмѣстѣ съ хлористымъ кальціемъ переходятъ въ растворъ, остальные составныя части остаются нерастворенными.

*Производство опредѣленія.* Необходимый для этого опредѣленія хлористый аммоній готовятъ путемъ возгонки продажной соли, углекислый кальцій — изъ солянокислаго раствора са-

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Ch. Soc. I [2], I, стр. 269 и Ann. d. Chem. u. Pharm. CLIX, стр. 82. 1871.

мага чистаго известковаго шпата путемъ осажденія при нагрѣваніи амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ. Эту операцію производятъ въ большой берлинской фарфоровой чашкѣ. Сливъ жидкость съ вполне осѣвшего осадка, промываютъ послѣдній декантацией до исчезновенія реакціи на хлоръ. Полученный такимъ образомъ препаратъ содержитъ всегда небольшія количества щелочныхъ металловъ, которыя разъ навсегда необходимо опредѣлить. Они состоятъ почти исключительно изъ хлористаго натрія въ количествахъ 0.0012—0.0016 *гр.* на 8 *гр.* карбоната, каковое количество вычитаютъ изъ конечнаго результата. *Smith* производитъ разложеніе въ тигль, который имѣетъ, по его указанію, форму пальца. Такіе пальцеобразные тигли имѣютъ въ длину 8 *см.*, съ діаметромъ у отверстія около 2 *см.* и у дна 1.5 *см.* Тигель такой величины пригоденъ для обработки 0.5 *гр.* минерала. Если желаютъ подвергнуть разложенію 1 *гр.* или еще больше минерала, то употребляютъ тигли такой же длины, но нѣсколько болѣе широкіе

*Смѣшиваніе вещества съ хлористымъ аммоніемъ и углекислымъ кальціемъ.* Въ агатовой ступкѣ тщательно смѣшиваютъ, растирая пестикомъ, 0.5 *гр.* минерала съ такимъ же количествомъ возогнаваго хлористаго аммонія. Затѣмъ прибавляютъ 3 *гр.* углекислага кальція, старательно, растираютъ, смѣсь переносятъ въ тигель посредствомъ куска глянцевитой бумаги и споласкиваютъ ступку и пестикъ 1 граммомъ углекислага кальція.

*Разложеніе.* Тигель съ приготовленной такимъ образомъ смѣсью вставляютъ въ слабо-наклонномъ положеніи въ открытый сверху и снизу азбестовый ящичекъ черезъ боковое его отверстіе, но такъ, чтобы тигель выступалъ наружу приблизительно лишь на 2 *см.* Привкрывъ его небольшою платиною крышкою, нагрѣваютъ надъ небольшимъ пламенемъ. Тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе амміака, прекращающееся приблизительно черезъ  $\frac{1}{4}$  часа, послѣ чего сильно нагрѣваютъ  $\frac{3}{4}$  часа на большой горѣлкѣ Теклу и затѣмъ даютъ охладиться. Спекшійся сплавъ можетъ быть вынутъ изъ тигля легкимъ постукиваніемъ. Еслибы это не удалось, то сплаву даютъ постоять нѣсколько минутъ съ горячей водой, отчего онъ размягчается и тогда его можно легко смыть въ фарфоровую или, что еще лучше, въ помѣстительную платиновую чашку. Чашку нагрѣваютъ, постоянно раздавливая твердые комочки, пока не произойдетъ полное распаденіе сплава, жидкость съ осадка сливаютъ черезъ фильтръ, промываютъ четыре раза декантацией, осадокъ переносятъ на фильтръ и окончательно промываютъ горячей водой. Въ полнотѣ разложенія убѣждаются путемъ обработки остатка соляной кислотой, въ которой онъ долженъ раствориться, не оставляя неразложеннаго минерала.

*Выдѣленіе кальція.* Къ находящейся въ чашкѣ жидкости приливаютъ амміакъ и углекислый аммоній, нагрѣваютъ и фильтруютъ. Такъ какъ полученный осадокъ можетъ содержать небольшія количества щелочи, то его растворяютъ въ соляной кислотѣ и повторяютъ осажденіе кальція амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ. Соединенные фильтраты выпариваютъ до-суха и удаляютъ аммоніевыя соли, осторожно нагрѣвая отъ руки (двигая го-

рѣлкой). По охлажденіи остатокъ растворяютъ въ очень маломъ количествѣ воды и осаждаютъ послѣдніе слѣды кальція, прибавивъ щавелевокислый аммоній и амміакъ. Черезъ 12 часовъ отфильтровываютъ щавелевокислый кальцій и собираютъ фильтратъ во взвѣшенный тигель или чашку, выпариваютъ до-суха и слабо прокалываютъ. По охлажденіи массу смачиваютъ небольшимъ количествомъ соляной кислоты, чтобы превратить могущій образоваться карбонатъ въ хлоридъ, снова выпариваютъ, прокалываютъ до прекращенія растрескиванія и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ получаютъ сумму хлористыхъ щелочей. Для опредѣленія калия растворяютъ взвѣшенные хлориды въ водѣ и осаждаютъ калий, лучше всего, въ видѣ хлорплатината, по стр. 33; натрій опредѣляютъ по разности.

### б) Методъ Berzelius'a.

#### (Разложеніе посредствомъ плавикової кислоты)

Приблизительно 0.5 гр. минерала отвѣшиваютъ въ платиновой чашкѣ и смѣшиваютъ платиновымъ шпателемъ съ 2 к. см. воды и 0.5 к. см. концентрированной сѣрной кислоты; по охлажденіи приливаютъ около 5 к. см. чистой, крѣпкой плавикової кислоты, отогнанной изъ марганцовой реторты послѣ прибавленія небольшого количества марганцовокислаго калия.<sup>1)</sup> Чашку ставятъ на водяную баню, выпариваютъ, часто перемѣшивая до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе паровъ плавикової кислоты и шпателемъ не будутъ уже ощущаться твердыя частицы неразложившагося минерала.

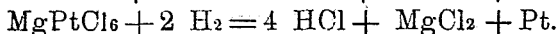
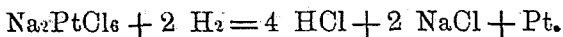
Послѣ этого чашку нагреваютъ въ воздушной банѣ для удаленія большей части сѣрной кислоты. Послѣднее необходимо, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ исчезновеніи плавикової кислоты. Полное удаленіе сѣрной кислоты не рекомендуется, потому что могутъ образоваться трудно растворимыя или даже совсѣмъ нерастворимыя основныя соли. Массѣ, еще влажной отъ сѣрной кислоты, даютъ охладиться, обливаютъ ее 400 к. см. воды и нагреваютъ до перехода всей соли въ растворъ.<sup>2)</sup>

Теперь превращаютъ сульфаты въ хлориды, осаждая, по возможности, небольшимъ избыткомъ хлористаго барія и, не отфильтровывая предвѣстительно сѣрнокислаго барія, осаждаютъ тотчасъ глиноземъ, известъ и избытокъ барія амміакомъ и углекислымъ аммоніемъ, даютъ осадку осѣсть, промываютъ его четыре раза декантацией, переносятъ на фильтръ, гдѣ окончательно промываютъ. Фильтратъ вмѣстѣ съ промывной водой выпариваютъ до-суха, удаляютъ аммоніевыя соли слабымъ прокалываніемъ, прибавляютъ каплю соляной кислоты, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, прибавляютъ баритовой воды до сильно щелочной реакціи, кипятятъ, фильтруютъ и такимъ путемъ удаляютъ

<sup>1)</sup> Марганцовокислый калий прибавляютъ для разложенія органическихъ веществъ, большею частью находящихся въ продажной плавикової кислотѣ.

<sup>2)</sup> Въ присутствіи барія сѣрнокислый барій остается нераствореннымъ; его отфильтровываютъ и послѣ очистки по стр. 360, взвѣшиваютъ.

почти весь магній. Къ фильтрату приливаютъ амміакъ и углекислый аммоній, кипятятъ и отфильтровываютъ углекислый барій. Полученный теперь фильтратъ снова выпариваютъ до-суха, удаляютъ аммоніевыя соли, растворяютъ остатокъ послѣ прокаливанія въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ еще нѣсколько капель амміака и углекислаго аммонія, отчего снова образуется небольшой осадокъ углекислаго барія, который отфильтровываютъ. Фильтратъ снова выпариваютъ, слабо прокалываютъ, растворяютъ въ водѣ и опять прибавляютъ амміакъ и углекислый аммоній и т. д. до тѣхъ поръ, пока послѣдніе уже не будутъ давать осадка. Наконецъ, выпариваютъ до-суха, слабо прокалываютъ, сухую массу смачиваютъ нѣсколькими каплями соляной кислоты, снова выпариваютъ, слабо прокалываютъ и взвѣшиваютъ и такимъ путемъ опредѣляютъ сумму *хлористыхъ щелочей* наряду съ слѣдами хлористаго магнія. Послѣ взвѣшивания растворяютъ хлориды въ маломъ количествѣ воды, выдѣляютъ и опредѣляютъ калий по стр. 00 въ видѣ  $K_2PtCl_6$ . Вычтя вѣсъ хлористаго калия, вычисленнаго на основаніи вѣса хлороплатината калия, получаютъ сумму хлористаго натрія + небольшое количество примѣшаннаго хлористаго магнія. Для опредѣленія послѣдняго выпариваютъ до-суха алкогольный фильтратъ (см. стр. 33) отъ хлороплатината калия, по возможности, при низкой температурѣ на водяной банѣ (вода въ банѣ при этомъ не должна кипѣть), растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и смываютъ растворъ въ небольшую колбочку. Въ колбочку вставляютъ каучуковую пробку съ двумя отверстіями, черезъ которыя проходятъ двѣ подъ прямымъ угломъ загнутыя трубки; одна изъ этихъ трубокъ заканчивается непосредственно подъ пробкой, другая доходитъ приблизительно до середины колбочки, заканчиваясь *надъ* поверхностью жидкости. Жидкость нагрѣваютъ до кипѣнія такъ, чтобы паръ выходилъ сильной струей изъ обѣихъ трубокъ. Послѣ того какъ жидкость покипѣла 2 минуты и воздухъ можно считать вполне вытѣсненнымъ изъ колбы, соединяютъ короткую трубку съ аппаратомъ, содержащимъ водородъ, и пропускаютъ сильную струю водорода, удаливъ одновременно пламя, длинную же трубку закрываютъ каучуковой трубкой со вставленной въ нее стеклянной палочкой, а кранъ *Kipp*'овскаго аппарата съ водородомъ оставляютъ открытымъ. Содержимое колбы совершенно охлаждаютъ, причемъ пространство надъ жидкостью пѣликомъ выполняется водородомъ. По мѣрѣ того какъ водородъ проникаетъ въ жидкость, хлороплатинатъ натрія и магнія восстанавливается въ хлоридъ съ выдѣленіемъ металлической платины, плавающей въ жидкости въ видѣ дендритовъ.



Послѣ этого колбу вставляютъ въ тепловатую ванну и до тѣхъ поръ подвергаютъ дѣйствию водорода при частомъ взбалтываніи жидкости, пока послѣдняя совершенно не обезцвѣтится, что служитъ признакомъ конца восстановленія. Удаливъ затѣмъ аппаратъ съ водородомъ, пропускаютъ черезъ длинную трубку въ



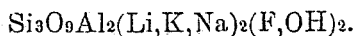
течение 1—2 минут сильную струю двуокиси углерода, чтобы вытѣснить водородъ. Это необходимо, такъ какъ, въ противномъ случаѣ, при открываніи колбы можетъ легко произойти взрывъ отъ пропѣкающаго въ колбу воздуха и каталитическаго дѣйствія платины. Отфильтровавъ платину, сгущаютъ фильтратъ, осаждаютъ магниій фосфорнонатріевой солью въ присутствіи амміака, отфильтровываютъ черезъ 12 часовъ фосфорно-магнеіево-аммонііную соль, прокаливаніемъ превращаютъ послѣднюю въ  $Mg_2P_2O_7$  и вычисляютъ отсюда количество  $MgCl_2$ , которое, будучи вычтено изъ суммы  $NaCl + MgCl_2$ , даетъ  $NaCl$ .

*Примѣчаніе.* Способъ разложенія плавиковою кислотой по *Berzelius'у* находитъ весьма широкое примѣненіе и результаты, получающіеся по этому способу, совершенно согласуются съ таковыми же метода *Smith'a*. Нѣкоторые силикаты, какъ напримѣръ, полевые шпаты, разлагаются очень легко сѣрной и плавиковою кислотами; <sup>1)</sup> другіе, какъ напримѣръ, нѣкоторые турмалины—очень трудно. По *Jannasch'у*, минералы группы андалузита не вполне разлагаются плавиковою кислотой; это происходитъ лишь послѣ долгаго прокалыванія, путемъ сплавленія съ фтористымъ аммоніемъ. Для этой цѣли сильно прокаленный минералъ обливаютъ въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ 10 *к. см.* концентрированнаго амміака, разбавляютъ водой, сильно подкисляютъ концентрированной плавиковою кислотой, выпариваютъ до-суха, продолжительное время плавятъ въ никкелевомъ стаканѣ при умѣренномъ жарѣ и, наконецъ, удаляютъ избытокъ фтористаго аммонія путемъ болѣе сильнаго прокалыванія. Чтобы разрушить еще неразложившіяся соли кремнефтористоводородной кислоты, прибавляютъ къ остатку послѣ выпариванія сѣрной кислоты (1 : 2), выпариваютъ, насколько возможно, сначала на водяной банѣ, затѣмъ удаляютъ большую часть сѣрной кислоты, нагрѣвая на небольшомъ пламени, послѣ чего дальнѣйшая обработка производится по методу *Berzelius'a*.

Методъ *Smith'a* примѣнимъ для всѣхъ случаевъ и имѣетъ то преимущество, что магниій уже въ самомъ началѣ выдѣляется почти количественно.

### Анализъ лепидолита.

Лепидолитъ представляетъ собою литій и фторъ содержащую слоду, принадлежащую къ группѣ мусковита состава:



$SiO_2 = 40—54\%$ ;  $Al_2O_3 = 19—38\%$ ;  $Mn = 0—5\%$ ;  $MgO = 0—0.5\%$ ;  $K_2O = 4—11\%$ ;  $Li_2O = 1—6\%$ ;  $Na_2O = 0—2\%$ ;  $F = 1—10\%$ ;  
 $H_2O = 1—3\%$ .

Въ нѣкоторыхъ разновидностяхъ встрѣчаются еще кальцій, желѣзо, фосфорная кислота и хлоръ; въ Роценскомъ лепидолитѣ находятся также небольшія количества цезія и рубидія.

<sup>1)</sup> Многіе силикаты могутъ быть разложены путемъ выпариванія ихъ съ плавиковою и соляною кислотами, см. *F. Hinden, Zeitschr. f. anal. Ch. 1906, стр. 332.*

*Определение кремневой кислоты, алюминия, железа, марганца и магния* производятъ точно такъ, какъ указано при ортоклазѣ, съ той только разницей, что отдѣленіе марганца отъ желѣза и алюминія необходимо производить по стр. 106 или 107, 2.

*Определение щелочныхъ металловъ.* Прямѣняютъ какой-либо изъ указанныхъ методовъ при ортоклазѣ и опредѣляютъ сначала сумму  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$ , затѣмъ калий въ видѣ хлороплатината; выдѣляютъ изъ алкогольнаго фильтрата платину или, нагрѣвъ растворъ по удаленіи алкоголя до кипѣнія, осаждаютъ платину въ видѣ сульфида, пропуская въ растворъ сѣроводородъ. Освобожденный отъ платины фильтратъ выпариваютъ до-суха и отдѣляютъ литій отъ натрія по стр. 41 или 42.

*Определение фтора* совершается аналогично съ опредѣленіемъ этого элемента въ фтористомъ кальціи (ср. стр. 338), только къ содѣ не прибавляютъ кремневой кислоты, потому что послѣдняя содержится въ минералѣ въ достаточномъ количествѣ.

*Определение воды* производится по методу *Rose-Junnusch'a* (срав. стр. 350).

### Определение закиснаго желѣза въ силикатахъ и горныхъ породахъ.

Растертый въ чрезвычайно тонкій порошокъ (но не просѣянный)<sup>1)</sup> минералъ или горную породу обливаютъ 5—10 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1:4) въ платиновой чашкѣ, которую ставятъ на стеклянный или платиновый трехугольникъ а (рис. 71), находящійся въ небольшомъ свинцовомъ ящикѣ С. Свинцовый ящикъ стоитъ въ парафиновой ваннѣ В. Накрывъ ящикъ С крышкой, пропускаютъ черезъ А сильную струю двуокиси углерода, вытѣсняющей въ теченіи приблизительно 3 минутъ воздухъ. Послѣ этого быстро снимаютъ крышку, приливаютъ около 5—10 к. см. концентрированной плавиковой кислоты, тотчасъ закрываютъ ящикъ и снова пропускаютъ двуокись углерода, перемѣшивая содержимое чашки платиновымъ шпателемъ, который вводятъ черезъ второе отверстіе крышки<sup>2)</sup> и оставляютъ внутри во время всей операціи. Одновременно нагрѣваютъ приблизительно до 100°С и сохраняютъ такую температуру около 1 часа, часто перемѣшивая содержимое чашки шпателемъ, который держать щипцами съ платиновыми наконечниками. Какъ только исчезнутъ твердые комки, постепенно повышаютъ температуру парафиновой ванны до 120°С,

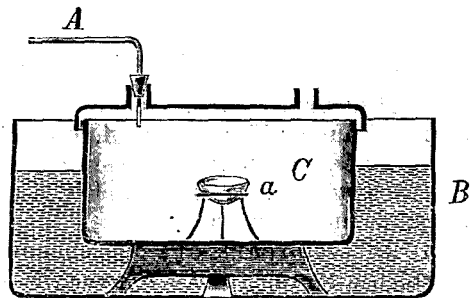


Рис. 71.

<sup>1)</sup> Просѣянное вещество содержитъ всегда волокна ткани, которая дѣйствуетъ возстановляюще на растворъ перманганата и въ конечномъ результатѣ даютъ слишкомъ много закиси желѣза.

<sup>2)</sup> Второе отверстіе находится не на краю, какъ указано на рис. 71, а на срединѣ крышки, непосредственно надъ чашкой.

чтобы удалить! большой избытокъ плавиковой кислоты; это достигается въ теченіе одного часа. Охладивъ затѣмъ въ струѣ двуокиси углерода, смываютъ содержимое маленькой чашки въ фарфоровую чашку, содержащую 400 к. см. прокипяченной холодной воды и 10 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и тотчасъ титруютъ непосредственно передъ этимъ установленнымъ растворомъ марганцовокислаго калия до появленія краснаго не исчезающаго въ теченіе нѣсколькихъ секундъ окрашиванія. Окраска мало-по-малу блѣднѣетъ, причемъ тѣмъ быстрее, чѣмъ больше плавиковой кислоты находится въ растворѣ; вотъ почему пробу необходимо еще нагревать послѣ разложенія до  $120^{\circ}$  въ теченіе одного часа.

*Примѣчаніе.* Только что описаннымъ методомъ пользуются съ успѣхомъ уже много лѣтъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума. Онъ представляетъ собою видоизмѣненіе *Cooke'*овскаго метода,<sup>1)</sup> по которому разложеніе производятъ подобнымъ же образомъ въ водяной банѣ подъ стеклянной воронкой, черезъ которую проходитъ двуокись углерода. При этомъ въ чашкѣ остается значительно больше плавиковой кислоты, вслѣдствіе чего очень трудно установить конечный пунктъ при титрованіи марганцовокислымъ калиемъ.

Кромѣ метода разложенія плавиковой кислотой для опредѣленія закиснаго желѣза въ нерастворимыхъ силикатахъ, можетъ быть примѣненъ еще методъ *Mitscherlich'*а. Силикатъ разлагаютъ подъ давленіемъ въ трубкѣ изъ тугоплавкаго стекла сѣрной кислотой ( $8 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{ H}_2\text{O}$ ) и титруютъ перманганатомъ. Поскольку *Mitscherlich'*овскій методъ пригоденъ для анализа силикатовъ, постольку онъ совершенно непригоденъ для анализа горныхъ породъ, потому что послѣднія содержатъ большею частью пиритъ (и другіе сульфиды), разлагающіеся при нагреваніи съ сѣрной кислотой съ выдѣленіемъ  $\text{SO}_2$ . Но  $\text{SO}_2$  возстановляетъ имѣющееся окисное желѣзо въ соль закиси желѣза, такъ что при титрованіи получаются слишкомъ большія величины.<sup>2)</sup>

### Опредѣленіе небольшихъ количествъ титана въ горныхъ породахъ.

Для этого лучше всего пригоденъ описанный на стр. 77 колориметрической методъ *A. Weller'*а,<sup>3)</sup> его слѣдуетъ предпочитать всѣмъ вѣсовымъ методамъ.

*Производство опредѣленія.* Сначала выдѣляютъ кремневую кислоту точно такъ, какъ при анализѣ ортоклаза (стр. 356) и отдѣляютъ въ фильтратѣ отъ кремневой кислоты желѣзо, алюминій, титанъ, цирконъ, хромъ и ванадій отъ марганца, магнія и кальція по ацетатному методу. Полученный такимъ образомъ осадокъ, могущій содержать еще слѣды марганца, растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ, осаждаютъ амміакомъ, фильтруютъ, снова растворяютъ въ соляной кислотѣ и повторяютъ осажденіе амміа-

<sup>1)</sup> *J. P. Cooke*, Journ. Am. chem. Soc. [2] XLIV, стр. 347, 1867.

<sup>2)</sup> *L. L. de Koninck*, Zeitschr. f. anorg. Ch. 26 (1901) 125 и *W. F. Hillebrand* und. *H. N. Stokes* Journ. Am. Soc. XXII, стр. 625, 1900.

<sup>3)</sup> *A. Weller*, B. B. 15 (1882), S. 2592.

комъ. Полученный теперь осадокъ, содержащій весь титанъ, подвергаютъ прокаливанію взвѣшиваютъ, сплавляютъ съ пиросѣрно-кислымъ калиемъ, сплавъ растворяютъ въ водѣ, содержащей сѣрную кислоту, отфильтровываютъ оставшіеся нерастворенными слѣды кремневой кислоты и въ фильтратѣ опредѣляютъ титанъ колориметрически посредствомъ перекиси водорода, по стр. 77.

*Примѣчаніе.* При анализѣ горныхъ породъ цѣлесообразно соединять опредѣленіе титановой кислоты съ опредѣленіемъ всего желѣза. Для этого растворъ сплава съ пиросульфатомъ калия обрабатываютъ сначала сѣроводородомъ для выдѣленія платины въ видѣ сульфида и для восстановленія желѣза, и затѣмъ титруютъ желѣзо, по удаленіи сѣроводорода кипяченіемъ, по стр. 84. Оттитровавъ желѣзо, жидкость выпариваютъ приблизительно до объема въ 80 к. см. и опредѣляютъ титанъ, какъ выше описано.

Изъ вѣсовыхъ методовъ опредѣленія титана въ горныхъ породахъ наиболѣе пригоденъ *Gooch'*овскій методъ (срав. стр. 89), но въ присутствіи циркона имъ нельзя пользоваться (*Hillebrand*), поэтому колориметрической методъ *Weller'*а оказывается всегда надежнѣе.

Если анализъ сводится только къ опредѣленію титана въ горной породѣ, то разлагаютъ около 1 гр. послѣдней плавиковой и сѣрной кислотами (ср. стр. 362), выпариваютъ большую часть сѣрной кислоты, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ удаленіи плавиковой кислоты, массу обрабатываютъ водой, и опредѣляютъ титанъ, какъ выше указано, по *Weller'*у, колориметрически.

### Опредѣленіе циркона и сѣры въ горныхъ породахъ по *W. F. Hillebrand'*у.<sup>1)</sup>

Сплавляютъ въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ около 2 гр. вещества съ 5—6 частями свободнаго отъ сульфата углекислаго натрія и 0.5 гр. селитры. Тигель при этомъ ставятъ въ отверстіе наклонно-поставленнаго азбестоваго картона, чтобы сѣра свѣтильнаго газа не могла попасть въ тигель. Сплавъ обрабатываютъ водой, прибавляютъ нѣсколько капель алкоголя для восстановленія могущей присутствовать соли марганцовистой кислоты (манганата), фильтруютъ и промываютъ остатокъ очень разбавленнымъ, чистымъ растворомъ соды. Фильтратъ содержитъ всю сѣру въ видѣ сѣрной кислоты наряду съ большимъ количествомъ силиката натрія,<sup>2)</sup> въ остаткѣ находится весь барій и цирконъ наряду съ остальными окислами горной породы.

#### Обработка фильтрата.

Фильтратъ, количество котораго должно составлять около 100—250 к. см., подкисляютъ соляной кислотой, нагреваютъ до кипѣнія и осаждаютъ посредствомъ  $\text{BaCl}_2$ . Черезъ 12 часовъ отфильтровываютъ сѣрно-кислый барій и взвѣшиваютъ.

<sup>1)</sup> Bul. of the U. S. Geol. Survey. (1900), стр. 73.

<sup>2)</sup> Фильтратъ можетъ содержать, кромѣ сѣрной и кремневой кислоты, еще хромовую (желтое окрашиваніе), ванадиевую, молибденовую, фосфорную, мышьяковую и вольфрамовую кислоты.

Выпариваніе раствора передъ осажденіемъ сѣрной кислоты для выдѣленія кремневой кислоты по *Hillebrand'у* не необходимо, такъ какъ изъ настолькоъ разбавленнаго раствора кремневая кислота никогда не выпадаетъ вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ.

#### *Обработка остатка.*

Остатокъ смываютъ струей очень разбавленной (1 : 20) теплой сѣрной кислоты въ чашку и фильтруютъ послѣ долгаго дигерирования черезъ первый фильтръ. Полученный фильтратъ содержитъ алюминій, желѣзо и большую часть циркона. Остатокъ, содержащій остальную часть циркона вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ и небольшое количество кремневой кислоты, сжигаютъ послѣ промыванія мокрымъ и освобождаютъ отъ кремневой кислоты путемъ выпариванія съ сѣрной и плавиковою кислотами. Полученный теперь остатокъ обрабатываютъ горячей разбавленной сѣрной кислотой и фильтруютъ. Остатокъ послѣ обработки сѣрной кислотой, содержащій весь барій въ видѣ сульфата, наряду съ сѣрнокислыми солями стронція и кальція, можетъ быть употребленъ для опредѣленія перваго. См. ниже.

Къ обоимъ сѣрнокислымъ фильтратамъ, которые не должны содержать болѣе 1% сѣрной кислоты и въ которыхъ находится весь цирконъ наряду съ алюминіемъ, желѣзомъ и титаномъ, прибавляютъ перекись водорода и нѣсколько капель двунагіевой фосфорнокислой соли. Алюминій и желѣзо не осаждаются фосфорной кислотой изъ разбавленнаго минералнокислаго раствора, титанъ выпадаетъ въ видѣ слѣдовъ, цирконъ же осаждается количественно въ видѣ фосфата при стояннн въ теченіе 24—48 часовъ.

Еслибы желтая окраска раствора ослабѣла, то прибавляютъ еще немного перекиси водорода, отфильтровываютъ осадокъ, какъ бы малъ онъ ни былъ, и очищаютъ отъ слѣдовъ титана слѣдующимъ образомъ. Фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ сжигаютъ, сплавляютъ съ небольшимъ количествомъ углекислаго натрія, сплавъ обратываютъ водой и фильтруютъ. Затѣмъ еще разъ озолотятъ фильтръ съ остаткомъ, сплавляютъ съ пиросѣрнокислымъ калиемъ, растворяютъ въ горячей водѣ, по прибавленнн нѣсколькихъ капель разбавленной сѣрной кислоты растворъ вливаютъ въ небольшую Эрленмейеровскую колбу, емкостью около 20 *к. см.*, прибавляютъ нѣсколько капель 4%-наго раствора перекиси водорода и нѣсколько капель раствора фосфорнокислаго натрія, даютъ постоять 1—2 дня, послѣ чего фильтруютъ. Получающійся теперь осадокъ почти никогда не содержитъ титана и его взвѣшиваютъ послѣ озоленія и прокаливанія въ видѣ фосфорнокислаго циркона. Хотя фосфорно-кислый цирконъ содержитъ теоретически 51.8%  $ZrO_2$ , тѣтъ не менѣе ошибки большой не будетъ, если содержаніе  $ZrO_2$  въ осадкѣ считать въ 50%, т. е. при расчетѣ считать, что  $ZrO_2$  составляетъ лишь половину взвѣшеннаго фосфата.

#### **Опредѣленіе барія.**

Вышеупомянутый остатокъ, содержащій весь барій въ видѣ сульфата, а также сѣрнокислый кальцій и всегда небольшое ко-

личество кремневой кислоты, выпаривается для отдѣленія послѣдней съ сѣрной и плавиковой кислотой и затѣмъ снова подвергается разложенію путемъ сплавленія съ содой. Сплавъ обрабатываютъ водой, отфильтровываютъ углекислыя соли барія и кальція и, вполне промывъ водой на фильтрѣ, растворяютъ пхъ въ разбавленной горячей соляной кислотѣ и осаждаютъ барій избыткомъ сѣрной кислоты. Послѣ продолжительнаго стоянія отфильтровываютъ сѣрнокислый барій, сжигаютъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшиваютъ. Полученный такимъ образомъ сѣрнокислый барій содержитъ еще незначительные слѣды сѣрнокислаго кальція, которые необходимо выдѣлить. Для этого остатокъ растворяютъ въ платиновомъ тиглѣ въ горячей концентрированной сѣрной кислотѣ и растворъ разбавляютъ по охлажденію водой. Теперь вышавшій сѣрнокислый барій совершенно свободенъ отъ кальція; отфильтровавъ и промывъ, сжигаютъ его мокрымъ и взвѣшиваютъ въ видѣ  $BaSO_4$ .

### Отдѣленіе растворимой отъ нерастворимой кремневой кислоты по методу Lunge и Millberg'a.<sup>1)</sup>

Аналитику часто приходится имѣть дѣло со смѣсями силикатовъ, которыя, при обработкѣ кислотами, частью разлагаются, выдѣляя студенистую кремневую кислоту, частью же остаются безъ измѣненія. Эта выдѣляемая кислотами кремневая кислота растворяется въ 5%-номъ растворѣ соды, между тѣмъ какъ на полевой шпатъ и кварцъ 5%-ный растворъ соды не оказываетъ замѣтнаго дѣйствія (срав. томъ I, стр. 329).

Желая отдѣлить выдѣленное кислотой количество кремневой кислоты отъ имѣющихся обломочныхъ горныхъ породъ (большею частью полевой шпатъ и кварцъ), смѣсь силикатовъ обрабатываютъ кислотой (соляной или азотной), выпариваютъ на водяной банѣ до распыленія массы, смачиваютъ кислотой, обрабатываютъ водой и фильтруютъ. Послѣ промывки осадокъ смываютъ, направивъ на него струю 5%-наго раствора соды, въ фарфоровую чашку, нагреваютъ  $\frac{1}{4}$  часа на водяной банѣ, фильтруютъ и промываютъ сначала растворомъ соды, затѣмъ водой. Если бы при этомъ получился мутный фильтратъ, то прибавляютъ къ промывной водѣ немного алкоголя, послѣ чего тотчасъ получается прозрачный фильтратъ.

Щелочный фильтратъ содержитъ растворимую кремневую кислоту, которую путемъ подкисленія и выпариванія выдѣляютъ и взвѣшиваютъ. Неизмѣненный растворомъ соды остатокъ, состоящій изъ кварца и полевого шпата, взвѣшиваютъ. Чтобы опредѣлить количество кварца, взвѣшенную смѣсь разлагаютъ плавиковой и сѣрной кислотами, вытѣсняютъ избытокъ плавиковой кислоты путемъ продолжительнаго выпариванія съ сѣрной кислотой, охлажденный остатокъ растворяютъ въ водѣ, глиноземъ осаждаютъ амміакомъ, фильтруютъ и взвѣшиваютъ. Умноживъ найденный вѣсъ  $Al_2O_3$  на 5.41, получаютъ соответствующее количество

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, стр. 393 и 425.

полевого шпата, которое, будучи вычтено изъ суммы: кварцъ + полевой шпатъ, дастъ количество кварца.

### Опредѣленіе растворимой кремневой кислоты въ глины.

Глины содержатъ, кромѣ глинозема, еще и песокъ (кварцъ + обломки горныхъ породъ) и большія или меньшія количества углекислыхъ солей кальція и магнезія.

2 гр. глины, высушенной при 120° и растертой въ не очень тонкій порошокъ, смачиваютъ водой, прибавляютъ 100 к. см. воды и 50 к. см. <sup>1)</sup> концентрированной сѣрной кислоты, чашку накрываютъ часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до выдѣленія тяжелыхъ паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи приливаютъ 150 к. см. воды и 3 к. см. концентрированной соляной кислоты, нагрѣваютъ  $\frac{1}{4}$  часа до кипѣнія, фильтруютъ, тщательно промываютъ и обрабатываютъ смѣсь, состоящую изъ растворимой кремневой кислоты, кварца и обломочной горной породы, какъ выше указано.

*Примѣчаніе.* Прежде обыкновенно отдѣляли растворимую кремневую кислоту отъ кварца путемъ кипяченія съ растворомъ ѣдкого кали. Но опыты *Lunge* и *Millberg*'а показали непригодность этого способа, такъ какъ кварцъ замѣтно растворимъ въ ѣдкомъ кали, но не въ углекисломъ натріи. Однако, если вещество находится въ чрезвычайно мелко раздробленномъ состояніи, какъ это бываетъ при отмучиваніи, то отдѣленіе при помощи 5%-наго раствора соды не приводитъ къ цѣли, потому что кварцъ, въ видѣ столь тонкаго порошка, также легко растворяется въ растворѣ соды при температурѣ кипѣнія водяной банн.

*Отдѣленіе растворимой отъ нерастворимой кремневой кислоты приводитъ только тогда къ пригоднымъ результатамъ, когда вещество не находится въ видѣ слишкомъ мелкаго порошка.*

### Анализъ хромистаго желѣзняка.

Хотя хромистый желѣзнякъ не представляетъ собою спликата, тѣмъ не менѣе мы разсматриваемъ его анализъ при спликатахъ, потому что онъ нерастворимъ во всѣхъ кислотахъ и переведеніе его въ растворимое состояніе производится путемъ сплавленія съ углекислыми или борнокислыми щелочами.

Хромистый желѣзнякъ содержитъ 18—39% FeO, 0—18% MgO, 42—64% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0—13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0—11% SiO<sub>2</sub>. Въ немъ иногда находятъ также кальцій, марганецъ и никкель.

0.5 гр. растертаго въ очень тонкій порошокъ и просѣянаго минерала плавятъ въ наклонно поставленномъ открытомъ платиновомъ тиглѣ съ 4 гр. чистаго углекислаго натрія <sup>2)</sup> въ теченіе 2

<sup>1)</sup> *Alexander Sabeck*, Die chem. Industrie 1902, стр. 17.

<sup>2)</sup> *Bunsen* обыкновенно сплавлялъ 1 часть хромистаго желѣзняка съ  $\frac{1}{2}$  кремневой кислоты и 6—8 частями углекислаго натрія и количество прибавленной кремневой кислоты вычиталъ изъ общаго количества найденной кремневой кислоты. Прибавленіе кремневой кислоты, дѣйствительно, нѣсколько облегчаетъ превращеніе хромистаго желѣзняка въ растворимое состояніе. Но я всегда предпочитаю слѣдовать вышеуказанному способу, потому что введеніе кремневой кислоты можетъ всегда дать въ результатѣ ошибку.

часовъ на пламени хорошей горѣлки Теклу. По охлажденіи сплавъ выщелачиваютъ водой, подкисляютъ соляной кислотой<sup>1)</sup>, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до тѣхъ поръ, пока масса не начнетъ распыляться, смачиваютъ концентрированной соляной кислотой, обрабатываютъ водой, отфильтровываютъ кремневую кислоту, прокаливаютъ, взвѣшиваютъ и пробуютъ на чистоту путемъ выпариванія съ сѣрной и плавиковой кислотами (по стр. 350). Фильтратъ отъ кремневсѣй кислоты горячимъ насыщаютъ сѣроводородомъ и отфильтровываютъ осадокъ, состоящій изъ сѣры и сѣрнистой платины (образовавшейся отъ тигля). Фильтратъ переносятъ въ Эрленмейеровскую колбу, прибавляютъ 10 % см. раствора нашатыря, затѣмъ несодержащій угольной кислоты амміакъ до слабо-щелочной реакціи и, наконецъ, немного свѣже-приготовленнаго безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія, закрываютъ пробкой и оставляютъ стоять въ теченіе ночи, послѣ чего фильтруютъ промываютъ два раза водой, къ которой прибавлено нѣсколько капель сѣрнистаго аммонія, растворяютъ въ соляной кислотѣ и повторяютъ осажденіе сѣрнистымъ аммоніемъ. Въ фильтратѣ, выпаренномъ и освобожденномъ отъ аммоніевыхъ солей, опредѣляютъ по стр. 60 кальцій и магній.

Осадокъ, образованный сѣрнистымъ аммоніемъ, растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ, отфильтровываютъ отъ могущихъ остаться нерастворенными сѣрнистыхъ никкеля и кобальта, сушатъ, прокалываютъ въ фарфоровомъ тиглѣ при доступѣ воздуха, затѣмъ въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ въ видѣ металла. За отдѣленіе никкеля отъ кобальта не стоитъ браться, такъ какъ количества ихъ очень малы. Фильтратъ отъ сѣрнистаго никкеля и кобальта сначала освобождаютъ отъ сѣроводорода кипяченіемъ, затѣмъ окисляютъ путемъ выпариванія съ хлорноватокислымъ калиемъ и соляной кислотой и отдѣляютъ желѣзо, алюминій и хромъ отъ могущаго присутствовать марганца посредствомъ углекислаго барія (стр. 106), затѣмъ отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга по стр. 83 и 86 и опредѣляютъ. Въ фильтратѣ отъ осадка, получившагося путемъ осажденія углекислымъ баріемъ, отдѣляютъ марганецъ отъ барія по стр. 92 b и, наконецъ, опредѣляютъ его въ видѣ сульфида или сульфата (см. стр. 91).

*Примѣчаніе.* Если задача сводится только къ опредѣленію хрома, то послѣднее лучше всего производить путемъ объемнаго анализа (см. часть II).

### Опредѣленіе торія въ монацитѣ по методу E. Benz'a.<sup>2)</sup>

Монацитъ представляетъ собою фосфатъ рѣдкихъ земель [PO<sub>4</sub> (Ce, La, Di, Th)]. Онъ встрѣчается въ такъ называемомъ монацитномъ пескѣ, въ смѣси съ кварцемъ, рутиломъ, циркономъ, танталами и т. п., и является въ настоящее время исходнымъ сырымъ матеріаломъ для полученія окиси торія (Ауэровская калильная масса).

<sup>1)</sup> Если бы при обработкѣ соляной кислотой остался темный остатокъ неразложившагося минерала, то, отфильтровавъ его, снова сплавляютъ съ содой.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1902) XV, стр. 297.



Цѣна монацитнаго песка зависитъ отъ содержанія въ немъ окиси торія, опредѣленіе которой производятъ слѣдующимъ образомъ:

Тщательно смѣшиваютъ 0.5 гр. просѣянаго монацитнаго песка съ 0.5 гр. фтористаго натрія и *постепенно* нагрѣваютъ въ помѣстительномъ, прикрытомъ, крышкой, платиновомъ тиглѣ съ 10 гр. пироксенокислаго калия до спокойнаго плавленія. Лучше всего эту операцію производить такъ, чтобы платиновый тигель былъ укрѣпленъ посредствомъ азбестоваго кольца въ помѣстительномъ фарфоровомъ тиглѣ (см. стр. 22, рис. 11). Когда выдѣленіе газовъ прекратится, продолжаютъ нагрѣвать еще около 15 минутъ на голомъ огнѣ до слабаго каленія. По охлажденіи сплавъ обрабатываютъ водой и небольшимъ количествомъ соляной кислоты на водяной банѣ до полного его распаденія. Осѣвшій осадокъ отфильтровываютъ и кипятятъ съ небольшимъ количествомъ концентрированной соляной кислоты, разбавляютъ водой и фильтруютъ.<sup>1)</sup> Въ соединенныхъ фильтрахъ (около 300 к. см.) усредняютъ амміакомъ большую часть свободной кислоты (не приливая излишка и избѣгая появленія остающагося осадка, такъ какъ такой осадокъ только съ трудомъ можетъ быть переведенъ снова въ растворъ) и прибавляютъ къ нагрѣтому до кипѣнія раствору 3—5 гр. твердаго щавелевокислаго аммонія, причемъ тщательно перемѣшиваютъ стеклянной палочкой. Щавелевокислыя соли рѣдкихъ земель тотчасъ осаждаются въ видѣ крупно-зернистаго осадка. Въ полнотѣ осажденія всегда убѣждаются, прибавивъ незначительное количество раствора щавелевокислаго аммонія. Спустя 12 часовъ отфильтровываютъ щавелевокислыя соли рѣдкихъ земель, промываютъ нѣсколько разъ водой, слабо подкисленной азотной кислотой, смываютъ осадокъ возможно малымъ количествомъ воды въ фарфоровую чашку, затѣмъ нѣсколько разъ спрыскиваютъ фильтръ горячей концентрированной азотной кислотой и водой и выпариваютъ почти до-суха. Прибавивъ послѣ этого 10 к. см. концентрированной азотной кислоты (уд. вѣса 1.4) и 20 к. см. дымящей азотной кислоты, накрываютъ чашку часовымъ стекломъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Черезъ короткое время азотная кислота начинаетъ дѣйствовать на щавелевую кислоту разлагающимъ образомъ, что узнается по энергичному выдѣленію газовъ. Послѣ того какъ выдѣленіе газовъ совершенно прекратилось, тщательно смываютъ часовое стекло и стѣнки чашки и выпариваютъ до суха. Чтобы удалить всю свободную азотную кислоту, снова выпариваютъ съ небольшимъ количествомъ воды и затѣмъ отфильтровываютъ волокна фильтра. Теперь необходимо отдѣлить торій отъ остальныхъ земель. Это производится осажденіемъ перваго перекисью водорода въ видѣ перекиси торія, которую затѣмъ отфильтровываютъ, прокаливаніемъ превращаютъ въ  $\text{ThO}_2$  и взвѣшиваютъ.

Осажденіе перекисью водорода производятъ слѣдующимъ образомъ. Нейтральный растворъ нитратовъ разбавляютъ 10%-нымъ

<sup>1)</sup> Остатокъ не содержитъ окиси торія и состоитъ главнымъ образомъ изъ кремневой и танталовой кислотъ.

растворомъ азотнокислаго аммонія до 100 к. см., нагрѣваютъ до 60—80°C и осаждаютъ 20 куб. сантиметрами перегнаннаго <sup>1)</sup> 2%—3%-наго раствора перекиси водорода. Осѣвшій осадокъ, окрашенный въ свѣтло-желтый цвѣтъ минимальными слѣдами (самое большее—<sup>2</sup>/<sub>10</sub>—<sup>3</sup>/<sub>10</sub> мгр.) перекиси церія, тотчасъ отфильтровываютъ и промываютъ горячей, содержащей азотнокислый аммоній, водой затѣмъ осадокъ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ мокрымъ и взвѣшиваютъ въ видѣ ThO<sub>2</sub>.

Но если хотятъ получить окись торія совершенно чистой, то растворяютъ еще влажный осадокъ въ азотной кислотѣ, выпариваютъ до-суха и вторично осаждаютъ перекисью водорода, какъ выше описано. *E. Benz* нашелъ при трехъ опытахъ по только что описанному методу въ одномъ монацитномъ пескѣ изъ Южной Америки 4.72—4.58—4.50%, въ среднемъ 4.60% ThO<sub>2</sub>.

*Примѣчаніе.* Только что описанный методъ опредѣленія торія въ монацитѣ требуетъ меньше затраты времени и оказывается точнѣе, чѣмъ методъ *Glaser*'а, <sup>2)</sup> а также *Hintz*'а, и *Weber*'а, <sup>3)</sup> такъ что я особенно рекомендую его, какъ для научныхъ, такъ и для техническихъ цѣлей.

Опредѣленіе окиси торія въ *торитѣ* (ThSiO<sub>4</sub>) производится такимъ же образомъ, съ той только разницей, что минераль разлагаютъ не путемъ сплавленія съ фтористымъ натріемъ и пиро-сѣрнокислымъ калиемъ, но простымъ выпариваніемъ съ соляной кислотой, выдѣляютъ кремневую кислоту обычнымъ путемъ, а фильтратъ обрабатываютъ, какъ выше описано. <sup>4)</sup>

### Анализъ наливныхъ стѣнокъ.

См. работу *Th. B. Stillmann*'а, Ch. Ztg. 1906, стр. 60.

### Опредѣленіе воды въ силикатахъ.

При анализѣ такихъ минераловъ, которые при прокаливаніи теряютъ *только воду* и остатокъ при прокаливаніи на воздухѣ не измѣняется въ вѣсѣ, количество воды опредѣляютъ изъ потери при прокаливаніи. Въ большинствѣ же случаевъ минералы теряютъ, кромѣ воды, еще и другія составныя части, какъ CO<sub>2</sub>—SO<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub>—F и остатокъ при этомъ претерпѣваетъ часто измѣненіе (FeO переходитъ въ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbS въ PbSO<sub>4</sub> и т. д.). Въ такомъ случаѣ лучше всего опредѣленіе воды производить по *Jannasch*'у, нагрѣвая вещество съ окисью свинца и пропуская выдѣляющуюся воду черезъ нагрѣтую смѣсь изъ равныхъ частей окиси и перекиси свинца въ взвѣшенную хлоркальціевую трубку, которую затѣмъ взвѣшиваютъ (ср. стр. 348).

<sup>1)</sup> Въмѣсто перегнанной перекиси водорода съ усѣихомъ употребляютъ *Merck*'овскій химически чистый 30%-вый растворъ перекиси водорода, который разбавляютъ въ десять разъ дистиллированной водой.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1896, стр. 612.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anal. Chemie (1897), XXXVI, стр. 27.

<sup>4)</sup> Такъ какъ въ торитѣ большею частью находятся металлы H<sub>2</sub>S-группы въ довольно большихъ количествахъ, то рекомендуется сначала удалить ихъ, осадивъ сероводородомъ и затѣмъ лишь приступать къ осажденію рѣдкихъ земель шавелевокислымъ аммоніемъ изъ слабокислаго раствора.

Если вещество теряет, кроме воды, только двуокись углерода, то первая может быть очень точно определена по методу *Brush-Pénfield'a*.<sup>1)</sup> Вещество вносят через воронкообразную трубку в шарик, выдутый на концѣ узкой трубки из тѣгоплавкаго стекла, снабженной вторымъ шарикомъ на разстояніи 2—3 см. отъ перваго. Соединивъ открытый конецъ трубки посредствомъ короткаго каучука съ короткой стеклянной трубкой, оттянутой въ капилляръ, нагреваютъ вещество на пламени хорошей горѣлки Теклу. Вода вытѣсняется и конденсируется въ болѣе холодной части трубки, которую для большаго охлажденія завертываютъ въ мокрую фильтровальную бумагу. Какъ только прекращается выдѣленіе воды, трубку нагреваютъ нѣсколько впереди конечнаго шарика до размягченія стекла и оттягиваютъ послѣдній. Передній кусокъ трубки содержитъ воду и еще  $\text{CO}_2$ , которую передъ взвѣшиваніемъ необходимо удалить. Для этого, удаливъ капилляръ, наклоняютъ открытый конецъ трубки книзу на  $40^\circ$ . Тяжелая двуокись углерода медленно вытекаетъ. Въ началѣ вѣсъ трубки быстро уменьшается, но черезъ 3 часа становится почти постояннымъ. Потеря въ вѣсѣ съ этого момента равняется  $0.0003$  гр. въ часъ. Если опытъ длится 3 часа, то, чтобы получить истинный вѣсъ воды, нужно къ полученному вѣсу воды прибавить еще  $3 \times 0.0003 = 0.0009$  гр. При содержаніи большихъ количествъ карбонатовъ выдѣляющаяся двуокись углерода увлекаетъ съ собою водяной паръ, поэтому и тутъ необходимо вводить поправку: 1 гр.  $\text{CO}_2$  при среднемъ давленіи (760 мм.) и средней температурѣ ( $20^\circ\text{C}$ ) увлекаетъ каждый разъ съ собою  $0.0096$  гр. водяного пара. Если, такимъ образомъ,  $\text{CO}_2$  извѣстно, то нужно только вѣсъ его умножить на  $0.0096$  и полученное произведеніе прибавить къ найденному количеству воды.

### Опредѣленіе кремніа.

См. анализъ стали, стр. 315.

### Опредѣленіе кремніа наряду съ кремневой кислотой.

См. *M. Phillips*, Zeitschr. f. angew. Ch. 14, (1905), стр. 1969.—  
Ch. Zentralbl. 1906, стр. 282.

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Sci. [3] XLVIII, стр. 31, 1894 и Zeitschr. für anorg. Chemie 7, стр. 22, 1894.

## ЧАСТЬ II.

# ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗЪ, ВОЛЮМЕТРІЯ ИЛИ ТИТРОВАЛЬНЫЙ АНАЛИЗЪ.

Производя количественный анализъ вѣсовымъ путемъ, мы прибавляемъ къ раствору анализируемаго вещества реактивъ неизвѣстной или лишь приблизительно извѣстной крѣпости и отдѣливъ продуктъ реакціи отъ раствора, взвѣшиваемъ его. Противоположное этому представляетъ собою количественный анализъ *объемнымъ путемъ*, при которомъ мы вызываемъ желаемую реакцію посредствомъ *отмѣреннаго* количества реактива, точно извѣстной крѣпости (*титръ*) и на основаніи этого количества вычисляемъ количество искомаго тѣла (ср. стр. 2). Для такого рода анализа необходимы точно градуированные измѣрительные сосуды, описаніемъ которыхъ мы здѣсь займемся.

### Измѣрительные сосуды.

1. **Бюретки** представляютъ собою трубки, раздѣленные на кубическіе сантиметры, какъ это видно по рис. 72, закрывающіяся или стекляннымъ краномъ, или каучуковой трубкой со вставленной въ послѣднюю стеклянной палочкой (h) (слѣва на рисункѣ). Манипулированіе съ этимъ простымъ и надежнымъ затворомъ, введеннымъ *Bunsen'*омъ, сводится къ слѣдующему: большимъ и указательнымъ пальцами слегка сдавливаютъ то мѣсто каучуковой трубки, гдѣ находится стеклянная палочка; при этомъ образуется узкій каналъ, черезъ который происходитъ истеченіе жидкости вдоль палочки. Мѣсто затвора изъ стеклянной палочки часто употребляютъ обыкновенный зажимный кранъ.<sup>1)</sup>

Кромѣ бюретокъ, изображенныхъ на рисункѣ, находится въ употребленіи безчисленное множество другихъ бюретокъ, на описаніи которыхъ я не буду останавливаться.

2. **Пипетки.** Различаютъ двоякаго рода пипетки: *обыкновенныя пипетки* и *градуированныя пипетки*. Первые снабжены только одной мѣткой и служатъ для отмѣриванія опредѣленнаго объема жидкости. Имъ придаютъ различныя формы. Наиболѣе употребительными являются стеклянныя трубки съ цилиндрическимъ расширеніемъ по срединѣ. Нижній конецъ ихъ оттянутъ въ остріе съ отверстіемъ, діаметръ котораго равенъ приблизительно  $\frac{1}{2}$ —1 мм.

<sup>1)</sup> При примѣненіи обыкновенныхъ зажимныхъ крановъ получаютъ по *W. Schlösser'*у болѣе постоянное истеченіе, чѣмъ при примѣненіи *Bunsen'*овскихъ крановъ. (Частное сообщеніе).

Употребляютъ пипетки емкостью въ 1—2—5—10—20—25—50—100 и 200 ж. см.

*Градированныя пипетки*, подобно бюреткамъ, представляютъ собою трубки, раздѣленныя на кубическіе сантиметры; нижній конецъ ихъ оттянутъ, какъ у обыкновенныхъ пипетокъ, въ тонкое остріе. Онѣ служатъ для отмѣриванія любыхъ количествъ жидкости и готовятся онѣ емкостью въ 1—2—5—10—20—25—50 ж. см.

**3. Измѣрительныя колбы** представляютъ собою обыкновенныя колбы съ узкой шейкой съ нанесенной на послѣдней мѣткой. Онѣ готовятся емкостью въ 50—100—200—250—300—500—1000 и 2000 ж. см. и служатъ для изготовленія титрованныхъ растворовъ и для разбавленія любыхъ количествъ жидкости до опредѣленнаго объема.

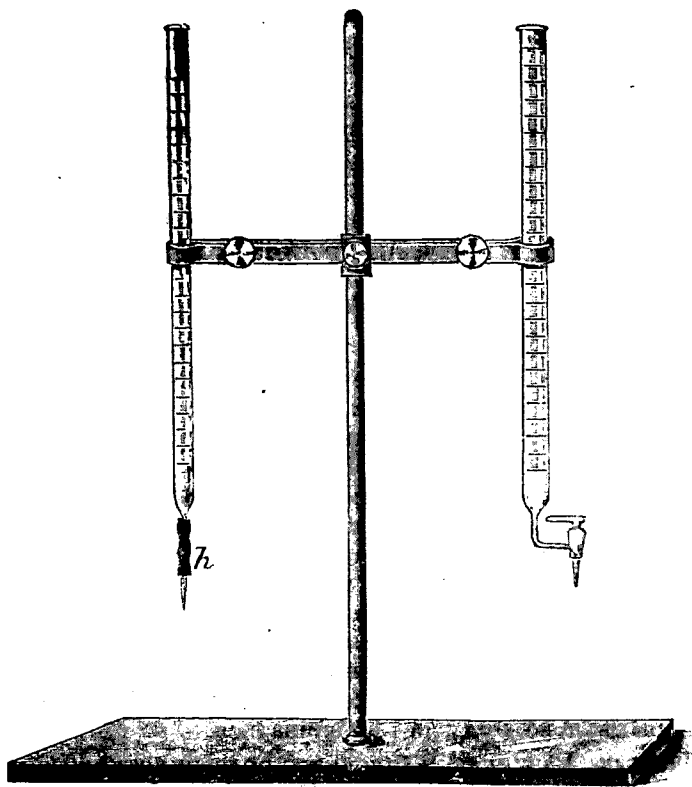


Рис. 72.

**4. Измѣрительныя цилиндры** суть цилиндры раздѣленныя на кубическіе сантиметры, которые служатъ для грубыхъ отмѣриваній.

Очевидно, что объемно-аналитическій методъ можетъ давать вѣрные результаты лишь тогда, когда измѣрительныя сосуды правильно градуированы. *Хотя въ настоящее время измѣрительныя сосуды готовятся болышею частью съ весьма болышой точностью,*

тѣмъ не менѣе всякому аналитику слѣдовало бы самому убѣждаться въ ихъ правильности; лучше всего самому заняться калибровкойъ пзмѣрительныхъ колбъ и пипетокъ.

### Нормальный объемъ и нормальная температура.

Въ качествѣ нормальнаго объема служить литръ. Литръ — это объемъ килограмма воды при наибольшей плотности ея. Если хотять этотъ объемъ ограничить стѣнками сосуда, то нужно принять во вниманіе, что положеніе марки зависитъ отъ температуры сосуда. Поэтому для послѣдняго должна быть выбрана опредѣленная, такъ называемая *нормальная температура*. Таковой въ настоящее время считаютъ почти всюду температуру 15°C. На основаніи этого слѣдовало бы воду, температура которой +4°C отвѣсить въ сосудѣ при температурѣ 15°C и одновременно взвѣшивание производить въ безвоздушномъ пространствѣ, такъ какъ килограммъ является единицей мѣры.

Эту экспериментальную невозможность можно обойти путемъ расчета, потому что какъ вѣсъ 1 литра воды при температурахъ выше +4°, такъ и расширение стекла извѣстны, а увеличеніе въ вѣсѣ, которое приобрѣтають вода и равновѣски въ безвоздушномъ пространствѣ, легко можетъ быть опредѣлено. Слѣдовательно, грузъ, который нужно положить на чашку вѣсовъ, чтобы уравновѣсить объемъ, занимаемый однимъ литромъ, зависитъ отъ температуры воды, сосуда, а также отъ плотности воздуха во время взвѣшивания. Плотность воздуха не постоянна, и поэтому она должна быть каждый разъ опредѣлена въ зависимости отъ давленія, температуры и влажности. Въ большинствѣ случаевъ для этихъ послѣднихъ выбираютъ среднія величины, отвѣчающія данной мѣстности.

О плотности воды даетъ понятіе слѣдующая таблица:

*Плотность воды при различныхъ температурахъ. <sup>1)</sup>*

t	Плотность	t	Плотность	t	Плотность
0°	0.999867	14°	0.999271	28°	6258
1	9926	15	9126	29	0.995969
2	9968	16	0.998969	30	0.995672
3	9992	17	8800	31	5366
4	1.000000	18	8621	32	5052
5	0.999992	19	8430	33	0.994728
6	9968	20	8229	34	4397
7	9929	21	8017	35	4058
8	0.999876	22	0.997795	36	0.993711
9	9808	23	7563	37	3356
10	9727	24	0.997321	38	0.992993
11	9632	25	7069	39	2622
12	9524	26	0.996808	40	0.992244
13	0.999404	27	6538	—	—

<sup>1)</sup> Thiesen, Scheel и Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. IV. 1904, стр. 32.

Эта таблица даетъ намъ возможность приготовить химическую измѣрительную посуду путемъ взвѣшивания ея съ водою при слѣбой температурѣ. Если  $P_0$ —вѣсъ тѣла въ безвоздушномъ пространствѣ,  $p$ —вѣсъ на воздухѣ, то по стр. 10.

$$P_0 = p \left( 1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{s_1} \right)$$

Гдѣ  $\lambda$ —плотность воздуха при существующихъ условіяхъ,  $s$ —плотность тѣла и  $s_1$ —латунныхъ разновѣсокъ при  $t^0$ .

Но если черезъ  $\alpha$  обозначить коэффициентъ кубическаго расширения и температуру въ  $15^0$  принять за нормальную, то объемъ мѣры при  $t^0$  вычисляется на основаніи уравненія:

$$V_t = V_{15} [1 + \alpha(t - 15)].$$

Поэтому вѣсъ воды, находящейся при  $t^0$  въ измѣрительной посудѣ, въ безвоздушномъ пространствѣ (при оставленіи безъ вниманія величинъ второго порядка) вычисляется по уравненію:

$$p = \frac{V_{15} [1 + \alpha(t - 15)] \cdot s}{1 + \lambda \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{s_1} \right)}$$

Такимъ образомъ, если мы желаемъ опредѣлить объемъ воды при  $17.35^0$  путемъ взвѣшивания ея въ стеклянной колбѣ, то вѣсъ латунныхъ разновѣсокъ, которыя нужно поставить на чашку вѣсовъ, вычисляется слѣдующимъ образомъ:

Плотность воды при  $17.35^0$  по таблицѣ на стр. 375 = 0.998737 =  $s$ , плотность латуни пусть будетъ равно 8.0,  $\lambda$ —плотность воздуха = 0.001214 и коэффициентъ кубическаго расширения стекла = 0.000027, отсюда

$$p = \frac{0.998737 \cdot [1 + 0.000027(17.35 - 15)]}{1 + \frac{0.001214}{0.998737} - \frac{0.001214}{8.0}} = 0.99774 \text{ кг.}$$

это значить, что 997.74 гр. уравновѣшиваютъ при указанныхъ условіяхъ правильно калиброванную при  $15^0$  колбу, выполненную водою.

Такъ какъ на вѣсы приходится всегда ставить меньше 1000 гр. при провѣркѣ или установкѣ литровой мѣры, то рекомендуется ставить на чашку вѣсовъ не разновѣсъ  $p$ , но 1 кг. рядомъ съ колбой, послѣ чего тарируютъ вѣсы. Затѣмъ подлѣ колбы ставятъ 1000— $p$  граммовъ, снимаютъ разновѣсъ въ 1 килограммъ и уравновѣшиваютъ вѣсы доливаніемъ колбы водою.

Чтобы обойти вычисленіе величины для  $p$ , W. Schlösser <sup>1)</sup> вычислилъ и составилъ таблицу прибавокъ 1000— $p$  для воды при различныхъ температурахъ.

<sup>1)</sup> W. Schlösser, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, стр. 960; далѣ Ch. Ztg. 1904, стр. 4.

Таблица прибавокъ.

Эта таблица даетъ прибавку въ *мгр.* для 1000 *к. см.* при коэффициентъ кубическаго расширенія стекла равномъ 0·000027 на *каждый градусъ С*—при нормальной температурѣ въ 15°С, при температурахъ *t* воды отъ 5° до 30·9°, барометрическомъ давленіи въ 760 мм., температурѣ воздуха въ 15° и нормальномъ среднемъ давленіи паровъ.

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429
28	4445	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239

Если хотятъ принять во вниманіе отклоненія отъ того давленія и температуры, которыя положены въ основу таблицы поправокъ, то для cadaго миллиметра выше или ниже 760 мм. достаточно числа таблицы увеличить или уменьшить на 1·4 *мгр.* и для cadaго градуса выше или ниже 15° температуры воздуха уменьшить или увеличить на 4 *мгр.*

Предположимъ, что температура воды 17·35°, барометрическое давленіе—720 мм. и температура воздуха 23·7°. Прибавка вычисляется слѣдующимъ образомъ:

По таблицѣ прибавка равна 2260 *мгр.*; это число нужно уменьшить на  $(760-720=40) 40 \cdot 1 \cdot 4 = 56$  *мгр.*

и  $(23 \cdot 7 - 15 = 8 \cdot 7) 8 \cdot 7 \cdot 4 = 35$  *мгр.*

91 *мгр.*

Такимъ образомъ поправка равна  $2260 - 91 = 2169$  *мгр.* = 2·169 *гр.* Чтобы еще болѣе упростить этотъ расчетъ, *W. Schlösser* реко-



мендуетъ для мѣстъ, среднее барометрическое давленіе которыхъ уклоняется отъ 760 мм., составлять особыя таблицы.

Это сдѣлано въ нижеприводимой таблицѣ для Цюриха, и въ мѣстахъ съ подобнымъ низкимъ давленіемъ можно пользоваться числами этой таблицы, вмѣсто приводимыхъ въ предыдущей таблицѣ.

Прибавка въ граммахъ для 1000 к. см. при коэффициентѣ кубическаго расширенія стекла, равномъ 0.000027 для 1°С, при нормальной температурѣ стекла въ 15°С, при температурѣ воды отъ 5° до 30.5°С, барометрическомъ давленіи въ 720 мм., температурѣ воздуха въ 15° и нормальной средней влажности паровъ.

t	Прибавка въ гр.	t	Прибавка въ гр.	t	Прибавка въ гр.	t	Прибавка въ гр.
5°	1.284	11.5°	1.522	18°	2.303	24.5°	3.552
5.5	1.281	12	1.562	18.5	2.333	25	3.667
6	1.281	12.5	1.607	19	2.468	25.5	3.782
6.5	1.286	13	1.656	19.5	2.553	26	3.901
7	1.293	13.5	1.707	20	2.642	26.5	4.021
7.5	1.303	14	1.762	20.5	2.732	27	4.145
8	1.319	14.5	1.820	21	2.826	27.5	4.270
8.5	1.339	15	1.880	21.5	2.921	28	4.398
9	1.360	15.5	1.944	22	3.021	28.5	4.528
9.5	1.385	16	2.009	22.5	3.121	29	4.659
10	1.414	16.5	2.079	23	3.226	29.5	4.794
10.5	1.446	17	2.151	23.5	3.331	30	4.930
11	1.482	17.5	2.226	24	3.441	30.5	5.068

Предположимъ, что необходимо въ Цюрихѣ установить  $\frac{1}{2}$  литровую колбу для нормальной температуры стекла въ 15°С водой, температура которой 19.5°. Необходимую поправку мы находимъ въ таблицѣ  $= \frac{2.553}{2} = 1.276$  гр.

Если хотять еще принять во вниманіе измѣненіе барометрическаго давленія и температуру воздуха, что въ большинствѣ случаевъ излишне, то поступаютъ, какъ указано на стр. 337.

### Моровскій литръ.

До появленія Schlösser'овской таблицы приходилось при провѣркѣ измѣрительной посуды прибѣгать къ довольно сложному вычисленію. Чтобы обойти это вычисленіе, раньше, да часто еще и теперь, обыкновенно раздѣляли измѣрительные сосуды не на истинныя литры или кубическіе сантиметры, а на „Моровскіе литры“; т. е. литромъ обозначали тотъ объемъ, который занимаетъ 1 кр. воды, взвѣшенный при 15°С или 17.5°С въ воздухѣ. Это достаточно для всѣхъ титрометрическихъ задачъ, но только не для газометрическихъ опредѣленій и опредѣленій плотности паровъ, когда на основаніи объема какого нибудь газа хотять вычислить вѣсъ его, такъ какъ плотности газовъ всегда относятъ къ истинному литру. 1 Моровскій литръ, измѣренный водой, при 17.5°С = 1002.3

истиннымъ кубическимъ сантиметрамъ, следовательно онъ больше на 23 к. см.

Въ послѣдующемъ изложеніи мы подъ словомъ „литръ“ будемъ всегда разумѣть истинный литръ.

Но такъ какъ въ настоящее время еще изготавливаются приборы по Моровскому литру при нормальныхъ температурахъ въ 15°, 17·5° и 20°C, то я приведу еще таблицу, которой я обязанъ W. Schlösser'у члену Берлинской Коммисіи Палаты нормальныхъ мѣръ и вѣсовъ. Съ помощью такой таблицы приборы могутъ быть калиброваны или проверены:

Таблица для приготовленія Моровскаго литра при нормальныхъ температурахъ въ 15°, 17·5° и 20°C по W. Schlösser'у.

Температура отвѣшива- емой воды	Н о р м а л ь н ы я т е м п е р а т у р ы		
	15°	17·5°	20°
15	1000·000 gr	1000·845 gr	1000·763 gr
16	999·871 gr	217 gr	634 gr
17	728 gr	075 gr	491 gr
18	576 gr	999·023 gr	339 gr
19	413 gr	760 gr	175 gr
20	237 gr	584 gr	1000 000 gr
21	999 053 gr	999·400 gr	999·816 gr
22	998 858 gr	204 gr	620 gr
23	652 gr	998·999 gr	414 gr
24	437 gr	783 gr	199 gr
25	212 gr	558 gr	998·973 gr
26	997·977 gr	323 gr	739 gr
27	733 gr	078 gr	494 gr
28	479 gr	997 825 gr	240 gr
29	218 gr	563 gr	997·978 gr
30	996 946 gr	292 gr	707 gr

Предположимъ, что необходимо приготовить Моровскую литровую колбу при нормальной температурѣ въ 15°. Для этого ставить колбу и латунный разновѣсъ въ 1 кгр. на одну чашку вѣсовъ и тарируютъ грузъ съ колбой. Затѣмъ снимаютъ разновѣсъ, наполняютъ колбу водой, имѣющей температуру 15°C, до равновѣсія и отмѣчаютъ уровень жидкости въ шейкѣ колбы. Но если t° воды была не 15°, а какая нибудь другая, напр. 25·5°, то вышеприведенный объемъ, опредѣленный водой при 15° (равный Моровскому литру), будетъ занятъ водой, вѣсъ которой будетъ меньше, соответственно расширенію воды въ сосудѣ. По таблицѣ при данныхъ условіяхъ 998·096 gr. воды при 25·5° занимаютъ тотъ-же объемъ, что 1000 gr. при 15°C.

### Калиброваніе измѣрительныхъ колбъ.

Выбираютъ колбу съ длинной, по возможности, цилиндрической шейкой, діаметръ которой, смотря по объему колбы, не долженъ превышать опредѣленной максимальной величины. Такъ,

*Берлинской Коммиссией Палаты нормальныхъ мѣръ и вѣсовъ установленъ*

*Наибольшій диаметръ шейки колбы*

при объемѣ:	2000	1000	250	200	100	50	25	к. с.м.
диаметръ:	25	18	15	12	12	10	6	мм.

Правильно выбранную колбу самымъ тщательнымъ образомъ вымываютъ и сушатъ ее и тарируютъ на точныхъ вѣсахъ. Къ тарѣ прибавляютъ разновѣсъ въ 1 гр., а подлѣ колбы кладутъ ту прибавку, которая опредѣляется по таблицѣ по стр. 377 для данной температуры воды и затѣмъ уравниваютъ чашки вѣсовъ, вливая въ колбу дистиллированную воду.

При этомъ необходимо слѣдить, чтобы на шейкѣ колбы надъ уровнемъ воды не оставались капли воды. Если таковыя имѣются, то ихъ удаляютъ полосками фильтровальной бумаги, намотанными на стеклянную палочку. Окончательную установку уровня производятъ путемъ прибавленія или удаленія нѣсколькихъ капель при помощи капиллярной трубочки. Какъ только чашки вѣсовъ придутъ въ равновѣсие, колбу ставятъ на горизонтальную поверхность и многократно оклеиваютъ равно-обрѣзанной полоской бумаги шейку колбы такъ, чтобы плоскость круга была касательной къ наиболѣе низкой точкѣ вогнутого мениска воды. Послѣ этого опоражниваютъ колбу, покрываютъ шейку колбы слоемъ воска и даютъ охладиться, на что достаточно  $\frac{3}{4}$  часа. Затѣмъ, приставивъ колбу, какъ указано на рис. 73, къ деревянному наконечнику *s*, прикладываютъ клинокъ ножа плотно къ краю бумажнаго кольца и поворачиваютъ колбу на 360° вокругъ ея продольной оси; отъ этого образуется непосредственно у края бумажнаго кольца кругъ въ слой воска. Посредствомъ бородки пера (рис. 6, стр. 18) наносятъ каплю крѣпкой плавиковой кислоты на вырѣзанную въ воскѣ круглую мѣтку, причемъ колбу держатъ въ горизонтальномъ положеніи. Вращеніемъ колбы вокругъ ея оси и при помощи бородки пера достигаютъ того, что капля плавиковой кислоты смачиваетъ весь кругъ обнаженнаго

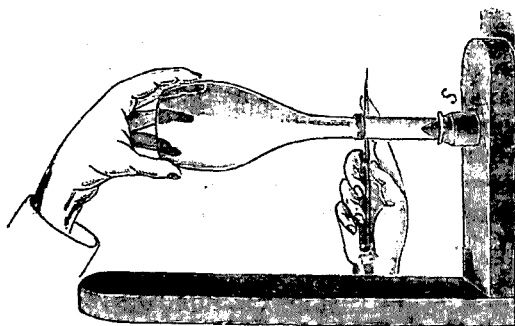


Рис. 73.

стекла. Вытравленіе заканчивается, самое большое, черезъ двѣ минуты. Быстро смываютъ плавиковую кислоту, высушиваютъ шейку колбы фильтровальной бумагой, нагрѣваютъ до плавленія воска и стираютъ послѣдній фильтровальной бумагой.

Послѣдніе слѣды воска удаляютъ, вытирая полотенцемъ, смоченнымъ алкоголемъ. Такъ какъ можетъ случиться, что протравленная черта не совѣмъ совпадаетъ

съ верхнимъ краемъ бумажнаго кольца, то колбу необходимо подвергнуть контрольному измѣренію.<sup>1)</sup>

### Провѣрка правильности измѣрительныхъ колбъ.

Тарируютъ колбу, прибавляютъ къ тарѣ 1 кг., наполняютъ колбу до марки дистиллированной водой и уравниваютъ вѣсы разновѣсками.

При трехъ опытахъ путемъ взвѣшивания колбы съ водою при 21·5° были опредѣлены тѣ прибавки, которыя пришлось положить рядомъ съ колбой, а именно: 2·987—2·893—3·122 гр.; въ среднемъ —3·001 гр. Еслибы колба была вѣрна, то по таблицѣ на стр. 378 прибавка для воды, температура которой 21·5°, равнялась бы 2·921 гр. Слѣдовательно опредѣленная нами поправка больше на 3·001—2·921=0·080 гр., а емкость колбы поэтому меньше на 0·08 к. см.

Такой результатъ былъ бы необыкновенно хорошимъ. Обычно находятъ большія отклоненія. Такъ, Берлинская Палата мѣръ и вѣсовъ установила

*Допустимыя ошибки для колбъ, калиброванныхъ на вливаніе (для колбъ, калиброванныхъ на выливаніе ошибка удваивается)*

При объемѣ:	2000	1000	500	400	300	250	200	100	50	к. см.
ошибка:	0·4	0·22	0·18	0·15	0·15	0·15	0·11	0·075	0·03	к. см.

Литровыя колбы и всякую другую посуду, калиброванную на вливаніе, обозначаютъ знакомъ 1 л.  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}(E)$ , если имѣется въ виду истинный литръ, и знакомъ 1 л.  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}(E,^2)$ , если имѣется въ виду Моровскій литръ.

Колбы, калиброванныя на выливаніе, имѣютъ знакъ (A).

### Приготовление пипетокъ.

Пипетки безъ черты заказываютъ стеклодуву, а калиброваніемъ ихъ приходится заняться самому. Сначала очищаютъ ихъ тщательно изнутри; на стѣнкахъ не должно оставлять даже слѣдовъ жира, потому что, въ противномъ случаѣ, при опоражнваніи пипетки изъ послѣдней вытечетъ больше жидкости, нежели въ томъ случаѣ, еслибы стѣнки пипетки не были покрыты жи-

<sup>1)</sup> Слѣдовало бы совершенно отказаться отъ приведенія къ опредѣленной температурѣ воды при приготовленіи или провѣркѣ измѣрительной посуды, предназначенной для химическихъ дѣлей; напротивъ, важно, чтобы вода и стеклянная посуда (какъ мѣра) продолжительное время оставалась въ одномъ и томъ же помещеніи и приняла поэтому одинаковую температуру.

<sup>2)</sup> Или  $\frac{17·5^{\circ}}{17·5^{\circ}}(E)$ , или  $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}(E)$ , смотря по тому, считаютъ ли нормальной температурой 15°, 17·5° или 20°. Чтобы отмѣтить, что при истинномъ литрѣ имѣется въ виду безвоздушное пространство, а при Моровскомъ литрѣ—пространство, заполненное воздухомъ, W. Schlässer рекомендуетъ первый обозначать (O) или (Vac.), второй—(0·76).

ромъ. Поэтому, для очистки пипетокъ, ихъ ставятъ въ высокій стаканъ съ мыльнымъ растворомъ, который всасываютъ въ пипетку посредствомъ каучуковой трубки, надѣтой на верхній конецъ пипетки и снабженной зажимомъ. Дѣйствію мыльнаго раствора подвергаютъ пипетки въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа.

Давши затѣмъ стечь мыльному раствору, пипетки промываютъ колодезной водой и наполняютъ ихъ теплымъ растворомъ хромовой кислоты въ концентрированной сѣрной кислотѣ <sup>1)</sup> (1 ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2$  ч. воды) оставляютъ этотъ растворъ въ пипеткахъ на 5—10 минутъ, промываютъ затѣмъ колодезной и наконецъ дистиллированной водой, не содержащей жира.

Теперь пипетка чиста и ее можно калибровать. Къ концу, черезъ который производятъ насасываніе жидкости, приклеиваютъ полоску бумаги, закрываютъ нижній конецъ пипетки пальцемъ, сверху наполняютъ посредствомъ пипетки той же емкости, или бюретки, водой, находившейся продолжительное время въ вѣсовой комнатѣ и принявшей постоянную температуру, уровень воды въ пипеткѣ отмѣчаютъ карандашомъ на полоскѣ бумаги, послѣ чего выпускаютъ воду. Предположимъ, что калиброванію подлежитъ пипетка въ 10 к. см. Температура воды пусть будетъ  $18^\circ\text{C}$ . Сколько граммовъ такой воды займетъ въ пипеткѣ объемъ въ 10 к. см.? По таблицѣ I, стр. 378, находимъ необходимую поправку для температуры въ  $18^\circ\text{C}$  для 1000 гр., равную 2.303 гр., т. е.  $1000 - 2.303 = 997.70$  гр. воды, отвѣшенныхъ въ воздухѣ, займутъ точно объемъ въ 1000 к. см.; слѣдовательно, 9.9770 гр. воды, температура которой  $18^\circ\text{C}$ , отвѣчаютъ точно 10 к. см.

Погрузивъ нижній кончикъ пипетки въ воду, всасываютъ послѣднюю часть черезъ верхнее отверстіе до тѣхъ поръ, пока вода не поднимется выше мѣтки, нанесенной карандашомъ, закрываютъ верхній конецъ пипетки указательнымъ пальцемъ, вытираютъ кускомъ фильтровальной бумаги снаружи приставшую воду и даютъ жидкости стечь до мѣтки, прикасаясь остриемъ конца, изъ котораго вытекаетъ вода къ стѣнкамъ сосуда, содержащаго воду. Затѣмъ содержимому пипетки даютъ стечь вдоль стѣнки тарированнаго стаканчика для взвѣшиванія съ притертой пробкой или стакана, прикрытаго часовымъ стекломъ, тотчасъ удаляютъ пипетку, закрываютъ стаканъ и взвѣшиваютъ. Предположимъ, что отмѣренная вода вѣситъ 9.9257 гр. слѣдовательно больше на  $9.9770 - 9.9257 = 9.0513$  гр. На полоску бумаги наносятъ нѣсколько выше первой черты вторую черту и снова повторяютъ взвѣшиваніе. Допустимъ, что второе взвѣшиваніе дастъ 9.9852 гр. Вторая черта находится, слѣдовательно нѣсколько высоко. Поэтому наносятъ подъ второй чертой третью и снова взвѣшиваютъ отмѣренную до третьей черты воду. Если на этотъ разъ получится вѣсъ въ 9.9746 гр., то мѣтка можетъ считаться вѣрной <sup>2)</sup>. Опытъ

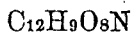
<sup>1)</sup> Можно также для этого примѣнять насыщенный водный растворъ двухромовокислаго калия, къ которому прибавлены  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  объема концентрированной сѣрной кислоты.

<sup>2)</sup> При калиброваніи пипетокъ величина, на которую неправильно нанесенная марка должна быть передвинута, можетъ быть вычислена по диаметру верхней трубки, черезъ которую производятъ всасываніе жидкости.

димо только упомянуть, что продажная соль часто загрязнена незначительными количествами углекислого натрия, отчего она несколько меньше чувствительна, чем свободная сульфокислота. Чистая соль настолько же чувствительна, как и кислота.

Переходъ желтой окраски натріевой соли въ красную происходитъ лишь тогда, когда свободная сульфокислота выдѣлится изъ натріевой соли эквивалентнымъ количествомъ сильной кислоты и диссоціація сульфокислоты отъ прибавленія еще большаго количества кислоты уменьшится. Понятно, что количество кислоты, необходимое для освобожденія сульфокислоты, не измѣримо.

## 2. Лакмоидъ или резорциновая синь.



Лакмоидъ получается путемъ нагрѣванія резорцина съ азотистокислымъ натріемъ при не слишкомъ высокой температурѣ. Строеніе этого красящаго вещества не вполне выяснено. Чистый лакмоидъ растворимъ въ водѣ (нечистый очень трудно), легче растворимъ въ алкогольѣ, ледяной уксусной кислотѣ, ацетонѣ и эфирѣ, менее легко въ эфирѣ. О пригодности продажнаго лакмоида къ примѣненію его въ качествѣ индикатора узнается путемъ кипяченія съ водой. Если послѣдняя окрашивается интенсивно въ красивый синій цвѣтъ, то продуктъ считаютъ пригоднымъ. Въ этомъ случаѣ алкогольный растворъ окрашивается въ чистый синій цвѣтъ безъ фіолетоваго оттѣнка, характернаго для нечистаго препарата.

*Приготовление чистаго лакмоида.* Хорошій продажный продуктъ растворяютъ въ 96%-омъ тепломъ алкогольѣ, фильтруютъ и даютъ раствору испаряться въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой.

*Приготовление индикатора.* Растворяютъ 0.2 гр. очищеннаго продукта въ 100 к. см. алкоголя.

*Отношеніе лакмоида къ кислотамъ и основаніямъ.*

Если къ раствору лакмоида, окрашенному кислотами въ луково-красный цвѣтъ, прибавить растворъ ѣдкой щелочи, то красная окраска постепенно уменьшается, становится фіолетовой и, при дальнѣйшемъ прибавленіи щелочи, переходитъ въ чистый синій цвѣтъ. Растворъ, окрашенный въ фіолетовый цвѣтъ, будучи разбавленъ большимъ количествомъ воды, становится синимъ.

*Примѣненія.* Лакмоидъ пригоденъ для титрованія сильныхъ кислотъ и основаній, а также амміака, но не для титрованія азотистой кислоты и слабыхъ кислотъ.

## 3. Лакмусъ.

Красящее начало лакмуса, *азолитминъ*, представляетъ собою темно-коричневый порошокъ, мало растворимый въ водѣ, нерастворимый въ алкогольѣ и эфирѣ. Съ щелочами онъ образуетъ легко растворимыя синія соли. Наряду съ азолитминомъ лакмусъ содержитъ и другія красящія вещества, растворяющіяся въ алкогольѣ. Получающійся растворъ окрашенъ въ красный цвѣтъ.

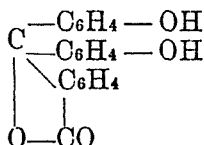
Лакмусъ, въ видѣ небольшихъ кубиковъ, имѣется въ продажѣ въ смѣси съ большимъ количествомъ углекислаго кальція; красящія вещества въ нихъ находятся въ видѣ растворимыхъ въ водѣ калиевыхъ солей. Если продажный матеріалъ экстрагировать водой, то получается растворъ синихъ и красно-фіолетовыхъ красящихъ веществъ, которые при подкисленіи становятся луково-красными; сдѣлавъ же растворъ щелочнымъ, получаютъ не чистый синій цвѣтъ, но красно-фіолетовый, переходящій въ синій лишь въ присутствіи большого количества щелочи. Подобный растворъ представляетъ собою весьма мало чувствительный индикаторъ и для болѣе точныхъ опредѣленій онъ совершенно непригоденъ. Были предложены различные методы для получения чувствительнаго индикатора; изъ нихъ я опишу здѣсь методъ *Fr. Mohr'a*.

*Очистка лакмуса по Mohr'у.* Неразмельченные кубики лакмуса кладутъ въ фарфоровую чашку, обливаютъ ихъ 85%-нымъ алкоголемъ, нѣкоторое время дигерируютъ при помѣшиваніи на водяной банѣ, растворъ сливаютъ и повторяютъ эту операцію три раза. Путемъ такого экстрагирования алкоголемъ удаляютъ нечувствительныя красящія вещества. Остатокъ выщелачиваютъ горячей водой и, такъ какъ его почти невозможно отфильтровать, то его вмѣстѣ съ растворомъ переносятъ въ высокій стеклянный цилиндръ, даютъ постоять нѣсколько дней, послѣ чего сливаютъ прозрачный растворъ посредствомъ сифона, выпариваютъ его приблизительно на  $\frac{1}{3}$  и пересыщаютъ уксусной кислотой для разложенія имѣющагося поташа. Затѣмъ выпариваютъ до сиропобразной консистенціи и обливаютъ массу большимъ количествомъ 90%-наго алкоголя. Этимъ осаждаютъ синее красящее вещество, между тѣмъ какъ въ растворѣ остаются фіолетовое красящее вещество и уксуснокислый калий. Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ алкоголемъ и растворяютъ въ такомъ количествѣ теплой воды, чтобы было достаточно для явственной окраски 50 ж. см. воды трехъ капель раствора.

*Примѣненіе.* Лакмусъ примѣнимъ для титрованія органическихъ и сильныхъ неорганическихъ кислотъ, гидратовъ окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ и амміака, а также для титрованія карбонатовъ при нагрѣваніи, но не на холоду.

Растворъ лакмуса слѣдуетъ сохранять въ бутылкахъ, закрытыхъ пробкой изъ ваты. Въ герметически закрытыхъ бутылкахъ появляется скоро плѣсень, дѣлающая индикаторъ непригоднымъ.

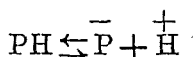
#### 4. Фенолфталеинъ.



Благодаря гидроксильнымъ группамъ фенолфталеинъ представляетъ собою весьма слабую кислоту. Онъ нерастворимъ въ водѣ, но легко растворимъ въ алкогольѣ.

**Приготовление индикатора.** 1 гр. чистаго продажнаго фенолфталеина растворяють въ 100 к. см. 96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-наго алкоголя.

*Свойства.* Фенолфталеинъ, который я обозначу черезъ (РН), безцвѣтенъ въ электрически-нейтральномъ состояніи; напротивъ, Р-іонъ окрашенъ интенсивно въ красный цвѣтъ. Но если прибавить каплю индикатора къ чистой дистиллированной водѣ, то растворъ остается безцвѣтнымъ, такъ какъ фенолфталеинъ, какъ очень слабая кислота, въ весьма незначительной степени подвергается электролитической диссоціаціи, согласно уравненію:



и количество Р-іоновъ въ этомъ случаѣ недостаточно, чтобы окрасить растворъ въ красный цвѣтъ.

Но если прибавить ничтожное количество ѣдкой щелочи, то отщепляющіеся отъ послѣдней гидроксильные іоны тотчасъ соединяются съ водородными іонами въ нейтральныя молекулы воды, отчего диссоціація РН увеличивается, протекая по уравненію слѣва на право и т. д. до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, концентрація Р іоновъ не увеличится настолько, что ихъ красный цвѣтъ становится замѣтнымъ. Отъ прибавленія небольшого количества кислоты, даже наиболѣе слабой (СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>С и т. п.), диссоціація тотчасъ пойдетъ въ обратную сторону и растворъ станетъ безцвѣтнымъ.

*Примѣненія.* Фенолфталеинъ особенно хорошо примѣнимъ для титрованія органическихъ и неорганическихъ кислотъ и сильныхъ оснований, но не для амміака.

Если къ раствору, окрашенному въ красный цвѣтъ фенолфталеиномъ въ присутствіи небольшого количества щелочи, прибавить концентрированнаго раствора ѣдкой щелочи, то красная окраска исчезаетъ и при разбавленіи водой уже болѣе не появляется. Въ данномъ случаѣ происходитъ несомнѣнно разложеніе фенолфталеина. Такимъ образомъ, концентрированные растворы ѣдкихъ щелочей не могутъ быть оттитрованы, если индикаторомъ служить фенолфталеинъ, безъ предварительнаго разбавленія водой.

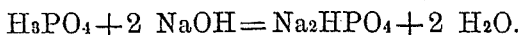
Фенолфталеинъ является наиболѣе чувствительнымъ изъ реактивовъ, какіе только намъ извѣстны, на кислоты; онъ значительно чувствительнѣе метилоранжа, такъ какъ мы можемъ съ помощью его не только съ увѣренностью констатировать присутствіе небольшихъ слѣдовъ слабѣйшихъ кислотъ, но даже опредѣлить ихъ количество.

Обыкновенная дистиллированная вода почти всегда содержитъ угольную кислоту, въ чемъ легко убѣдиться, если къ 100 к. см. воды прибавить каплю фенолфталеина и по каплямъ приливать  $\frac{1}{10}$  норм. раствора гидрата окиси барія; на мѣстѣ паденія капельъ появляется красное окрашиваніе, тотчасъ исчезающее при помѣшivanіи; при этомъ можно будетъ до тѣхъ поръ прибавлять по 0.5 — 1.8 к. см.  $\frac{1}{10}$  раствора барита, пока не появится неизчезающее красное окрашиваніе. Исчезновеніе краснаго окрашиванія указываетъ на присутствіе кислоты (въ данномъ случаѣ уголь-

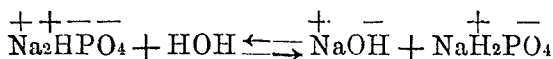


ной кислоты) и количество ея можетъ быть вычислено по израсходовавшемуся раствору барита.

*Фосфорная кислота.* Если фосфорную кислоту титровать въ присутствіи фенолфталеина нормальной ѣдкой щелочью, то исчезающее красное окрашиваніе появляется по нейтрализаціи  $\frac{2}{3}$  фосфорной кислоты:

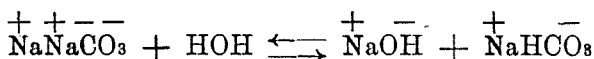


Судя по этому,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  можно было бы считать нейтральной солью по отношенію къ фенолфталеину. Но это не совсѣмъ вѣрно, такъ какъ чистый растворъ фосфорнокислой двунатріевой соли окрашиваетъ фенолфталеинъ въ очень слабый розовый цвѣтъ и при разбавленіи раствора водой интенсивность окраски, вслѣдствіе успивающагося гидролиза, увеличивается:



При титрованіи наблюдаютъ сначала появленіе очень слабой розовой окраски, интенсивность которой постепенно достигаетъ извѣстнаго maximum'a. Этотъ maximum интенсивности окраски считаютъ конечнымъ пунктомъ реакціи. Возможно, что этотъ гидролитическій процессъ могъ бы быть избѣгнутъ, если бы прибавить большой избытокъ хлористаго натрія и охладить до нуля.

*Угльная кислота.* Если прибавить къ раствору нейтральной углекислой щелочи фенолфталеинъ, то появляется красная окраска, указывающая на присутствіе гидроксильныхъ іоновъ, образовавшихся путемъ гидролиза:



Если къ такому раствору прилить соляной кислоты, то, при не слишкомъ большомъ разбавленіи и охлажденіи до нуля, происходитъ обезцвѣчиваніе, когда половина количества соды нейтрализована. При обыкновенной температурѣ не наблюдается рѣзкое обезцвѣчиваніе, но только постепенное поблѣдненіе. Чистѣйшій углекислый натрій, растворенный въ ледяной водѣ, не окрашиваетъ фенолфталеина; при комнатной же температурѣ появляется красное окрашиваніе, снова исчезающее при охлажденіи до нуля градусовъ (*Küster*).

*Кремневая кислота* не оказываетъ, кажется, никакого дѣйствія на фенолфталеинъ, такъ какъ силикаты щелочей (жидкое стекло) могутъ быть оттитрованы съ помощью фенолфталеина количественно.

*Хромовая кислота и кислые хроматы* переводятся щелочами количественно въ нейтральные хроматы, не дѣйствующие на фенолфталеинъ.

*Алюминаты щелочныхъ металловъ* титруются легко и точно при помощи фенолфталеина, такъ какъ гидратъ окиси алюминія не дѣйствуетъ на этотъ индикаторъ.

Почти всё алкалиметрическія и ацидиметрическія задачи могутъ быть разрѣшены съ помощью двухъ индикаторовъ, именно посредствомъ *метиллоранжа* и *фенолфталеина*. Болѣе подробныя свѣдѣнія о многочисленныхъ другихъ индикаторахъ, читатель найдетъ въ книгѣ *Fr. Glaser'a* „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie“, Wiesbaden 1901.)

### Нормальные растворы.

Въ качествѣ основанія для алкалиметрии и ацидиметрии были предложены многія вещества, достигающія, болѣе или менѣе, своей цѣли. *Gay-Lussac* первый предложилъ устанавливать титръ кислотъ по *химически чистому обезвоженному углекислому натрію*, и никакой другой методъ не превосходитъ *Gay-Lussac'*овскаго по простотѣ и точности;<sup>1)</sup> поэтому я ограничусь здѣсь описаніемъ лишь этого метода.<sup>2)</sup>

Водный растворъ химически чистаго углекислаго натрія долженъ быть прозраченъ; соль эта не должна содержать ни сѣрной, ни хлористоводородной кислотъ. Нѣкоторыми заводами готовится очень чистая сода, но болѣею частью продажный продуктъ необходимо подвергать очисткѣ. Для этого растворяютъ около 300 *гр.* кристаллической соды въ 250 *к. см.* воды при 25—30°C, быстро фильтруютъ въ Эрленмейеровскую колбу изъ Іенскаго стекла, емкостью около 2 литровъ, вытѣсняютъ воздухъ двуокисью углерода<sup>3)</sup> и затѣмъ закрываютъ колбу резиновой пробкой съ

<sup>1)</sup> Срав. также *J. Wagner, Zeitschr. für anorg. Ch. XXVII (1901), стр. 138.*

<sup>2)</sup> Установка титра кислотъ можетъ быть произведена по *Sørensen'y*, съ той же точностью посредствомъ щавелевокислаго натрія. См. дальше: Установка титра перманганата.

<sup>3)</sup> *Rimbach (B. V. 1893, Bd. 26. S. 171)* ввелъ буру, какъ основное вещество, (*Urtitersubstanz*) для установки нормальныхъ кислотъ въ присутствіи фенолфталеина. Буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  готовятъ путемъ 2—3 кратнаго перекристаллизованія изъ воды; сушатъ 2—3 дня на воздухѣ. Недавно *Rupp* опубликовалъ статью (*Ueber eine einheitliche Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie*) *Ch. Ztg.* 1907, 97), въ которой онъ доказываетъ, что примѣненіе буры можетъ быть еще расширено: ее можно употреблять не только для установки кислотъ, но также и для установки нормальныхъ *ѣдкихъ щелочей*.

Растворъ буры, имѣющей щелочную реакцію, показываетъ въ присутствіи многовалентныхъ спиртовъ, какъ глицоли, глицерина, эритрита, глюкозы и ихъ изомеры, галактозы, *кислую реакцію*. На это свойство буры указали въ свое время независимо другъ отъ друга *D. Klein (Compt. rend. 86, 828, 1878; 99, 144, 1884)* и *C. Jehn, Arch. d. Pharm. (3 R.), 225, 250, 1887*. Бура играетъ при этомъ роль двухосновной кислоты. Этимъ свойствомъ буры воспользовался *Rupp* для установки титра *ѣдкихъ щелочей*.

*Способъ установки титра.* Приблизительно къ 10 *к. см.* глицерина (марки «Kahlbaum») прибавляютъ 2 капли 1%-наго раствора фенолфталеина и около 5 *к. см.* воды и прибавляютъ до появленія розовой окраски 1—3 капли 1/10-норм. ѣдкой щелочи (чтобы нейтрализовать находящуюся, быть можетъ, въ глицеринѣ свободную кислоту). При пользованіи глицериномъ «Kahlbaum» всегда достаточно 1 капля. Затѣмъ приливаютъ 10 *к. см.* 1/10-норм. буры, причемъ слабая окраска тотчасъ исчезаетъ, послѣ чего титруютъ 1/10 н. ѣдкой щелочью до явственной розовой окраски. Многочисленные опыты убѣдили меня въ томъ, что способъ *Rupp'a* не оставляетъ желать ничего лучшаго. Ўдкая щелочь должна быть свободна отъ карбоната.

*Прим. переводчика.*

<sup>4)</sup> Двуокись углерода, прежде чѣмъ попасть въ Эрленмейеровскую колбу, проходить черезъ промывалку съ растворомъ двууглекислаго натрія.

однимъ отверстиемъ, черезъ которое вставляютъ короткую подъ прямымъ угломъ отогнутую трубку и соединяютъ послѣднюю посредствомъ длинной каучуковой трубки съ Кипп'овскимъ аппаратомъ, содержащимъ двуокись углерода. Колбу до тѣхъ поръ взбалтываютъ, пока не прекратится поглощеніе двуокиси углерода, что требуетъ около  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часа. По мѣрѣ поглощенія углекислаго газа, выдѣляется двууглекислый натрій. Растворъ охлаждаютъ до  $0^{\circ}$ , при постоянномъ пропусканіи двуокиси углерода, выдѣлившуюся кристаллическую кашицу переносятъ на ситчатое дно фарфоровой воронки, покрытое твердой фильтровальной бумагой и отсасываютъ совершенно маточный растворъ. Затѣмъ смываютъ двууглекислый натрій, часто еще сильно загрязненный хлоромъ и сѣрной кислотой, обратно въ Эрленмейеровскую колбу 50-ю к. см. охлажденной до  $0^{\circ}$  и насыщенной двуокисью углерода дистиллированной водой, сильно взбалтываютъ и снова отсасываютъ. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока 3 гр. влажной соли уже не будутъ давать больше реакціи на хлоръ и сѣрную кислоту.

Полученную чистую соль сушатъ сначала на водяной банѣ и сохраняютъ въ хорошо закрывающейся стеклянкѣ для дальнѣйшаго употребленія.

### Нормальная соляная кислота.

1000 к. см. содержатъ 1 HCl = 36.458 гр.

Чистую концентрированную соляную кислоту разбавляютъ водой приблизительно до уд. вѣса 1.020 и получаютъ такимъ образомъ нѣсколько крѣпкій растворъ. Чтобы установить послѣдній очень точно, оттитровываютъ имъ отвѣшенное количество химически чистой соды и затѣмъ вычисляютъ, сколько нужно прибавить воды для полученія точнаго раствора. Въ помѣстительный платиновый тигель всыпаютъ около 8 гр. очищеннаго и высушеннаго двууглекислаго натрія. тигель вставляютъ въ отверстие наклонно поставленной асбестовой тарелки (см. стр. 253) и нагреваютъ, часто перемѣшивая содержимое тигля короткой, толстой платиновой проволокой, которую на время нагреванія оставляютъ <sup>1)</sup> въ тиглѣ, около  $\frac{1}{2}$  часа на небольшомъ пламени такъ, чтобы только дно нагревалось до темнокраснаго каленія. Спеканіе или плавленіе должно быть безусловно избѣгаемо, потому что сода теряетъ при начинающемся плавленіи измѣримыя количества двуокиси углерода. Послѣ нагреванія охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ, затѣмъ снова нагреваютъ и т. д. до полученія постоянного вѣса.

<sup>1)</sup> Если, однако, при этомъ опасаются возможности незначительной потери двуокиси углерода, что едва-ли происходитъ на самомъ дѣлѣ, то поступаютъ по Lunge-Böckmann'у, Chem. techn. Untersuchungsmeth. Bd. 1, 5 Aufl. s. 99, а именно, платиновый тигель съ бикарбонатомъ вставляютъ въ предназначенную ванну такъ, чтобы песокъ снаружи доходилъ до высоты соды въ тиглѣ. Сначала нагреваютъ медленно до  $230^{\circ}$ . Съ этого момента нагреваютъ еще  $\frac{1}{2}$  часа, но такъ, чтобы термометръ, вставленный въ песокъ подлѣ тигля не поднимался выше  $300^{\circ}$ .

Теперь отвѣшиваютъ въ стаканчикъ съ пришлифованной пробкой количество соды, необходимое для нейтрализаціи 35—40 к. см. нормальной соляной кислоты, <sup>1)</sup> т. е. около 2 гр. Это количество соды растворяютъ въ стаканѣ приблизительно въ 100 к. см. дистиллированной воды, прибавляютъ растворъ метилоранжа до появленія *очень слабого желтаго окрашиванія* (5—6 капель) и приливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи къ раствору соды изъ бюретки соляной кислоты, измѣривъ ея температуру, до тѣхъ поръ, пока *желтый цвѣтъ* раствора не превратится въ *оранжевый*, послѣ чего, отсчитавъ уровень кислоты въ бюреткѣ, убѣждаются, не вызываетъ ли дальнѣйшая капля появленія чисто-розоваго оттѣнка. Если—нѣтъ, то снова отсчитываютъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока этотъ оттѣнокъ не будетъ достигнутъ, и узнаютъ такимъ образомъ то число кубическихъ сантиметровъ кислоты, которое необходимо для нейтрализаціи отвѣшеннаго количества соды. Предположимъ, что для нейтрализаціи 2·1132 гр. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> пошло 39·20 к. см. кислоты при 19°C; какъ крѣпка соляная кислота?

Если бы кислота была точно нормальна, то согласно опредѣленію, данному для нормальныхъ растворовъ (стр. 390) 1000 к. см. ея нейтрализовали бы

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106 \cdot 10}{2} = 53 \cdot 05 \text{ гр. углекис-$$

лаго натрія, и поэтому 2·1132 гр. требуютъ для нейтрализаціи по расчету:

$$53 \cdot 05 : 1000 = 2 \cdot 1132 : x$$

$$x = \frac{2113 \cdot 2}{53 \cdot 05} = 39 \cdot 83 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ нормальной}$$

кислоты при 15°C. Это число к. см. занимаетъ по стр. 394 при 19°C объемъ въ 39·86 <sup>2)</sup> к. см. Но такъ какъ у насъ было израсходовано для этого 39·20 к. см., то наша кислота оказывается слишкомъ крѣпкой. Чтобы сдѣлать ее нормальной, слѣдовало бы прибавить къ каждому 39·20 к. см. ея 39·86—39·20 = 0·66 к. см. воды, а къ 1 литру:

$$39 \cdot 2 : 0 \cdot 66 = 1000 : x$$

$$x = \frac{660}{39 \cdot 2} = 16 \cdot 84 \text{ к. см. воды.}$$

Поэтому въ совершенно сухую литровую колбу мы вливаемъ точно до мѣтки нашей слишкомъ крѣпкой кислоты и приливаемъ изъ бюретки или изъ пипетки съ дѣленіями 16·8 к. см. воды, тщательно перемѣшиваемъ и въ правильной установкѣ раствора убѣждаемся путемъ титрованія двухъ отвѣшенныхъ пробъ чистой соды

<sup>1)</sup> Никогда не слѣдуетъ отвѣшивать вещества больше того количества, которое отвѣчаетъ 50 к. см. нормального раствора (полной бюреткѣ), но также не слѣдуетъ отвѣшивать слишкомъ мало, потому что, въ противномъ случаѣ, ошибка будетъ слишкомъ велика.

<sup>2)</sup> По таблицѣ, стр. 394, 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. HCl при 19° отвѣчаютъ 1000 к. см. при 15°; поэтому (1000—0·76) : 1000 = 39·83 : x; x = 39·86 к. см.

Предположимъ, что на отвѣшенную пробу соды израсходо-  
вано, вмѣсто вычисленныхъ 40·10 *к. см.*, 40·15 *к. см.* кислоты. Въ  
такомъ случаѣ мы вычисляемъ коэффициентъ, на который число  
*к. см.* должно быть умножено, чтобы получилось число *к. см.*  
нормального раствора:

$$40·15 : 40·10 \frac{1}{1} \text{ норм.} = 1 : x$$

$$x = \frac{40·10}{40·15} = 0·9988$$

Это число записываютъ на этикеткѣ бутылки и каждый разъ  
умножаютъ его на число затраченныхъ кубическихъ сантиметровъ  
кислоты, чтобы получить вѣрное число *к. см.*  $\frac{1}{1}$  нормального раствора.

Какъ уже было указано, нормальный растворъ слишкомъ  
крѣпокъ для большинства аналитическихъ работъ. Надлежащимъ  
разбавленіемъ готовятъ изъ него  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$  нормальные  
растворы.

Для приготовления  $\frac{1}{10}$  нормального раствора вливаютъ въ  
литровую колбу 100 *к. см.* нормального раствора и доливаютъ  
воды до мѣтки;  $\frac{1}{5}$  нормальный растворъ получается путемъ раз-  
бавленія 200 *к. см.* до 1000 *к. см.*, а полунормальный растворъ —  
путемъ разбавленія одного объема нормального раствора точно въ  
2 раза.

Разбавленные растворы также необходимо устанавливать пе-  
редъ употребленіемъ по отвѣшенной навѣскѣ соды. Для  $\frac{1}{10}$  норм.  
раствора берутъ около 0·2 *гр.*, для  $\frac{1}{5}$  норм. 0·4 и для  $\frac{1}{2}$  норм.  
раствора 1 *гр.* соды.

При титрованіи соды  $\frac{1}{10}$  норм. кислотой растворяютъ соль  
приблизительно въ 50 *к. см.* воды въ бѣлой чашкѣ изъ берлин-  
скаго фарфора, прибавляютъ метилоранжъ до очень слабой желтой  
окраски и титруютъ до появленія *буровато-красной* окраски, по-  
слѣ чего нагреваютъ растворъ до кипѣнія для удаленія угольной  
кислоты, охлаждаютъ, вставивъ чашку въ холодную воду и ти-  
трируютъ растворъ, ставшій теперь *желтымъ*, снова до появленія  
*буровато-краснаго* окрашивания, для чего необходимо, самое боль-  
шее, 0·1—0·2 *к. см.* Вторичное появленіе оранжеваго окрашивания  
принимаютъ за конечный пунктъ реакціи. При столь разбавлен-  
ныхъ растворахъ дѣйствіе большого количества угольной кислоты  
на метилоранжъ измѣримо, и вотъ поэтому то необходимо ея  
удаленіе.<sup>1)</sup>

### Нормальная азотная и сѣрная кислоты

приготавливаются точно такимъ же образомъ, какъ и нормальная со-  
ляная кислота. Правильность установки титра нормальной азотной  
кислоты проверяютъ титрованіемъ навѣски чистой соды.

<sup>1)</sup> При обыкновенныхъ анализахъ нагреваніе раствора излишне, но при уста-  
новкѣ титра, особенно для начинающихъ, этимъ не слѣдуетъ пренебрегать, потому  
что такимъ путемъ достигается болѣе точный результатъ.

$\frac{1}{10}$  **Нормальная щавелевая кислота.**

1000 к. см. содержатъ:  $\frac{C_2O_4H_2 + 2 \cdot H_2O}{20} = \frac{126.048}{20} = 6.3024$  гр.

$\frac{1}{10}$  норм. щавелевую кислоту готовятъ путемъ растворенія 6.3024 гр. кристаллической чистой щавелевой кислоты въ водѣ при 15°C и доведенія раствора до 1 литра.

Но находящаяся въ продажѣ щавелевая кислота должна быть всегда предварительно очищена.

Продажную щавелевую кислоту загрязняютъ главнымъ образомъ щавелевокислые калий и кальцій. Для удаленія этихъ солей растворяютъ по *Cl. Winkler*'у <sup>1)</sup> 500 гр. самой чистой продажной кислоты въ 500 гр. кипящей чистой соляной кислоты, уд. вѣса 1.075, въ фарфоровой чашкѣ. Если при этомъ остается нерастворимый остатокъ, то растворъ фильтруютъ черезъ воронку, обогрѣваемую горячей водой, и собираютъ фильтратъ въ фарфоровую чашку, которую затѣмъ ставятъ на ледъ и, насколько только возможно, быстро охлаждають при постоянномъ помѣшиваніи. Полученную такимъ образомъ нѣжную кристаллическую муку переносятъ на снабженную платиновымъ конусомъ воронку и отсасываютъ маточный растворъ, по возможности, до-суха, еще разъ растворяютъ кристаллическую муку, по возможности, въ маломъ количествѣ чистой кипящей соляной кислоты, вызываютъ кристаллизацію и отсасываютъ, по возможности, до-суха, на воронкѣ, снабженной платиновымъ конусомъ. Промываютъ два раза, обливая кристаллы небольшими количествами ледяной воды, перекристаллизовываютъ три раза изъ горячей воды и затѣмъ такимъ путемъ очищенную щавелевую кислоту испытываютъ на чистоту. 2 гр ея, растворенные въ разбавленной азотной кислотѣ, не должны давать съ азотнокислымъ серебромъ реакцію на хлоръ, и другая проба, приблизительно въ 5 гр., при нагреваніи въ тарированной платиновой чашкѣ не должна оставлять вѣсомый остатокъ. Послѣ этого высыпаютъ, по возможности, сухую щавелевую кислоту на нѣсколькихъ сложенныхъ листахъ фильтровальной бумаги и оставляютъ ее сушиться въ теченіе нѣсколькихъ дней на воздухѣ; приблизительный составъ ея  $C_2O_4H_2 + 2 H_2O$ . Навѣску въ 6.3024 гр. растворяютъ въ водѣ, опредѣляютъ температуру раствора, смываютъ термометръ дистиллированной водой, дополняютъ водой до мѣтки и прибавляютъ, пользуясь таблицей, приведенной на стр. 394, еще недостающее количество воды. Правильность этого раствора контролируютъ путемъ титрованія его  $\frac{1}{10}$  нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра (см. стр. 410) и  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ марганцовокислаго калия (см. «Установка титра раствора марганцовокислаго калия»).

**Нормальный растворъ ѣдкаго натра.**

1000 к. см. содержатъ: 1 NaOH = 40.058 гр.

Отвѣшиваютъ около 46 гр. самаго чистаго продажнаго ѣдкаго натра на обыкновенныхъ ручныхъ вѣсахъ, споласкиваютъ дестил-

<sup>1)</sup> Praktische Übungen in der Massanalyse, 3 Aufl. стр. 69.

лпованной водой, чтобы, по возможности, смыть поверхностный слой, содержащій большую частью много углекислой соли, и растворяють въ водѣ, въ количествѣ нѣсколько превышающемъ 1 литръ. Растворъ ставятъ приблизительно на 1 часъ подлѣ соляной кислоты, которой позже должна быть оттитрована щелочь, чтобы температура обоихъ растворовъ была одна и та же. Къ 40 г. см. раствора ѣдкаго натра прибавляютъ три капли метилоранжа и титруютъ нормальной соляной кислотой. Производятъ всегда нѣсколько титрованій, берутъ среднюю величину и вычисляютъ, сколько воды нужно еще прибавить. Если, напримѣръ, было найдено, что

$$40 \text{ г. см. ѣдкаго натра} = 41.23 \text{ г. см. } \frac{1}{10} \text{ норм. HCl,}$$

то ясно, что къ каждому 40 г. см. раствора ѣдкаго натра нужно прибавить 1.23 г. см. воды, чтобы растворъ былъ нормальный:

$$\begin{aligned} 40 : 1.23 &= 1000 : x \\ x &= \frac{1230}{40} = 30.75 \text{ г. см. воды.} \end{aligned}$$

Мы должны къ каждому литру нашего раствора ѣдкаго натра прибавить 30.75 г. см. воды, чтобы сдѣлать его нормальнымъ. Послѣ разбавленія ѣдкую щелочь контролируютъ еще разъ по соляной кислотѣ и готовятъ точно такъ, какъ и при соляной кислотѣ, изъ нормального раствора ѣдкаго натра  $\frac{1}{10}$  и  $\frac{1}{5}$  нормальные растворы. Нормальный растворъ служитъ лишь въ качествѣ резерва для приготовления болѣе разбавленныхъ растворовъ.

Приготовленные такимъ образомъ нормальные растворы ѣдкаго натра содержатъ всегда угольную кислоту и непригодны для титрованія съ фенолфталеиномъ, но пригодны для титрованія съ метилоранжемъ. При необходимости титровать съ фенолфталеиномъ титруемый растворъ долженъ быть горячимъ или растворъ ѣдкой щелочи не долженъ содержать угольной кислоты.

*Титрованіе содержащаго угольную кислоту раствора ѣдкой щелочи съ помощью фенолфталеина при нагреваніи.*

Къ отмѣренному раствору ѣдкой щелочи въ берлинской фарфоровой чашкѣ прибавляютъ каплю фенолфталеина и приливаютъ соляную кислоту, приблизительно той же крѣпости, до момента обезцвѣчиванія краснаго раствора.

Затѣмъ нагреваютъ растворъ до кипѣнія, причемъ красная окраска тотчасъ вновь появляется, охлаждаютъ растворъ, вставивъ чашку въ холодную воду, <sup>1)</sup> по каплямъ приливаютъ соляную кислоту до исчезновенія окраски, снова кипятятъ, охлаждаютъ и прибавляютъ соляную кислоту, до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, кипяченіе уже не вызоветъ появленія краснаго окрашиванія. Этотъ способъ титрованія требуетъ, конечно, много возни и времени,

<sup>1)</sup> Можно также титровать и горячій растворъ, но переходъ окрашеннаго раствора въ безцвѣтный на холоду значительно рѣзче.

но зато онъ чрезвычайно точенъ и его слѣдуетъ очень рекомендовать каждому начинающему.

При титрованіи ѣдкихъ щелочей  $\frac{1}{10}$  норм. кислотами въ присутствіи индикатора метилоранжа не наблюдають рѣзкаго перехода отъ желтаго къ розовому цвѣту, какъ это бываетъ при  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{1}$  нормальныхъ растворахъ, но сначала появляется *буро-оранжевая* переходная окраска и затѣмъ, отъ прибавленія 1—2 капель кислоты, чисто розовая окраска. Правильный конечный пунктъ титрованія совпадаетъ съ моментомъ перехода отъ желтаго къ *буровато-красному цвѣту*. Лишь въ присутствіи большого количества карбоната этотъ переходъ наступаетъ нѣсколько ранѣе, потому что освобожденная угольная кислота, въ противоположность господствовавшему прежде взгляду, также дѣйствуетъ окрашивающимъ образомъ на метилоранжъ.<sup>1)</sup>

Наиболѣе вѣрный путь къ устраненію вреднаго дѣйствія угольной кислоты состоитъ въ томъ, что титрованіе производятъ на холоду до перваго измѣненія окраски, затѣмъ удаляютъ угольную кислоту кипяченіемъ и растворомъ, ставшій теперь желтымъ, титруютъ послѣ охлажденія далѣе до появленія того же *бураго* оттѣнка.

Въ присутствіи малаго количества углекислыхъ солей вредное дѣйствіе, обусловливаемое угольной кислотой, настолько незначительно, что имъ можно пренебречь.

*Установку титра щавелевой кислоты* ѣдкой щелочью, содержащей угольную кислоту, также лучше всего производить въ присутствіи фенолфталеина при нагреваніи. При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: отмѣриваютъ 40 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора ѣдкаго натра въ фарфоровую чашку, прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина и приливаютъ изъ бюретки испытуемый растворъ щавелевой кислоты до обезцвѣчивания раствора, послѣ чего пробу нагреваютъ на *водяной банѣ* до появленія краснаго окрашивания, затѣмъ обезцвѣчиваютъ щавелевой кислотой и снова нагреваютъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока при повторномъ нагреваніи красное окрашивание раствора уже болѣе не будетъ наблюдаться. Это достигается лишь послѣ выпариванія до-суха, растворенія сухого остатка въ 3—4 к. см. дистиллированной воды, причемъ всегда замѣчается слабое красное окрашивание. Но если прибавить теперь еще нѣкоторую долю капли щавелевой кислоты, то красный цвѣтъ исчезаетъ и уже больше не появляется послѣ выпариванія до-суха и растворенія сухого остатка въ водѣ.

*Примѣчаніе.* Раньше я кипятилъ растворъ на голомъ огнѣ, но мнѣ пришлось совершенно отказаться отъ этого, послѣ того, какъ въ лабораторіи Дюрингскаго Политехникума *Christie* сдѣлалъ наблюденіе, что такимъ путемъ почти невозможно достигнуть конца реакціи: всегда при дальнѣйшемъ нагреваніи красный оттѣнокъ раствора снова появляется.

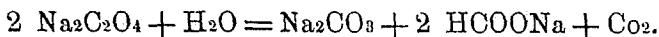
Тоже самое наблюдалъ и *Sørensen*,<sup>2)</sup> который объясняетъ покраснѣніе раствора незначительнымъ распаденіемъ щавелевокислаго.

<sup>1)</sup> Küster, Zeitschr. f. anorg. Ch. XIII, стр. 134 (1897).

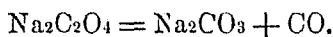
<sup>2)</sup> Zeitschrift für anal. Chem. 1903, стр. 352.



натрія на углекислый и муравьинокислый натрій, согласно уравнению:



По моему мнѣнію, покраснѣніе обусловливается не разложеніемъ щавелевокислаго натрія *въ растворѣ*, но перегрѣваніемъ твердой соли, приставшей къ стѣнкамъ чашки, причемъ щавелевокислый натрій цѣликомъ распадается на углекислый натрій и окись углерода:



При температурѣ кипѣнія водяной бани мнѣ никогда не приходилось наблюдать покраснѣнія раствора.

*Приготовление раствора ѣдкаго натра, не содержащаго угольной кислоты.*

Это производятъ, лучше всего, по *Küster'у*<sup>1)</sup>. Въ небольшую, круглую колбу вливаютъ около 40 к. см. чистаго алкоголя, нагреваютъ на водяной банѣ до кипѣнія и постепенно вносятъ въ кипящій алкоголь 2·5 гр. чистаго, освобожденнаго отъ нефти посредствомъ фильтровальной бумаги, натрія. Въ началѣ реакція протекаетъ очень бурно, причемъ обильно выдѣляются водородъ и пары алкоголя. Колба должна быть прикрыта часовымъ стекломъ. Мало по малу реакція ослабѣваетъ и выдѣляется много бѣлаго алкоголята

натрія; немного натрія остается нераствореннымъ, потому что не хватаетъ необходимаго для растворенія всего натрія алкоголя. Послѣ этого прибавляютъ пробирками воду, совершенно не содержащую угольной кислоты, для чего ее кипятятъ въ струѣ воздуха, не содержащаго угольной кислоты. Алкоголь почти весь выкипаетъ, и, чтобы его окончательно удалить, продолжаютъ кипяченіе, при одновременномъ пропусканіи освобожденной отъ угольной кислоты струи воздуха, до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ совершенно спиртовой запахъ. Разбавивъ заливъ быстро не содержащей угольной кислоты водой, растворъ немедленно переливаютъ въ литровую колбу и наполняютъ ее до мѣтки водой. Полученный растворъ даетъ точно одинаковые результаты при титрованіи съ фенолфталеиномъ, какъ на холоду,<sup>2)</sup> такъ и при

<sup>1)</sup> Zeitschrift für anorg. Chem. XIII (1897), стр. 134.

<sup>2)</sup> При условіи, что для раствора соляной кислоты была употреблена вода, прокипяченная въ струѣ, не содержащаго угольной кислоты, воздуха (иначе говоря,

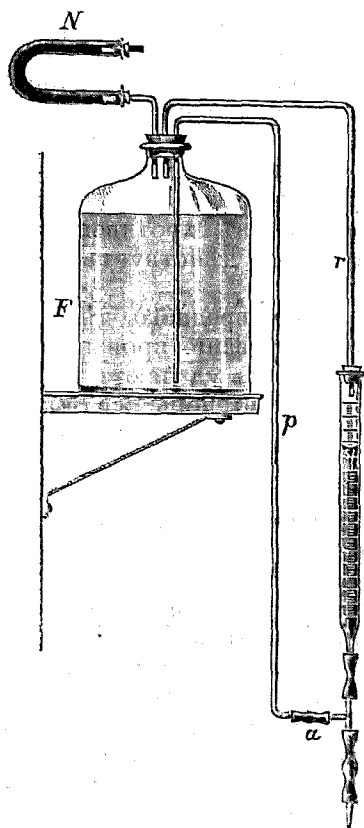


Рис. 78.

нагрѣваніи. Точно также и при титрованіи съ метилоранжемъ получается тотъ же самый результатъ, если за конечный пунктъ реакціи выбирается оранжевый оттѣнокъ.

Подобный, не содержащій угольной кислоты, растворъ ѣдкаго натра быстро притягиваетъ угольную кислоту. Чтобы воспрепятствовать этому, соединяютъ бутылъ съ запасомъ ѣдкой щелочи, какъ это видно по рис. 78, съ одной стороны, съ трубкой N, выполненной натронной известью, а съ другой стороны, посредствомъ трубокъ p и r съ бюреткой. Наполненіе послѣдней, производится путемъ открыванія крана a (представляющаго собой каучукъ со вставленной въ него стеклянной палочкой). Такимъ образомъ ѣдкая щелочь можетъ продолжительное время сохраняться свободной отъ угольной кислоты. Чтобы узнать, не притянулъ ли растворъ послѣ продолжительнаго времени угольной кислоты производить два параллельныхъ титрованія, одно на холоду, другое при нагрѣваніи, примѣняя фенолфталеинъ. Если результаты совпадаютъ, то растворъ считаютъ свободнымъ отъ угольной кислоты. Въ противномъ случаѣ приготавливаютъ свѣжій растворъ, или опредѣляютъ по стр. 380 содержаніе угольной кислоты въ растворѣ и вносятъ при анализѣ соответственную поправку.

Во многихъ случаяхъ предпочтительнѣе пользоваться  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ гидрата окиси барія, который остается до тѣхъ поръ прозрачнымъ, пока онъ свободенъ отъ угольной кислоты.

#### Приготовление $\frac{1}{10}$ нормальнаго раствора ѣдкаго барита.

$$1000 \text{ г. с. м. содержатъ } \frac{\text{Ba(OH)}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}}{20} = \frac{315.544}{20} = 15.7772 \text{ г.}$$

Находящійся въ продажѣ кристаллическій гидратъ окиси барія содержитъ всегда углекислый барій. Поэтому растворъ не можетъ быть приготовленъ изъ навѣски продажнаго продукта, точно отвѣчающей десятичному раствору; обыкновенно отвѣшиваютъ грубо на ручныхъ вѣсахъ около 20 гр.<sup>1)</sup> продажнаго кристаллическаго ѣдкаго барита, навѣску переносятъ съ необходимымъ количествомъ дистиллированной воды въ большую стеклянку, закрываютъ послѣднюю и взбалтываютъ до тѣхъ поръ, пока совершенно не исчезнутъ кристаллы и не останется лишь нерастворенный легкій порошокъ углекислаго барія. Бутылкѣ даютъ постоять два дня, чтобы дать возможность осадку углекислаго барія вполне осѣсть, сифономъ сливаютъ прозрачную жидкость въ другую бутылку, черезъ которую предварительно пропускали въ теченіе 2 часовъ не содержащую угольной кислоты<sup>2)</sup> струю воздуха и которую затѣмъ тотчасъ соединяютъ, какъ изобра-

такая вода не должна содержать угольной кислоты), въ противномъ случаѣ, расходуется слишкомъ мало соляной кислоты, если титрованіе производить до обезцвѣчиванія раствора, къ которому былъ прибавленъ фенолфталеинъ.

<sup>1)</sup> Удобно сразу приготовить нѣсколько литровъ баритоваго раствора, для чего отвѣшиваютъ по 20 гр. для cadaго приготавлимаго литра.

<sup>2)</sup> Это необходимо, въ противномъ случаѣ прозрачный баритовый растворъ тотчасъ помутнѣетъ.

жено на рис. 78, съ натронно-известковой трубкой и бюреткой. Для установки титра вливають 50 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты въ Эрленмейеровскую колбу и, прибавивъ фенолфталеинъ, титруютъ баритовой водой, и изъ результата вычисляютъ титръ раствора, который записываютъ на этикеткѣ бутылки. Не слѣдуетъ разбавлять баритовый растворъ водой, такъ какъ этимъ легко можетъ быть внесена угольная кислота, причемъ растворъ становится мутнымъ.

## Алкалиметрия.

### 1. Опредѣленіе ѣдкихъ щелочей.

*Основное правило: Если испыдуемое вещество твердое, то растворяютъ точно отвѣшенное количество его въ такомъ объемѣ воды, чтобы крепость полученнаго раствора была приблизительно равна крепости имѣющейсѣ въ распоряженіи нормальной кислоты. Если же анализу подлежитъ растворъ ѣдкой щелочи, то опредѣляютъ пикнометромъ или ареометромъ удѣльный вѣсъ раствора, который затѣмъ разбавляютъ дистиллированной водой до желаемаго объема.*

#### а) Опредѣленіе содержанія гидрата окиси натрія въ продажномъ ѣдномъ натрѣ. $\text{NaOH} = 40.058$ .

Въ распоряженіи находится  $\frac{1}{10}$  норм. соляная кислота. Поэтому готовятъ приблизительно  $\frac{1}{10}$  норм. растворъ ѣдкаго натра. Такъ какъ гидратъ окиси натрія быстро притягиваетъ на воздухѣ воду и двуокись углерода, то его отвѣшиваютъ въ тарированномъ стаканчикѣ съ притертой пробкой, затѣмъ растворяютъ въ необходимомъ количествѣ воды, къ пробѣ, отобранной пипеткой, прибавляютъ метилоранжъ и титруютъ на холоду  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислотой.

*Примѣръ.* 4.6623 гр. гидрата окиси натрія были растворены въ водѣ и растворъ доведенъ водой до 1 литра. 25 к. см. этого раствора, отвѣчающихъ 0.11656 гр. гидрата окиси натрія, потребовали для нейтрализаціи 28.66  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты.

Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты отвѣчаютъ 4.0058 гр.  $\text{NaOH}$ , то

1 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты  $\frac{4.0058}{1000} = 0.0040058$  гр.  $\text{NaOH}$  и 28.66 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты отвѣчаютъ  $0.0040058 \times 28.66 = 0.1148$  гр.  $\text{NaOH}$ .

Но это количество  $\text{NaOH}$  содержалось въ 25 к. см., или въ 0.11656 гр. твердаго гидрата окиси натрія, отсюда вычисляется процентное содержаніе:

$$0.11656 : 0.1148 = 100 : x$$

$$x = \frac{11.48}{0.11656} = 98.49\% \text{NaOH.}$$

**в) Определеіе содержанія гидрата окиси натрія въ растворѣ  
ѣднаго натра.**

Въ распоряженіи находится  $\frac{1}{2}$  норм. соляная кислота, которой

$$1000 \text{ к. см.} = \frac{\text{NaOH}}{2} = 20 \cdot 029 \text{ гр. NaOH.}$$

Предположимъ, что изслѣдуемый растворъ имѣетъ уд. вѣсъ при  $15^{\circ} \text{C}$  1.285 и такимъ образомъ по таблицѣ (см. приложение) процентное содержаніе его равно 25.80% NaOH, т. е. 100 гр. раствора ѣдкой щелочи содержатъ 25.80 гр. NaOH. Большею частью растворы не отвѣшиваютъ, а отмѣриваютъ и вычисляютъ ихъ проценты по объему:

Такъ какъ 128.5 гр. раствора занимаютъ объемъ въ 100 к. см., то

$$100 \text{ гр.} : 25.8 = 128.5 : x$$

$x = 33.153 \text{ гр. NaOH}$  (въ 100 к. см. раствора ѣдкой щелочи).

Такъ какъ 1 литръ  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра содержитъ 20 029 гр. NaOH, то мы вычисляемъ, сколько нашего раствора ѣдкаго натра нужно разбавить до 1000 к. см., чтобы получить  $\frac{1}{2}$  норм. растворъ:

$$100 : 33.153 = x : 20.029$$

$$x = \frac{20.029}{33.153} = 60.42 \text{ к. см.}$$

Мы отмѣриваемъ поэтому 60 к. см. въ литровую колбу, разбавляемъ водой точно до мѣтки, тщательно взбалтываемъ до исчезновенія слоистости и титруемъ 25 к. см. разбавленного раствора полунормальной кислотой, примѣняя въ качествѣ индикатора метилоранжъ.

25 к. см. такого раствора потребовали для нейтрализаціи 24.3 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. кислоты.

Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. кислоты  $= \frac{\text{NaOH}}{2} = 20.029 \text{ гр. NaOH}$ , то 1 к. см. кислоты отвѣчаетъ 0.020029 гр. NaOH, и 24.3 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. кислоты отвѣчаютъ  $0.020029 \text{ гр.} \times 24.3 = 0.4867 \text{ гр. NaOH}$ .

Такимъ образомъ, 25 к. см. разбавленного раствора ѣдкой щелочи содержатъ 0.4867 гр. NaOH и 1000 к. см. этого раствора (= 60 к. см. первоначального раствора ѣдкой щелочи) содержатъ  $0.4867 \times 40 = 19.47 \text{ гр. NaOH}$ , а 100 к. см. первоначального раствора содержатъ:

$$60 : 19.47 = 100 : x$$

$$x = \frac{19.47}{60} = 32.45 \text{ гр. NaOH.}$$

Но чтобы получить содержаніе ѣдкаго натра, выраженное въ *вѣсовыхъ процентахъ*, мы должны это число раздѣлить на удѣльный вѣсъ раствора.

Въ нашемъ случаѣ получится:

$$\frac{32.45}{1.285} = 25.25\% \text{NaOH.}$$

*Примѣчаніе.* Титрованіе ѣдкихъ щелочей въ присутствіи фенолфталеина даетъ лишь тогда вѣрные результаты, когда ѣдкія щелочи совершенно свободны отъ угольной кислоты, чего никогда не бываетъ при продажныхъ материалахъ. Вышеполученные результаты, такимъ образомъ, всегда слишкомъ высоки; они выражаютъ общую щелочность, т. е. количество  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , причемъ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выражена въ  $\text{NaOH}$ . О болѣе точномъ опредѣленіи ѣдкой и углекислой щелочи при совмѣстномъ ихъ присутствіи см. стр. 418.

**с) Опредѣленіе содержанія амміака въ водныхъ его растворахъ.**

Поступаютъ точно такъ, какъ при б).

**д) Опредѣленіе содержанія амміака въ аммоніевыхъ соляхъ.**

Отвѣшенную аммоніевую соль всыпаютъ въ колбу К, рис. 24, стр. 46,<sup>1)</sup> растворяютъ приблизительно въ 200 к. см. воды прибавляютъ 10 к. см. 10<sup>0</sup>/о-наго раствора ѣдкаго натра, перегоняютъ и дестиллятъ собираютъ въ приемникъ Y, содержащій отмѣренное количество нормальной кислоты, какъ это описано на стр. 46. Остающийся избытокъ кислоты обратно титруютъ въ присутствіи метилоранжа нормальной щелочью, и вычисляютъ количество амміака изъ остатка кислоты.

*Примѣръ.* Предположимъ, что нужно опредѣлить содержаніе амміака въ сѣрноамміачной соли, употребляемой въ технику. Технической продуктъ никогда не бываетъ чистымъ, поэтому отвѣшиваютъ большую пробу вещества, причемъ, для удобства, столько, сколько отвѣчаетъ 1 граммъ-эквиваленту  $\text{NH}_3$ , т. е. 17.034 гр. Это количество растворяютъ въ дистиллированной водѣ, разбавляютъ до 500 к. см. и употребляютъ для анализа 50 к. см. (=17.034 гр.), которые вливаютъ въ колбу для разложенія К (рис. 24, стр. 46), разбавляютъ 150 к. см. воды и, прибавивъ 10 к. см. 10<sup>0</sup>/о-наго раствора ѣдкаго натра, перегоняютъ. Дестиллятъ собираютъ въ 60 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. соляной кислоты, обратно титруютъ оставшійся избытокъ кислоты  $\frac{1}{2}$  норм. щелочью и изъ разницы вычисляютъ количество амміака. Предположимъ, что для обратнаго титрованія кислоты истрачено было  $t$  к. см.  $\frac{1}{2}$  норм ѣдкаго натра; слѣдовательно,  $60-t$  к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. кислоты нейтрализовали то количество амміака, которое содержалось въ 17.034 гр вещества. Это отвѣчаетъ  $(60-t) \times 0.008517$  гр.  $\text{NH}_3$  и въ процентахъ:

$$17.034 : (60-t) \times 0.008517 = 100 : x$$

$$x = \frac{(60-t) \times 0.8517}{17.034} = \frac{60-t}{2} = \% \text{NH}_3$$

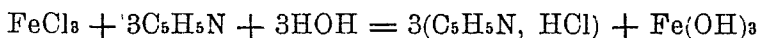
<sup>1)</sup> Еще лучше, если воспользоваться аппаратомъ, изображеннымъ на рис. 68, стр. 325.

## е) Титрованіе пиридиновыхъ основаній

(по К. Е. Schulze, В. В. 20 (1887) стр. 3391).

$$1000 \text{ к. см. норм. кислоты} = \frac{C_5H_5N}{1} = 79.05 \text{ гр. пиридина.}$$

Пиридиновыя основанія настолько слабы, что ихъ нельзя титровать, примѣняя обыкновенные индикаторы. Но если къ водному раствору пиридина прибавить водный растворъ хлорнаго желѣза, то желѣзо выпадаетъ въ видѣ гидрата окиси:



Если же теперь прибавлять осторожно, при постоянномъ помѣшиваніи, нормальную сѣрную кислоту до растворенія гидрата окиси желѣза, то каждый куб. см. нормальной кислоты отвѣчаетъ

$$\frac{C_5H_5N}{1000} = 0.07905 \text{ гр. пиридина.}$$

*Производство титрованія.* Растворяютъ 5 к. см. пиридина въ 100 к. см. воды и къ 25 к. см. этого раствора прибавляютъ 1 к. см. 5%-наго воднаго раствора хлорнаго желѣза, причемъ тотчасъ выдѣляется красно-бурый гидратъ окиси желѣза, который, какъ выше указано, титруютъ нормальной сѣрной кислотой.

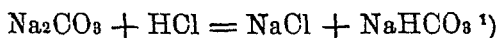
## 2. Опредѣленіе углекислыхъ щелочей.

Углекислыя соли щелочныхъ металловъ титруютъ на *холоду* въ присутствіи метилоранжа до перехода *желтой окраски* въ *буровато-красную*. При примѣненіи  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{1}$  нормальныхъ кислотъ это считается вѣрнымъ конечнымъ пунктомъ титрованія, при  $\frac{1}{10}$  нормальныхъ кислотахъ, если въ растворѣ находится много углекислой соли, переходъ отъ желтаго къ красно-бурому цвѣту наступаетъ нѣсколько раньше, потому что освобожденная угольная кислота оказываетъ нѣкоторое дѣйствіе на индикаторъ. Въ такомъ случаѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Растворъ, послѣ появленія оранжеваго оттѣнка, нагреваютъ до кипѣнія, охлаждаютъ, причемъ ставшій желтымъ растворъ снова титруютъ до появленія оранжевой окраски.<sup>1)</sup> Примѣняя фенолфталеинъ, можно очень точно оттитровать углекислыя щелочные металлы, при условіи, чтобы растворъ былъ *горячимъ* (см. стр. 410). По *Warder'y*<sup>2)</sup> двууглекислый натрій (NaHCO<sub>3</sub>) относится къ фенолфталеину нейтрально, такъ что при титрованіи на *холоду* нейтральнаго раствора соды въ при-

<sup>1)</sup> Küster рекомендуетъ при титрованіи карбонатовъ въ присутствіи метилоранжа пользоваться растворомъ для сравненія окрасокъ. Такой растворъ готовятъ путемъ насыщенія двуокисью углерода объема дистиллированной воды, равнаго объему анализируемой жидкости и въ присутствіи такого же количества индикатора, какое берется при анализѣ. Zeitschrift f. anorg. Ch. XIII, стр. 140.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analytische Ch. 21 стр. 102.

сутствіи фенолфталеина обезцвѣчиваніе раствора появляется послѣ превращенія соды въ двууглекислый натрій:



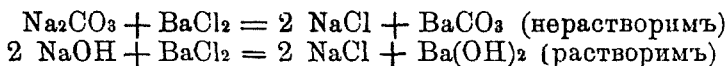
При прибавленіи кислоты къ раствору карбоната улетучивается всегда часть угольной кислоты бикарбоната, такъ что до обезцвѣчиванія приходится прибавлять слишкомъ много кислоты. Напротивъ, результаты получаются вѣрные, если титрованіе производить при 0°С, въ присутствіи NaCl. (См. стр. 404). Это обстоятельство весьма важно, такъ какъ оно даетъ намъ удобный методъ опредѣленія углекислыхъ щелочей наряду съ ѣдкими и двууглекислыми щелочами.

### 3. Опредѣленіе углекислыхъ и ѣдкихъ щелочей при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

#### а) По Cl. Winkler'y.

Изъ многихъ для этой цѣли предложенныхъ методовъ наилучшимъ оказывается методъ Cl. Winkler'a. <sup>2)</sup>

Въ одной порціи вещества опредѣляютъ общее количество щелочи путемъ титрованія нормальной кислотой, примѣняя въ качествѣ индикатора метилоранжъ, и въ другой — ѣдкую щелочь слѣдующимъ образомъ. Къ раствору прибавляютъ избытокъ раствора хлористаго барія, причемъ реакціи двойного разложенія протекаютъ по слѣдующимъ уравненіямъ:



Такимъ образомъ натрій карбоната превращается въ нейтральный хлористый натрій, а нерастворимый углекислый барій выдѣляется; ѣдкій же натръ даетъ эквивалентное количество ѣдкаго барита. Если теперь прибавить къ раствору фенолфталеинъ и очень медленно при постоянномъ помѣшиваніи приливать изъ бюретки титрованную соляную кислоту, то обезцвѣчиваніе наступитъ тотчасъ, какъ только Ba(OH)<sub>2</sub> превратится въ BaCl<sub>2</sub>. Израсходованная для этого кислота отвѣчаетъ такимъ образомъ количеству ѣдкой щелочи, находящемуся въ анализируемомъ веществѣ.

*Примѣръ:*

20 к. см. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH) требуютъ T к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH.

20 к. см. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH) требуютъ t к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для NaOH

и 20 к. см. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH) требуютъ T—t к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorganische Ch. XIII стр. 140 и сл.

<sup>2)</sup> Опредѣленіе ѣдкихъ щелочей наряду съ углекислыми можетъ быть также произведено путемъ титрованія бурой въ присутствіи глицерина при индикаторѣ фенолфталеинѣ. Способъ этотъ разработанъ Н. А. Тананаевымъ и Дукерманъ. См. приложение, помѣщенное редакторомъ въ концѣ книги. *Переводчикъ.*

Поэтому 20 к. см. раствора содержать:

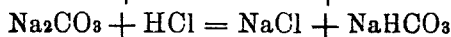
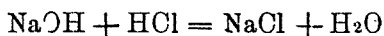
$t > 0.0040058$  гр. NaOH и

$(T - t) > 0.005305$  гр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Примѣчаніе.* Было предложено къ раствору углекислой и ѣдкой щелочи прибавлять въ измѣрительной колбѣ избытокъ раствора хлористаго барія, затѣмъ, послѣ доведенія водой до мѣтки и смѣшиванія, фильтровать черезъ сухой фильтръ и отмѣренную часть филтратата оттитровывать. Этотъ методъ даетъ лишь тогда пригодные результаты, когда вода, употребленная для разбавленія, совершенно не содержитъ угольной кислоты, что, однако, можетъ быть достигнуто лишь путемъ кипяченія въ струѣ лишенной угольной кислоты воздуха. Кромѣ того, при этомъ не принимается во вниманіе объемъ твердаго углекислаго барія, что въ присутствіи большихъ количествъ послѣдняго можетъ дать измѣримыя ошибки. По методу *Winkler*'а устраняются всѣ эти недостатки. Необходимо только слѣдить за тѣмъ, чтобы соляная кислота приливалась медленно къ раствору, къ которому прибавленъ  $\text{BaCl}_2$ , въ противномъ случаѣ результаты будутъ невѣрны, такъ какъ немного соляной кислоты пойдетъ на разложеніе углекислаго барія.

### b) По R. B. Warder'у.<sup>1)</sup>

Къ холодному раствору прибавляютъ фенолфталеинъ и приливаютъ изъ бюретки соляную кислоту, слегка помѣшывая стеклянной палочкой. *Обезцвѣчиваніе наступаетъ послѣ нейтрализаціи всей ѣдкой щелочи и половины углекислой:*



Къ безцвѣтному теперь раствору прибавляютъ метилоранжъ и титруютъ до появленія *буровато-красной* окраски, благодаря чему получаютъ количество кислоты, необходимое для нейтрализаціи оставшейся половины карбоната.

Если количество кислоты, израсходованное при титрованіи въ присутствіи фенолфталеина раствора углекислаго и ѣдкаго натра до *обезцвѣчиванія*, обозначить черезъ T и черезъ t то количество кислоты, которое истрачено послѣ прибавленія метилоранжа для полученія *буровато-красной окраски*, то

2 t к. см. кислоты *отвѣчаютъ* ижьющемуся количеству карбоната и  $T - t$  ѣдкой щелочи.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Amer. Ch. Journ 3, Nr. 1 и Chem. News 43, стр. 228.

<sup>2)</sup> Этотъ методъ не можетъ считаться очень точнымъ, потому что  $\text{NaHCO}_3$  также въ нѣкоторой степени подвергается гидролизу, вслѣдствіе чего постоянно расходуется нѣкоторый излишекъ кислоты и поэтому NaOH получается больше, а  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  меньше дѣйствительнаго ихъ количества.

Если же титрованіе производить при 0°С и въ присутствіи NaCl, то получаютъ весьма вѣрныя величины. Срав. *Küster*, Z. f. anorg. Ch. 1897, стр. 134.



#### 4. Опредѣленіе двууглекислыхъ щелочей.

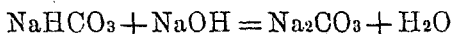
Титруютъ, примѣняя метилоранжъ, на холоду кислотой до появленія оранжеваго оттѣнка или титруютъ горячій растворъ съ фенолфталеиномъ до тѣхъ поръ, пока обезцвѣченный кислотой растворъ не будетъ уже больше окрашиваться при кипяченіи (срав. стр. 410).

#### 5. Опредѣленіе углекислой и двууглекислой щелочи въ смѣси обѣихъ солей.

##### а) По Сl. Winkler'у.

Въ одной порціи вещества опредѣляютъ титрованіемъ соляной кислотой, примѣняя метилоранжъ, общее количество щелочи, а въ другой порціи двууглекислую соль слѣдующимъ образомъ:

Къ отмѣренному объему раствора прибавляютъ избытокъ раствора ѣдкаго натра, причемъ кислая соль переходитъ въ среднюю:



Теперь растворъ содержитъ только углекислый натрій и избытокъ ѣдкаго натра, который опредѣляютъ по вышеуказанному способу (см. § 3), т. е. прибавляютъ  $\text{BaCl}_2$ , затѣмъ фенолфталеинъ и титруютъ кислотой до обезцвѣчиванія. Расходованное количество кислоты отвѣчаетъ избытку ѣдкаго натра, который, вычтенный изъ первоначально прибавленнаго количества ѣдкаго натра, даетъ соответственное количество бикарбоната.

*Примѣръ:*

25 к. см.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  требуютъ  $T$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ .

25 к. см.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + T_1$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{NaOH} + \text{BaCl}_2$  требуютъ  $t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для избытка  $\text{NaOH}$ .

25 к. см.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  требуютъ поэтому  $(T_1 - t)$   $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для  $\text{NaHCO}_3$  и  $T - (T_1 - t)$   $\frac{1}{10}$  норм. кислоты для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

25 к. см. раствора ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) содержатъ такимъ образомъ:

$(T_1 - t) \times 0.0084058$  гр.  $\text{NaHCO}_3$

$(T - T_1 + t) \times 0.005305$  гр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Примѣчаніе.* Чтобы быть увѣреннымъ, что количество прибавленнаго раствора ѣдкаго натра достаточно, прибавляютъ столько же куб. см.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора его, сколько куб. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты было израсходовано при опредѣленіи общей щелочности; поэтому  $T = T_1$  и, вслѣдствіе этого,  $t$  равно избытку ѣдкой щелочи, который одновременно отвѣчаетъ количеству имѣющагося  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нормальныя ѣдкія щелочи, даже не содержація въ началѣ угольной кислоты, современемъ притягиваютъ послѣднюю; поэтому необходимо всегда на отдѣльномъ опытѣ опредѣлить содержаніе карбоната въ ѣдкой щелочи и найденную величину принять во вниманіе при вышеприведенномъ вычисленіи.

### b) По Р. В. Warder'y.)

Къ раствору прибавляютъ фенолфталеинъ, титруютъ до обезцвѣчиванія раствора ( $t$  к. см.) и такимъ образомъ опредѣляютъ *половину всего количества углекислой щелочи*. Затѣмъ къ раствору прибавляютъ метилоранжъ, титруютъ до появленія *розовой окраски* ( $T$  к. см.) и получаютъ такимъ образомъ *общее количество бикарбоната и половину карбоната*.

*2 t к. см. кислоты отвѣчаютъ карбонату и ( $T-2 t$ ) к. см. кислоты отвѣчаютъ бикарбонату.*

### 6. Опредѣленіе гидратовъ окисей щелочно-земельныхъ металловъ.

Къ раствору прибавляютъ фенолфталеинъ и титруютъ соляной кислотой до исчезновенія красной окраски.

### 7. Опредѣленіе углекислыхъ солей щелочныхъ земель.

Углекислую соль растворяютъ въ избыткѣ титрованной кислоты, кипятятъ для удаленія угольной кислоты и оттитровываютъ послѣ охлажденія, применяя метилоранжъ въ качествѣ индикатора, избытокъ кислоты титрованной ѣдкой щелочью.

### 8. Опредѣленіе окиси и карбоната щелочно-земельнаго металла при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Предположимъ, что необходимо опредѣлить содержаніе окиси кальція и углекислаго кальція въ жженой извести. Разбиваютъ на куски, величиной съ горошину, кусокъ жженой извести, отвѣшиваютъ точно 14 гр., гасятъ ее прокипяченной водой, кашницу смываютъ въ колбу, емкостью въ 500 к. см., дополняютъ до мѣтки водой, не содержащей угольной кислоты, тщательно перемѣшиваютъ, 50 к. см. мутной жидкости переносятъ въ другую  $\frac{1}{2}$ -литровую колбу, которую также дополняютъ до мѣтки прокипяченной водой.

*Опредѣленіе общаго содержанія кальція.* Къ 50 к. см. (=0.14 гр. вещества) свѣже-взболтаннаго мутнаго раствора прибавляютъ 60 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты и нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе двуокиси углерода; къ охлажденному раствору прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа и оттитровываютъ обратно избытокъ кислоты  $\frac{1}{10}$  норм. ѣдкимъ натромъ. Допустимъ, что для этого пошло  $t$  к. см.; слѣдовательно, для нейтрализаціи окиси и углекислаго кальція въ 50 к. см. раствора израсходовано  $60-t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты.

*Опредѣленіе окиси кальція.* Къ другой пробѣ свѣже-взболтаннаго мутнаго раствора прибавляютъ нѣсколько капель раствора фенолфталеина и оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислотой, приливая послѣднюю по каплямъ и постоянно помѣшивая до обезцвѣчиванія раствора. Истрачено для нейтрализаціи окиси кальція  $t_1$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты.

\*) Amer. Ch. Journ 3, Nr. 1 и Chem. News 43, стр. 228.

Такимъ образомъ для нейтрализаціи  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$  израсходо-  
вано  $60 - t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. кислоты и для нейтрализаціи  $\text{CaO} - t_1$  к. см.  
 $\frac{1}{10}$  норм. кислоты. Отсюда слѣдуетъ, что для нейтрализаціи  $\text{CaCO}_3$   
пошло  $60 - (t + t_1)$   $\frac{1}{10}$  норм. кислоты.

Поэтому 50 к. см. (= 0.14 гр. извести) содержать:

$$\text{CaO} = t_1 \times 0.002805 \text{ гр.}$$

$$\text{CaCO}_3 = [60 - (t + t_1)] \times 0.005005 \text{ гр.,}$$

а въ процентахъ:

$$0.14 : t_1 \times 0.002805 = 100 : x$$

$$x = \frac{t_1 \times 0.2805}{0.14} = \% \text{ CaO}$$

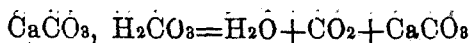
$$\text{и } 0.14 : [60 - (t + t_1)] \times 0.005005 = 100 : x_1$$

$$x_1 = \frac{[60 - (t + t_1)] \times 0.5005}{0.14} = \% \text{ CaCO}_3.$$

### 9. Определеіе двууглекислыхъ солей щелочно-земельныхъ металловъ.

Это определеіе находитъ практическое примѣненіе при опре-  
делеіи *устранимой жесткости воды*.

Жесткость воды обуславливается либо присутствіемъ щелоч-  
но-земельныхъ солей сильныхъ кислотъ ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) либо ихъ  
двууглекислыхъ солей. Жесткую воду узнають по тому, что она  
съ прозрачнымъ мыльнымъ растворомъ образуетъ муть или даже  
выдѣляетъ осадокъ и требуетъ значительнаго количества мыла  
для образования остающейся пѣны при взбалтываніи. Такъ какъ  
изъ существующихъ въ видѣ щелочно-земельныхъ солей соли  
кальція, и особенно бикарбонатъ кальція, въ большинствѣ слу-  
чаевъ преобладаетъ, то жесткость воды выражаютъ въ вѣсовыхъ  
частяхъ углекислаго кальція или окиси кальція въ 100000 вѣсо-  
выхъ частяхъ воды. Если вода содержитъ въ 100000 частяхъ  
1 часть углекислаго кальція, то мы говоримъ, что жесткость воды  
равна 1 *французскому градусу*; если въ томъ же количествѣ воды  
содержится  $n$  частей  $\text{CaCO}_3$ , то жесткость ея равна  $n$  француз-  
скимъ градусамъ.<sup>1)</sup> Въ Германіи принято выражать жесткость  
воды *нѣмецкими градусами*. Послѣдніе указываютъ на число час-  
тей  $\text{CaO}$  въ 100000 частяхъ воды. Магніевыя соли, если онѣ имѣ-  
ются въ водѣ, также выражаются въ эквивалентныхъ количе-  
ствахъ  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$ . Ошибка, обуславливаемая этимъ, ничтожно  
мала, такъ какъ магніевыя соли, по сравненію съ солями кальція,  
находятся въ весьма малыхъ количествахъ. Если воду, содержа-  
щую наряду съ двууглекислымъ кальціемъ еще сѣрниокислый  
кальцій, нагрѣть до кипѣнія, то первый разлагается, выдѣляя  
углекислый кальцій:



<sup>1)</sup> Въ Англіи жесткость выражается въ гранахъ на объемъ воды въ 1 гал-  
лонѣ (70000 гранъ = 1 галлону).

между тѣмъ какъ сѣрнокислый кальцій остается въ растворѣ. Жесткость, вызываемая присутствіемъ двууглекислыхъ солей щелочно-земельныхъ металловъ, исчезаетъ при кипяченіи. Такую жесткость называютъ *устранимой (преходящей)* въ отличіе отъ *постоянной (остающейся)* жесткости, обусловливаемой щелочно-земельными солями сильныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, сѣрнокислымъ кальціемъ. Сумма устранимой (преходящей) и постоянной (остающейся) жесткостей даетъ *общую жесткость*.

По *U. Nehner*'у, какъ устраняемая, такъ и постоянная жесткость можетъ быть очень точно опредѣлена алкалометрическимъ путемъ слѣдующимъ образомъ:

### а) Опредѣленіе устранимой жесткости.

Къ 100 к. см. изслѣдуемой воды въ бѣлой берлинской фарфоровой чашкѣ прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа и титруютъ  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислотой до тѣхъ поръ, пока желтый оттѣнокъ раствора не перейдетъ въ оранжевый. На основаніи затраченнаго количества соляной кислоты вычисляютъ содержаніе углекислага кальція въ водѣ.

*Примѣръ.* 100 к. см. воды потребовали 2·5 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты.

Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты нейтрализуютъ  $\frac{\text{CaCO}_3}{20} = 5\cdot005$  гр.  $\text{CaCO}_3$ , то 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты нейтрализуетъ 0·005005 гр.  $\text{CaCO}_3$ , а 2·5 к. см.  $0\cdot005005 \times 2\cdot5 = 0\cdot0125$  гр.  $\text{CaCO}_3$ .

100 к. см. воды содержатъ, такимъ образомъ, 0·0125 гр.  $\text{CaCO}_3$ , а 100000 к. см. воды—12·5 гр.  $\text{CaCO}_3$ .

Итакъ, *устраняемая жесткость равна 12·5 французскимъ градусамъ, или такъ какъ*

$$\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \quad \text{CaO} \\ 100\cdot1 : 56\cdot1 = 12\cdot5 : x \end{array}$$

$$\text{то } x = \frac{56\cdot1 \times 12\cdot5}{100\cdot1} = 7\cdot0 \text{ нѣмецкимъ градусамъ.}$$

### б) Опредѣленіе постоянной жесткости.

Къ другой порціи воды въ 100 к. см. прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  норм. раствора углекислага натрія, выпариваютъ до-суха на водяной банѣ, обрабатываютъ небольшимъ количествомъ только что прокипяченной, дистиллированной воды, фильтруютъ, промываютъ остатокъ 4 раза горячей водой, даютъ фильтрату охладиться и подвергаютъ его обратному титрованію  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислотой. Если затраченное число кубическихъ сантиметровъ соляной кислоты вычесть изъ количества употребленнаго раствора углекислага натрія, то полученная разность дастъ количество  $\frac{1}{10}$  норм. углекислага натрія, которое необходимо для осажденія щелочно-земельныхъ солей сильныхъ кислотъ.

*Примѣръ.* 100 к. см. воды + 10 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  были выпарены до-суха, остатокъ послѣ выпариванія былъ выщелоченъ водой и водная вытяжка подвергнута титрованію  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислотой. Для этого было израсходовано 8·7 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. соляной кислоты. Такимъ образомъ, для осажденія сѣрнокислаго кальція было употреблено  $10 - 8·7 = 1·3$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. углекислаго натрія, что отвѣчаетъ

$1·3 \times 0·005 = 0·0065$  гр.  $\text{CaCO}_3$  въ 100 к. см. воды и 6·5 гр.  $\text{CaCO}_3$  въ 100000 к. см. воды.

Постоянная жесткость равна поэтому 6·5 французскимъ градусамъ жесткости или  $6·5 \times 0·56 = 3·64$  немецкимъ градусамъ.

*Примѣчаніе.* Нехнер'овскій методъ опредѣленія жесткости даетъ только тогда абсолютно надежные результаты, когда вода не содержитъ углекислыхъ щелочей, послѣднія же, дѣйствительно, болѣею частью отсутствуютъ въ питьевыхъ водахъ. Само собою разумѣется, что для опредѣленія содержанія щелочно-земельныхъ металловъ въ минеральныхъ водахъ этотъ методъ непригоденъ.<sup>1)</sup>

## 10. Опредѣленіе щелочно-земельныхъ солей сильныхъ кислотъ.

Путь къ этому опредѣленію указывается всѣмъ вышесказаннымъ. Щелочно-земельную соль осаждаютъ избыткомъ титрованного раствора углекислаго натрія и опредѣляютъ послѣ фильтрованія избытокъ углекислаго натрія обратнымъ титрованіемъ титрованной кислотой.

*Производство опредѣленія.* Предположимъ, что мы имѣемъ солянокислый растворъ хлористаго кальція. Его вливаютъ въ измѣрительную колбу, прибавляютъ нѣсколько капель метилоранжа, затѣмъ ѣдкаго натра до нейтрализаціи и, наконецъ, избытокъ титрованного раствора углекислаго натрія. Нагрѣвъ жидкость до выдѣленія плотно-кристаллическаго осадка, даютъ охладиться, разбавляютъ водой до мѣтки, смѣшиваютъ, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ въ сухой стаканъ, оттитровываютъ въ аликвотной части фильтрата избытокъ углекислаго натрія титрованной кислотой и вычисляютъ изъ затраченнаго количества углекислаго натрія количество щелочно-земельнаго металла.

*Примѣчаніе.* Подобнымъ же образомъ могутъ быть опредѣлены и другіе металлы, количественно осаждающіеся углекислымъ натріемъ.

## Ацидиметрія.

Измѣреніе количества кислотъ производятъ либо посредствомъ титрованныхъ ѣдкихъ щелочей, либо путемъ пересыщенія кислотъ титрованной ѣдкой щелочью и измѣренія избытка послѣдней обратнымъ титрованіемъ титрованной кислотой. Но послѣдній способъ требуетъ болѣе отсчитываній и поэтому первый предпочтительнѣе.

<sup>1)</sup> Болѣе точныя указанія относительно опредѣленія жесткости воды, питающей котель, читатель найдетъ въ работѣ D. Pfeifer'a, Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, стр 193 и слѣд.

## 1. Опредѣленіе количества кислоты въ разбавленныхъ сильныхъ кислотахъ (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Посредствомъ ареометра опредѣляютъ удѣльный вѣсъ и узнаютъ такимъ образомъ по таблицамъ, приведеннымъ въ приложеніи, приблизительное содержаніе кислоты. Отвѣшенную порцію кислоты разбавляютъ водой такъ, чтобы получилась крѣпость, приблизительно равная крѣпости, находящейся въ нашемъ распоряженіи ѣдкой щелочи и титруютъ полученный растворъ слѣдующимъ образомъ:

1. Отмѣренную пробу (20—25 к. см.) разбавленной кислоты вливаютъ въ стаканъ, прибавляютъ метилоранжъ и приливаютъ изъ бюретки титрованную ѣдкую щелочь до появленія желтаго окрашиванія.

2. Исслѣдуемую разбавленную кислоту вливаютъ въ бюретку и титруютъ ею отмѣренный объемъ раствора ѣдкаго натра.

3. Къ отмѣренной пробѣ разбавленной кислоты <sup>1)</sup> прибавляютъ фенолфталеинъ и титруютъ  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ ѣдкаго барія или ѣдкимъ натромъ, не содержащимъ угольной кислоты.

*Примѣръ.* Въ распоряженіи имѣется  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой натръ.

Исслѣдуемая соляная кислота имѣла при 15° С удѣльный вѣсъ = 1.122, что отвѣчаетъ приблизительно 24% HCl.

Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра отвѣчаютъ  $\frac{\text{HCl}}{2} = \frac{36.458}{2} = 18.229$  гр. HCl и 100 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра отвѣчаютъ 1.8229 гр. HCl, то мы должны были бы отвѣсить

$$100 : 24 = x : 1.8229$$

$$x = \frac{182.29}{24} = 7.595 \text{ гр. соляной кислоты}$$

и разбавить до 100 к. см., чтобы получить  $\frac{1}{2}$  норм. кислоту. Но такъ какъ нелегко отвѣсить точно такое количество соляной кислоты, то мы отвѣшиваемъ около 8 гр. Такъ какъ удѣльный вѣсъ = 1.122, то 8 гр. кислоты занимаютъ объемъ въ  $\frac{8}{1.122} = 7.1$  к. см.

Въ тарированный стаканчикъ для взвѣшиванія (съ притертой пробкой) отмѣриваютъ 7 к. см. кислоты и точно взвѣшиваютъ. Пусть вѣсъ будетъ = 7.9623 гр. Отвѣшенную кислоту вливаютъ черезъ воронку въ колбу, емкостью въ 100 к. см., разбавляютъ дистиллированной водой до мѣтки, тщательно перемѣшиваютъ и затѣмъ титруютъ 25 к. см. разбавленнаго раствора по одному изъ вышеприведенныхъ методовъ.

25 к. см. нашей разбавленной кислоты требуютъ 25.8 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи, слѣдовательно 100 к. см. разбавленной кислоты (= 7.9623 гр. первоначальной кислоты) потребуютъ 25.8 X

<sup>1)</sup> При употребленіи фенолфталеина въ качествѣ индикатора первоначальная кислота должна быть разбавлена водой, не содержащей угольной кислоты.

$\times 4 = 103.2$  н. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи, что отвѣчаетъ  $103.2 \times \times 0.018229 = 1.8812$  гр. HCl, и въ процентахъ:

$$7.9623 : 1.8812 = 100 : x$$

$$x = \frac{188.12}{7.9623} = 23.6\% \text{ HCl}$$

*Примѣчаніе.* Въмѣсто отвѣшиванія первоначальной кислоты, можно послѣднюю отмѣрять и изъ найденныхъ объемныхъ процентовъ вычислить вѣсовые проценты путемъ дѣленія первыхъ на удѣльный вѣсъ, опредѣленный ареометромъ. Но такъ какъ удѣльные вѣса, находимые ареометромъ, не очень точны, то лучше поступать такъ, какъ выше описано.<sup>1)</sup>

### Анализъ продажнаго, содержащаго воду хлорнаго олова.

Хлорное олово, какимъ оно употребляется для увеличенія вѣса шелковой тканц, находится въ видѣ твердой соли ( $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) или въ видѣ концентрированнаго воднаго раствора, приблизительно въ  $50^\circ \text{Вѣ}$ .

Растворъ готовится раствореніемъ металлическаго олова въ соляной кислотѣ и окисленіемъ образующагося хлористаго олова хлорноватокислымъ или азотнокислымъ калиемъ. Препаратъ не долженъ содержать никакой свободной кислоты, въ особенности азотной, ни хлористаго олова, ни желѣза.

Поэтому сначала изслѣдуютъ хлорное олово качественно на присутствіе этихъ тѣлъ:

*На хлористое олово* путемъ растворенія соли въ водѣ (или разбавленія концентрированнаго раствора) и прибавленія къ раствору хлорной ртути.

*Бѣлый осадокъ* хлористой ртути указываетъ на присутствіе хлористаго олова.

*На азотную кислоту* пробуютъ сѣрнокислой солью закиси желѣза и концентрированной сѣрной кислотой.

*На стѣрную кислоту* (происходящую отъ соляной кислоты, содержащей сѣрную кислоту) пробуютъ хлористымъ баріемъ.

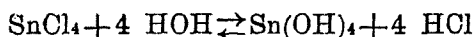
*На желѣзо*—роданистымъ калиемъ.

*Твердая соль* ( $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ), приготовляемая обработкой безводнаго четыреххлористаго олова вычисленнымъ количествомъ воды, всегда очень чиста.

Вѣсовое опредѣленіе хлора и олова въ этихъ препаратахъ описано на стр. 223.

Здѣсь мы опишемъ объемное опредѣленіе хлора въ хлорномъ оловѣ.

При разбавленіи хлорнаго олова водой происходитъ гидролитическое расщепленіе его:



и растворъ показываетъ сильно-кислую реакцію.

<sup>1)</sup> Если удѣльный вѣсъ опредѣлять пикнометрически, соблюдая всѣ условія (см. *Kohlrausch, Leitfaden der Praktischen Physik*), то безразлично, по какому способу опредѣлять вѣсовые проценты.

Если къ разбавленному большимъ количествомъ воды раствору прибавить метилоранжъ и затѣмъ титрованный растворъ ѣдкаго натра до появленія *желтаго окрашиванія*, то изъ затраченнаго количества ѣдкаго натра можетъ быть вычисленъ хлоръ, если только въ хлорномъ оловѣ нѣтъ другихъ кислотъ. Послѣ титрованія кислоты ѣдкимъ натромъ растворъ содержитъ весь хлоръ, прежде связанный съ оловомъ, въ видѣ хлористаго натрія. Но если растворъ олова былъ приготовленъ какъ выше упомянуто, путемъ окисленія хлорноватокислымъ или азотнокислымъ калиемъ, то въ растворѣ находится, кромѣ измѣряемаго ѣдкимъ натромъ хлора, еще хлоръ употребленнаго хлорноватокислаго или азотнокислаго калия<sup>1)</sup> въ видѣ хлористаго калия. Для опредѣленія этого хлора прибавляютъ къ раствору, послѣ того какъ кислота уже оттитрована ѣдкимъ натромъ, нѣсколько капель раствора хромоокислаго калия въ качествѣ индикатора и оттитровываютъ общее содержаніе хлора  $\frac{1}{2}$  норм. растворомъ серебра. См. „Опредѣленіе серебра по *Volhard'у*“.

Если такимъ путемъ находятъ значительно больше хлора, чѣмъ при помощи титрованія ѣдкимъ натромъ, то разность принимается въ расчетъ въ видѣ хлористаго калия. Напротивъ, если находятъ хлора меньше, то этимъ доказывается присутствіе другихъ свободныхъ кислотъ, какъ азотная или сѣрная кислоты.

Чтобы дать представленіе о точности подобнаго рода анализа, я приведу слѣдующія числовыя данныя:

Проба твердаго хлорнаго олова была сначала анализирована вѣсовымъ путемъ.

Она содержала: хлора = 42.02%  
и олова = 34.73%.

Затѣмъ двѣ пробы были оттитрованы, какъ выше указано, ѣдкимъ натромъ, а потомъ растворомъ серебра:

A. 0.8533 гр. оловянной соли потребовали: 20.06 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра и 20.34 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора серебра.

Такъ какъ 1 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора соотвѣтствуетъ 0.017725 гр. хлора, то

20.06 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра:  $20.06 \times 0.017725 = 0.35556$  гр. хлора, что отвѣчаетъ: 41.67% Cl

20.34 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора серебра соотвѣтствуютъ  $20.34 \times 0.017725 = 0.36053$  гр. хлора, что отвѣчаетъ: 42.25% Cl

B. 0.8383 гр. оловянной соли потребовали: 19.79 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра и 19.92 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора серебра

19.79 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра соотвѣтствуютъ:  $19.79 \times 0.017725 = 0.35078$  гр. хлора, что отвѣчаетъ: 41.84% Cl

19.92 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора серебра соотвѣтствуютъ  $19.92 \times 0.017725 = 0.35308$  гр. хлора, что отвѣчаетъ 42.12% Cl

Анализируемая оловянная соль была почти свободна отъ хлористаго калия, какъ это видно по почти совпадающимъ резуль-

<sup>1)</sup> Азотнокислый калий вступаетъ въ обмѣнное разложеніе съ имѣющимся избыткомъ соляной кислоты, превращаясь въ хлористый калий, а избытокъ кислоты вытѣсняютъ затѣмъ, по возможности, путемъ выпариванія раствора.



татамъ титрованія ѣдкимъ натромъ и растворомъ серебра. Въ отсутствіи свободной соляной кислоты олово можетъ быть весьма точно вычислено на основаніи количества хлора, опредѣленнаго путемъ титрованія ѣдкимъ натромъ.

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Cl} \quad \text{Sn} \\ 141.80 : 119.0 = 41.75^1) : x \end{array}$$

$x = 35.03\%$  олова, вмѣсто  $34.73\%$ , найденныхъ вѣсовымъ путемъ.

*Примѣчаніе.* Вычисленіе олова по хлору, найденному путемъ титрованія ѣдкимъ натромъ, только тогда надежно, когда соль не содержитъ свободной соляной кислоты, и такъ какъ этого никогда нельзя знать заранее, то это опредѣленіе служитъ лишь провѣркой вѣсового опредѣленія.

## 2. Опредѣленіе содержанія кислоты въ дымящихъ кислотахъ.

Очень концентрированныя кислоты должны быть постоянно ствѣшиваемы, потому что, въ противномъ случаѣ, возможны потери вслѣдствіе улетучиванія. Ствѣшивание лучше всего производить въ шариково-крановой пипеткѣ Lunge-Rey'я. (Рис. 79).

Сначала снимаютъ съ пипетки пришлифованную внизу трубку и вливаютъ въ послѣднюю около  $\frac{1}{2}$  к. см. воды, послѣ чего ее взвѣшиваютъ отдѣльно, но одновременно вмѣстѣ съ сухой пипеткой. Закрывъ нижній кранъ, открываютъ верхній кранъ; высасывая воздухъ черезъ удлиненную трубку верхняго крана и закрывъ послѣдній, достигаютъ разрѣженнаго пространства въ шарикѣ. Теперь погружаютъ сухой конецъ пипетки въ дымящую кислоту (очень концентрированная дымящая сѣрная кислота, Oleum, тверда и, для превращенія ея въ жидкость, ее необходимо предварительно слегка нагрѣть) и открываютъ *нижній* кранъ. Кислота при этомъ подымается въ пипетку. Какъ только расширенная часть трубки, находящаяся подъ нижнимъ краномъ, выполнится на  $\frac{1}{2} - \frac{3}{4}$ , кранъ закрываютъ. Жидкость не должна достигать самого крана.

Тщательно вытеревъ фильтровальной бумагой конецъ пипетки, надѣваютъ на нее пришлифованную предохранительную трубку и взвѣшиваютъ. Количество ствѣшенной кислоты должно составлять 0.5—1 гр. Конецъ пипетки послѣ этого погружаютъ въ стаканъ, въ которомъ находится около 100 к. см. дистиллированной воды, и открываютъ сначала верхній, затѣмъ нижній кранъ, причемъ кислота безъ потери стекаетъ въ воду. Остатокъ кислоты пзъ пипетки удаляютъ, пропуская черезъ верхнюю трубку струю воды. Содержимое предохранительной трубки также смываютъ въ стаканъ.

<sup>1)</sup> 41.75 есть среднее изъ двухъ опредѣленій, найденныхъ при титрованіи ѣдкимъ натромъ.

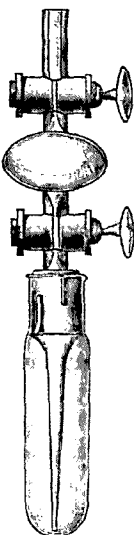


Рис. 79.

Если изслѣдуемая кислота—соляная или сѣрная, то къ раствору тотчасъ прибавляютъ метилоранжъ и оттитровываютъ его  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкимъ натромъ. При азотной же кислотѣ сначала прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра, затѣмъ лишь прибавляютъ метилоранжъ и избытокъ щелочи опредѣляютъ обратнымъ титрованіемъ  $\frac{1}{2}$  норм. соляной кислотой.<sup>1)</sup> При неимѣніи такой шариково-крановой пипетки, можно поступать слѣдующимъ образомъ. Выдуваютъ очень тонкостѣнный шарикъ, емкостью около 1 к. см., который постепенно переходитъ въ два капилляра. Взвѣсивъ шарикъ, соединяютъ верхній капилляръ съ небольшою, съ обѣихъ сторонъ открытой и снабженной каучуками шариковой трубкой. Обѣ каучуковыя трубки закрыты зажимными кранами. Наполненіе шарика производится точно такъ, какъ и шариково-крановой пипетки.

Закрываютъ нижній и открываютъ верхній зажимные краны и путемъ высасыванія черезъ верхнюю каучуковую трубку разрѣжаютъ воздухъ въ шарикъ, закрывая кранъ во время высасыванія. Для наполненія взвѣшенной шариковой трубки погружаютъ ея нижній конецъ въ кислоту и открываютъ нижній кранъ. Наполнивъ шарикъ приблизительно до  $\frac{1}{3}$  его емкости, закрываютъ кранъ и запаиваютъ верхній, а также и нижній капилляръ, предварительно осушивъ его фильтровальной бумагой и затѣмъ взвѣшиваютъ, послѣ чего его опускаютъ въ бутылку съ хорошо притертой пробкой, въ которой находится около 100 к. см. воды, закрываютъ бутылку и сильнымъ взбалтываніемъ разбиваютъ шарикъ. Такимъ путемъ можно растворить въ водѣ безъ потери наиболѣе концентрированную дымящую сѣрную кислоту (Oleum), что при помощи шариково-крановой пипетки невозможно, если только кислота содержитъ 70 и болѣе процентовъ  $SO_2$ . Если дымящая сѣрная кислота не очень концентрирована, то опоражниваніе шарика можетъ быть произведено точно такъ, какъ и опоражниваніе шариково-крановой пипетки.

При анализѣ твердаго сѣрнаго ангидрида нѣсколько кусковъ послѣдняго кладутъ по *Stroof's* въ сухой стаканчикъ для взвѣшиванія, куда приливаютъ столько концентрированной сѣрной кислоты съ точно установленнымъ содержаніемъ  $SO_2$ , сколько необходимо для полученія приблизительно 70%-ной дымящей сѣрной кислоты. Чтобы ускорить раствореніе, нагреваютъ, неплотно закрывая стаканчикъ пробкой, до 30—40°. Полученную такимъ образомъ дымящую сѣрную кислоту анализируютъ, какъ выше указано.

### Вычисленіе количества $SO_2$ въ дымящей сѣрной кислотѣ (Oleum'ѣ)

Вышеописанное титрованіе даетъ лишь общее количество  $SO_2$ , т. е.  $SO_2$  сѣрной кислоты и свободный  $SO_2$  + всегда присутствующій  $SO_2$ . Поэтому опредѣляютъ въ отдѣльной пробѣ  $SO_2$  путемъ титрованія  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ іода (Иодометрія), вычитаютъ изъ израсходованной при титрованіи общаго количества

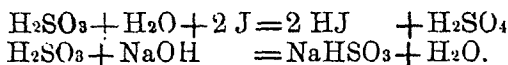
<sup>1)</sup> Такимъ путемъ устраняется вредное дѣйствіе почти всегда присутствующей азотистой кислоты. (См. стр. 400).

кислоты  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи такое количество послѣдней, которое эквивалентно истраченному количеству іода, и вычисляютъ изъ разности количество  $\text{SO}_3$  (т. е. количество  $\text{SO}_3$  сѣрной кислоты и свободный  $\text{SO}_3$ ).

Какое же количество  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи эквивалентно израсходованному количеству іода?

Такъ какъ 5 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора = 1 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. раствора,  
то 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  „ „ =  $\frac{1}{5}$  к. см.  $\frac{1}{2}$  „ „

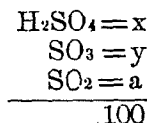
Еслибы при титрованіи общаго содержанія кислоты было употреблено T к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи, а для опредѣленія  $\text{SO}_2$  — t к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. раствора іода, то на основаніи вышеприведеннаго, нужно было бы изъ T к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи вычесть  $\frac{t}{5}$  к. см., чтобы получить количество  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи, необходимое для нейтрализаціи всего  $\text{SO}_3$ . Но это не вѣрно, если принять во вниманіе слѣдующее соображеніе. Уравненія реакціи разложенія сѣрнистой кислоты и іода, съ одной стороны и ѣдкаго натра (въ присутствіи метилоранжа), съ другой, суть слѣдующія.



Итакъ, 2 гр.-атома іода соотвѣтствуютъ такому же количеству  $\text{SO}_2$ , какому 1 гр.-молекула  $\text{NaOH}$ , или 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. іода и  $\frac{1}{2}$  к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. ѣдкой щелочи (=  $\frac{1}{10}$  к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкой щелочи) соотвѣтствуютъ одному и тому же количеству  $\text{SO}_2$ . Поэтому израсходованная для нейтрализаціи всего количества  $\text{SO}_3$  ѣдкая щелочь равна не  $T - \frac{t}{5}$ , но  $T - \frac{t}{10}$ .

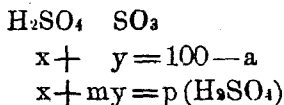
Вычисленіе  $\text{SO}_3$  производится путемъ непрямого анализа.

Предположимъ, что  $\text{Oleum}$  состоитъ изъ



то  $100 - a = x + y$ .

Для вычисленія x и y намъ необходимо другое уравненіе, которое получится на основаніи результата титрованія всей сѣрной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Если мы найденное количество сѣрной кислоты обозначимъ черезъ p, то



откуда

$$y = \frac{p + a - 100}{m - 1} = \% \text{SO}_3$$

$$\text{и } x = 100 - (a + y) = \% \text{H}_2\text{SO}_4$$

Во второмъ уравненіи  $m = \frac{H_2SO_4}{SO_3} = \frac{98.076}{80.06} = 1.2250$   
и  $m - 1 = 0.2250$ .

Примѣръ: <sup>1)</sup>

3.5562 гр. Oleum'a были разбавлены водой до 500 к. см. и 100 к. см. раствора = 0.71124 гр. Oleum'a было взято для анализа.

1. 100 к. см. потребовали 5.40 к. см.  $\frac{1}{10}$  норм. іода =  $5.4 \times 0.003203 = 0.017296$  гр.  $SO_2 = 2.43\%$ ,  $SO_2 = a$ .

2. 100 к. см. потребовали при титрованіи общаго количества кислоты въ присутствіи метилоранжа

34.40 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра

вычтя отсюда  $0.54$  к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра (количество, пошедшее на нейтрализацію  $SO_2$ ).

получаютъ 33.86 к. см.  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкаго натра, израсходованныхъ на нейтрализацію всей сѣрной кислоты.

Они соответствуютъ  $33.86 \times 0.024519 = 0.83021$  гр.  $H_2SO_4$ , что отвѣчаетъ  $116.73\%$   $H_2SO_4 = p$ .

Вставивъ числовыя величины въ вышеприведенное уравненіе, мы получимъ.

$$y = \frac{119.16 - 100}{0.2250} = \frac{19.16}{0.2250} = 85.15\% SO_3$$

и  $x = 100 - (85.15 + 2.43) = 12.42\% H_2SO_4$ .

Такимъ образомъ Oleum состоитъ изъ:

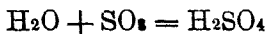
$$\begin{array}{r} H_2SO_4 = 12.42\% \\ SO_3 = 85.15 \\ SO_2 = 2.43 \\ \hline 100.00 \end{array}$$

### Приготовление Oleum'овыхъ смѣсей по M. Gerster'y.

Весьма часто бываетъ необходимо готовить изъ высокоградусной дымящей сѣрной кислоты (Oleum'a) путемъ разбавленія ея сѣрной кислотой низкоградусныя смѣси.

Предположимъ, что намъ даны: высокоградусная дымящая сѣрная кислота съ  $a\%$  свободнаго  $SO_3$ , сѣрная кислота съ  $c\%$   $H_2SO_4$  и  $100 - c\%$  воды. Необходимо приготовить дымящую сѣрную кислоту съ  $b\%$   $SO_3$  ( $b < a$ ).

100 гр. дымящей сѣрной кислоты А должны быть смѣшаны съ  $x$  гр. сѣрной кислоты, чтобы получилась дымящая сѣрная кислота В съ  $b\%$   $SO_3$ . При этомъ необходимо принять во вниманіе, что вода сѣрной кислоты ( $100 - c$ ) поглощаетъ  $SO_3$ , образуя  $100\%$ -ную сѣрную кислоту:



<sup>1)</sup> Lunge. Zeitschr. für angew. Ch. 1895, стр. 221.

<sup>2)</sup> Какъ и всѣ непрямые анализы, и этотъ даетъ не совсѣмъ точные результаты. Почти всякая дымящая сѣрная кислота содержитъ твердыя составныя части, которыя при вышеописанномъ вычисленіи не принимаются въ расчетъ. Правильнѣе было бы опредѣлять въ отдѣльной пробѣ выпариваніемъ твердый остатокъ и вычестъ его изъ  $100 - a$ .

Поэтому 100 гр. имѣющей въ нашемъ распоряженіи сѣрной кислоты поглотятъ SO<sub>3</sub>:

$$\text{H}_2\text{O} : \text{SO}_3 = (100 - c) : x$$

$$x = \frac{(100 - c) \text{ SO}_3}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(100 - c) 80.06}{19.016} = 4.44 (100 - c).$$

100 гр. с<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ной сѣрн. кисл. поглощаютъ так. образ. 4.44 (100 - c) гр. SO<sub>3</sub>

x гр. " " " " " " 0.0444 (100 - c).x гр. SO<sub>3</sub>

Но

$$(100 + x) : [a - 0.0444 (100 - c) \cdot x] = 100 : b$$

$$x = \frac{100 (a - b)}{444 + b - 4.44 \cdot c} \text{ гр. H}_2\text{SO}_4.$$

*Примѣръ:*

Дымящая сѣрная кислота А имѣетъ 25.5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> SO<sub>3</sub> = a

Сѣрная кислота содержитъ 98.2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = c.

Желательно получить дымящую сѣрную кислоту съ 19.0<sup>o</sup>/<sub>o</sub> SO<sub>3</sub>.

Вставивъ эти числовыя величины въ вышеприведенное уравненіе, мы получимъ

$$x = \frac{100 (25.5 - 19.0)}{444 + 19.0 - 4.44 \cdot 98.2} = \frac{650}{27} = 24.07 \text{ гр. H}_2\text{SO}_4.$$

Такимъ образомъ, мы должны прибавить 24.07 гр. 98.2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ной сѣрной кислоты къ 100 гр. 25.5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ной дымящей сѣрной кислоты, чтобы получить таковую съ 19.0<sup>o</sup>/<sub>o</sub> SO<sub>3</sub>.

### Титрованіе солей гидроксилamina. \*

Солянокислый гидроксилaminъ нейтраленъ по отношенію къ метилоранжу, и кислотенъ по отношенію къ фенолфталеину. Поэтому, если къ водному раствору солянокислаго гидроксилamina прибавить фенолфталеинъ и растворъ титровать <sup>1</sup>/<sub>10</sub> норм. ѣдкой щелочью, то красное окрашиваніе появится по нейтрализаціи всей кислоты. Опрежденіе свободной соляной кислоты въ растворѣ солянокислаго гидроксилamina невозможно въ присутствіи фенолфталеина, напротивъ, легко удастся, когда примѣняютъ метилоранжъ. *Romijn* (*Zeit-schr. f. anal. Ch.* 36 [1897] стр. 19) употребляетъ для титрованія кислоты <sup>1</sup>/<sub>10</sub> норм. растворъ буры.

### Фтористоводородная кислота.

1000 к. см. норм. ѣдкой щелочи = HF = 20.008 гр. HF.

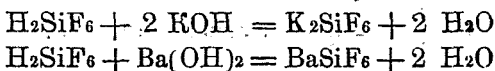
Фтористоводородная кислота не можетъ быть оттитрована ѣдкими щелочами въ присутствіи лакмуса или метилоранжа, напротивъ, легко въ присутствіи фенолфталеина. Кислоту отмѣриваютъ въ платиновую чашку пипеткой, изнутри покрытой слоемъ пчелинаго воска, прибавляютъ къ ней избытокъ несодержащаго

угольной кислоты ёдкаго натра, нёсколько капель раствора фенолфталеина и оттитровываютъ въ горячемъ растворё избытокъ ёдкой щелочи титрованной кислотой. (Срав. *Winteler*, *Zeitschr. f. angew. Ch.* 1902, стр. 33).

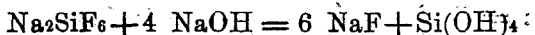
### Кремнефтористоводородная кислота.

$$1000 \text{ к. см. норм. KOH или Ba(OH)}_2 = \frac{\text{H}_2\text{SiF}_6}{2} = \\ = \frac{144 \cdot 416}{2} = 72 \cdot 208 \text{ гр. H}_2\text{SiF}_6.$$

Кремнефтористоводородная кислота можетъ быть оттитрована на холоду только ёдкимъ кали или баритовой водой въ присутствіи алкоголя<sup>1)</sup> при индикаторё фенолфталеинё или лакmoidё. При этомъ образуется нерастворимая калиевая или бариевая соль кремнефтористоводородной кислоты, которая выдёляется изъ алкогольнаго раствора:



Титрованіе ёдкимъ натромъ даетъ совершенно непригодные результаты, такъ какъ растворимый кремнефтористый натрій, согласно уравненію:



разлагается ёдкимъ натромъ далёе, но разлагается только постепенно, такъ что трудно установить конёчный моментъ реакціи.

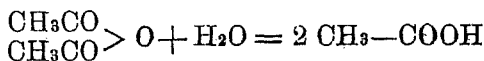
### Опредёленіе органическихъ кислотъ.

При титрованіи органическихъ кислотъ въ качествё индикатора должно употреблять не метилоранжъ, но фенолфталеинё или лакмусъ. Въ присутствіи угольной кислоты растворы должны титроваться горячими (см: стр. 410). Лучше всего органическія кислоты разбавлять водой, не содержащей угольной кислоты и, прибавивъ фенолфталеинё, титровать на холоду  $\frac{1}{2}$  норм. баритовой водой.

*Задача. Необходимо опредёлить количество уксусной кислоты въ уксусномъ ангидридё.* Уксусная кислота является единственной примёсью въ перегнанномъ уксусномъ ангидридё. Такимъ образомъ, задача сводится къ опредёленію въ смёси уксуснаго ангидрида и уксусной кислоты обёихъ этихъ составныхъ частей, каковая задача можетъ быть разрёшена только путемъ непрямого анализа. Въ небольшой стеклянной трубочкё отёвшиваютъ пробу смёси и опускаютъ ее вмёстё съ трубочкой въ колбу съ отмёреннымъ количествомъ титрованной баритовой воды; колбу снаб-

<sup>1)</sup> Титруемый растворъ разбавляютъ равнымъ объемомъ абсолютнаго алкоголя.

жаютъ небольшимъ холодильникомъ, въ который сверху вставлена натронно-известковая трубка, и слегка нагреваютъ до полного растворенія масла; при этомъ происходитъ превращеніе въ уксусную кислоту:



и послѣдняя нейтрализуется ѣдкимъ баритомъ. По окончаніи реакціи прибавляютъ каплю фенолфталеина и приливаютъ титрованную кислоту до обезцвѣчиванія раствора. На основаніи затраченнаго количества кислоты вычисляютъ избытокъ гидрата окиси барія; вычтя послѣдній изъ первоначально употребленнаго количества гидрата окиси барія, получаютъ количество его, необходимое для нейтрализаціи какъ уже имѣющей, такъ и образовавшейся изъ ангидрида уксусной кислоты. Изъ полученныхъ данныхъ могутъ быть составлены слѣдующія два уравненія:

$$\begin{array}{r} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ x \quad + \quad y = p \\ mx \quad + \quad y = q \text{ (уксусная кислота),} \end{array}$$

откуда

$$x = \frac{1}{m-1} (q - p)$$

$$\text{Здѣсь } m = \frac{2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{120.064}{102.048} = 1.17655 \text{ и } \frac{1}{m-1} = 5.6641.$$

*Примѣръ.* Совершенно прозрачный препаратъ одной известной фирмы далъ слѣдующіе результаты. Для анализа было взято 0.9665 гр. вещества.

200 к. см раствора барита потребовали	187.79 к. см. $\frac{1}{10}$ н. HCl
200 к. см. " " + 0.9665 гр. вещества	6.03 к. см. $\frac{1}{10}$ н. HCl
0.9665 гр. вещества потребовали	181.76 к. см. $\frac{1}{10}$ н. HCl

или эквивалентное этому количеству  $\frac{1}{10}$  н. раствора Ba(OH)<sub>2</sub> для нейтрализаціи уксусной кислоты. Но этотъ объемъ раствора ѣдкаго барита соответствовать:

$$181.76 \times 0.0060032 = 1.0911 \text{ гр. уксусной кислоты} = q.$$

Вставивъ числовыя величины для p и q въ вышеприведенное уравненіе, мы получимъ:

$$x = 5.6641 (1.0911 - 0.9665) = 0.7057 \text{ гр. ангидрида, а въ процентахъ:}$$

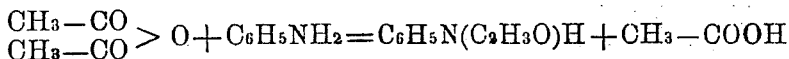
$$\begin{array}{l} 0.9665 : 0.7057 = 100 : x \\ x = 73.02\% \text{ уксуснаго ангидрида.} \end{array}$$

Такимъ образомъ препаратъ состоялъ изъ:

$$\begin{array}{l} \text{уксуснаго ангидрида} = 73.02\% \\ \text{уксусной кислоты} = 26.98\% \\ \hline 100.0\% \end{array}$$

*Примѣчаніе.* Укусный ангидридъ количественно омыливается также водой при обыкновенной температурѣ. Отвѣщенное вещество взбалтываютъ въ колбѣ съ водой до тѣхъ поръ, пока капли ангидрида уже не будутъ замѣтны, и титруютъ затѣмъ образовавшуюся укусную кислоту баритовой водой въ присутствіи фенолфталеина. Такимъ путемъ получаютъ такіе же результаты, какъ и по вышеописанному способу, однако лишь въ томъ случаѣ, когда употребленная для омыленія вода не содержитъ угольной кислоты. Поэтому всегда надежнѣе производить омыленіе баритовой водой.

На многихъ заводахъ пользуются для анализа укуснаго ангидрида методомъ *Меншуткина* и *Васильева*, основанномъ на томъ, что укусный ангидридъ, при дѣйствіи на него свѣже перегнанымъ анилиномъ, даетъ ацетанилидъ по слѣдующему уравненію:



между тѣмъ какъ укусная кислота не образуетъ ацетанилида. Въ сухомъ стаканчикѣ для взвѣшиванія обрабатываютъ поэтому 2—3 гр. продажнаго укуснаго ангидрида 4—6 к. см. свѣже перегнаннаго анилина, закрываютъ и сильно взбалтываютъ. Ангидридъ тотчасъ соединяется съ анилиномъ при значительномъ выдѣленіи тепла. Послѣ охлажденія смываютъ отвердѣвшій продуктъ абсолютнымъ алкоголемъ въ стаканъ, прибавляютъ фенолталейнъ и оттитровываютъ образовавшуюся и уже имѣющуюся укусную кислоту  $\frac{1}{2}$  н. ѣдкимъ натромъ.

Въ такомъ случаѣ мы имѣли бы:

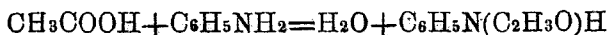
$$\begin{array}{rcccl} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 & & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & & \\ \text{x} & + & \text{y} & = & \text{p} \\ \text{mx} & + & \text{y} & = & \text{q} \quad (\text{укусная кислота}) \end{array}$$

откуда

$$x = \frac{\text{p} - \text{q}}{1 - \text{m}} = 2.4288 (\text{p} - \text{q})$$

$$\text{Въ этомъ уравненіи } \text{m} = \frac{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{60.032}{102.048} = 0.58827.$$

По этому методу получаютъ согласующіеся результаты, но числа слишкомъ большія; даже на 14 и 16%, больше, чѣмъ слѣдуетъ ожидать. Причина этого слѣдующая. Хотя безводная укусная кислота на холоду совершенно не реагируетъ съ анилиномъ, но она очень легко вступаетъ съ нимъ въ реакцію при нагрѣваніи. При дѣйствіи же смѣси укуснаго ангидрида съ безводной укусной кислотой на анилинъ, происходитъ настолько сильное нагрѣваніе, что и укусная кислота частью образуетъ ацетанилидъ:



отчего, понятно, при титрованіи получается слишкомъ мало укусной кислоты, и вслѣдствіе этого слишкомъ большія величины для ангидрида. Такъ, *Dürsteler* и *Grossmann* нашли въ одномъ и

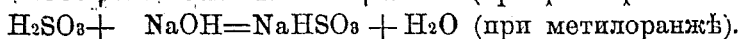
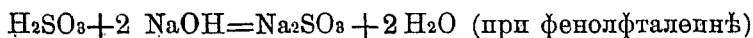


томъ же препаратѣ по методу омыленія 85·08% и по анилиновому методу 99·73% ангидрида, т. е. на 14·65% больше!

Я долженъ предостеречь отъ примѣненія этого метода.

### Опредѣленіе сѣрнистой кислоты.

При опредѣленіи только сѣрнистой кислоты пользуются всегда іодометрическимъ методомъ (по *Vollhard'y*); но часто бываетъ необходимо опредѣленіе это производить ацидиметрическимъ путемъ (ср. анализъ дымящей сѣрной кислоты, стр. 429). Смотря по тому, примѣняется ли при титрованіи метилоранжъ или фенолфталеинъ, расходуемая количества ѣдкой щелочи бываютъ совершенно различны:

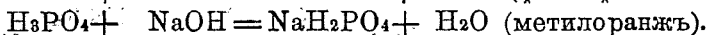
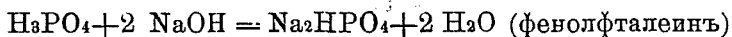


$\text{NaHSO}_3$  относится къ фенолфталеину, какъ кислая, а къ метилоранжу, какъ нейтральная соль. Поэтому при фенолфталеинѣ необходимо въ два раза больше ѣдкаго натра для нейтрализаціи одного и того же количества сѣрнистой кислоты, чѣмъ при метилоранжѣ. Наиболѣе точно титрованіе въ присутствіи метилоранжа, потому что всегда имѣющаяся угольная кислота на этотъ индикаторъ почти не дѣйствуетъ, между тѣмъ какъ дѣйствіе ея на фенолфталеинъ весьма значительно.

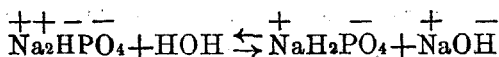
### Опредѣленіе ортофосфорной кислоты.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  относится къ фенолфталеину, какъ кислая, а къ метилоранжу, какъ нейтральная соль, между тѣмъ какъ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  относится нейтрально къ фенолфталеину и показываетъ основной характеръ въ присутствіи метилоранжа.

Такимъ образомъ при титрованіи свободной фосфорной кислоты ѣдкимъ натромъ получаютъ слѣдующія реакціи:



Первая реакція не очень рѣзка, потому что даже очень чистый  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  показываетъ въ присутствіи фенолфталеина очень слабую щелочную реакцію; фосфорнокислая двунаتریевая соль диссоциируетъ гидролитически въ незначительной степени:



Наиболѣе рѣзко производится титрованіе на холоду въ концентрированномъ растворѣ, содержащемъ хлористый натрій.

### Опредѣленіе борной кислоты.

Свободная борная кислота не дѣйствуетъ на метилоранжъ, поэтому борнокислая соль щелочныхъ металловъ могутъ быть легко оттитрованы въ присутствіи этого индикатора соляной или

азотной кислотой, меньше хорошо серной кислотой, потому что при последней не замѣчается рѣзкаго перехода одной окраски въ другую. Въ присутствіи фенолфталеина происходитъ постепенное поблѣднѣніе краснаго раствора, такъ что конечный моментъ реакціи неясно замѣчается. Если прибавить къ водному раствору борной кислоты фенолфталеина и медленно приливать къ нему ѣдкій натръ, то черезъ нѣкоторое время появляется весьма слабое красное окрашиваніе, интенсивность котораго увеличивается при дальнѣйшемъ прибавленіи ѣдкой щелочи. Первый розовый оттѣнокъ выступаетъ до превращенія всей борной кислоты въ метаборнокислый натрій, потому что именно эта соль весьма замѣтно гидролитически диссоциируетъ. Свободная борная кислота не можетъ быть непосредственно оттитрована. Но если прибавить къ раствору, по *Jørgensen'у*,<sup>1)</sup> достаточное количество глицерина,<sup>2)</sup> то гидролизъ не происходитъ (вѣроятно, образуется комплексная кислота, глицеринборная кислота:  $(C_3H_5O_2OH) B(OH)_3$ ), и отъ прибавленія ѣдкаго натра тотчасъ происходитъ рѣзкій переходъ безцвѣтнаго раствора въ красный, какъ только на 1 мол.  $B(OH)_3$  въ растворѣ будетъ 1 мол.  $NaOH$ . При слишкомъ маломъ количествѣ глицерина въ растворѣ переходъ этотъ наступаетъ ранѣе, въ чемъ легко убѣдиться, прибавивъ еще болѣе глицерина. Если красное окрашиваніе исчезаетъ, то прибавляютъ еще ѣдкаго натра до его появленія. Конечный пунктъ реакціи достигнуть, когда отъ дальнѣйшаго прибавленія глицерина красное окрашиваніе уже болѣе не исчезаетъ. Такъ какъ продажный глицеринъ часто показываетъ кислую реакцію, то передъ употребленіемъ онъ долженъ быть точно нейтрализованъ ѣдкимъ натромъ. Главное условіе для полученія правильныхъ результатовъ—это полное отсутствіе угольной кислоты.

*Примѣненіе этого метода:*

*Опредѣленіе содержанія борной кислоты въ несодержащей угольной кислоты борнокислой щелочи.*<sup>3)</sup>\*

Растворяютъ около 30 гр. борнокислой соли въ несодержащей угольной кислоты водѣ, разбавляютъ до 1 литра и опредѣляютъ въ аликвотной части общее количество щелочи путемъ титрованія  $\frac{1}{2}$  норм. соляной кислотой, беря индикаторомъ метилоранжъ. Затѣмъ новую пробу раствора борнокислой соли нейтрализуютъ точно установленнымъ при предыдущемъ опытѣ количествомъ  $\frac{1}{2}$  норм. соляной кислоты, къ раствору, содержащему теперь свободную борную кислоту, прибавляютъ 2—3 капли фенолфталеина и на каждые 1-5 гр. борнокислой соли около 50 к. см. глицерина, титруютъ  $\frac{1}{2}$  норм. ѣдкимъ натромъ до появленія краснаго окрашиванія, прибавляютъ еще 10 к. см. глицерина, причемъ, такъ какъ болѣею частью происходитъ обезцвѣчиваніе раствора, то титруютъ далѣе до появленія краснаго окрашиванія,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Nahrungsm. IX, стр. 389 и Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, стр. 5.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, стр. 549.

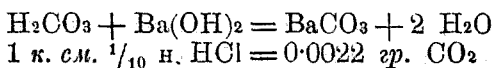
<sup>3)</sup> M. Hönig u. G. Spitz, Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, стр. 549.

снова прибавляют 10 к. см. глицерина и т. д. до тѣхъ поръ, пока новая порція глицерина уже не будетъ вызывать обезцвѣчиванія раствора. Если борнокислая соль одновременно содержитъ углекислую соль, то нейтрализуютъ пробу, находящуюся въ колбѣ, какъ выше указано, соляной кислотой, кипятятъ нѣсколько минутъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ<sup>1)</sup> для вытѣсненія угольной кислоты, даютъ раствору охладиться, холодильникъ споласкиваютъ надъ колбой водой и поступаютъ затѣмъ, какъ выше указано.

### Опредѣленіе угольной кислоты.

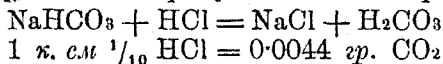
#### а) Определеніе свободной угольной кислоты.

Если изслѣдованію подлежитъ водный растворъ угольной кислоты, то количество послѣдней опредѣляютъ, прибавивъ къ раствору избытокъ титрованного гидрата окиси барія, излишекъ котораго обратно оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  норм. HCl, применяя въ качествѣ индикатора фенолфталеинъ:



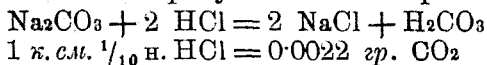
#### б) Определеніе полусвязанной угольной кислоты (угольной кислоты двууглекислыхъ солей).

Титруютъ  $\frac{1}{10}$  HCl въ присутствіи метилоранжа:



#### в) Определеніе связанной угольной кислоты (угольной кислоты среднихъ углекислыхъ солей).

Титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. HCl въ присутствіи метилоранжа:<sup>2)</sup>



#### г) Определеніе свободной угольной кислоты наряду съ полусвязанной угольной кислотой.

Одну порцію титруютъ въ присутствіи метилоранжа  $\frac{1}{10}$  н. HCl и вычисляютъ полусвязанную угольную кислоту по б.

Въ другой порціи прибавляютъ хлористый барій<sup>3)</sup> въ избыткѣ, затѣмъ избытокъ баритовой воды и оттитровываютъ,

<sup>1)</sup> Холодильникъ служитъ для удерживанія могущей быть уносимой водяными парами борной кислоты.

<sup>2)</sup> Карбонаты щелочно-земельныхъ металловъ растворяютъ въ избыткѣ нормальной кислоты и излишекъ послѣдней обратно титруютъ нормальной ѣдкой щелочью.

<sup>3)</sup> Прибавленіе хлористаго барія необходимо лишь тогда, когда титрованію подлежатъ наряду со свободной угольной кислотой углекислыя щелочи, въ противномъ случаѣ (безъ прибавленія хлористаго барія) образуется свободная ѣдкая щелочь:

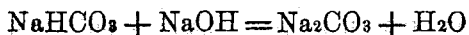


по прибавленіи фенолфталеина, избытокъ послѣдней  $\frac{1}{10}$  норм. НСІ. Вычтя изъ израсходованнаго  $\frac{1}{10}$  н. раствора ѣдкаго барита, затраченное при предыдущемъ опытѣ для опредѣленія полусвязанной угольной кислоты количество  $\frac{1}{10}$  н. кислоты, получаютъ число, которое, умноженное на 0.0022, даетъ свободную угольную кислоту.<sup>1)</sup>

е) *Опредѣленіе полусвязанной наряду со связанной угольной кислотой по Cl. Winkler'у.*

Въ одной пробѣ опредѣляютъ титрованіемъ  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислотой въ присутствіи метилоранжа общую щелочность. Допустимъ, что для этого потребовалось  $T$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. НСІ.

Во второй порціи опредѣляютъ полусвязанную угольную кислоту, для чего прибавляютъ къ отмѣренному объему раствора избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. NaOH, затѣмъ избытокъ нейтральнаго раствора хлористаго барія и, прибавивъ фенолфталеинъ, оттитровываютъ излишекъ ѣдкаго натра  $\frac{1}{10}$  н. НСІ. Предположимъ, что всего было употреблено  $T_1$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. NaOH и  $t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. НСІ для обратнаго титрованія избытка ѣдкой щелочи. Слѣдовательно для превращенія бикарбоната въ карбонатъ было израсходовано  $(T_1 - t)$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. NaOH:



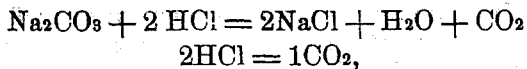
Поэтому  $1 \text{ NaOH} = 1 \text{ CO}_2$  или

$$1 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. NaOH} = 0.0044 \text{ гр. CO}_2$$

и слѣдовательно  $(T_1 - t) \cdot 0.0044 = \text{полусвязанной угольной кислоты}$ .

Для разложенія же средней углекислой соли потребовалось

$T - (T_1 - t) = (T + t - T_1)$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. НСІ и, такъ какъ по уравненію



то  $1 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. HCl} = 0.0022 \text{ гр. CO}_2$

Отсюда количество *связанной угольной кислоты*

$$= (T + t - T_1) \times 0.0022 \text{ гр.}$$

*Примѣчаніе.* Было предложено опредѣлять въ питьевыхъ и минеральныхъ водахъ свободную и полусвязанную угольную кислоту объемнымъ путемъ. При анализѣ питьевыхъ водъ получаютъ по вышеописанному методу, дѣйствительно, пригодные результаты, но не при анализѣ минеральныхъ водъ, потому что при опредѣленіи общей щелочности (съ  $\frac{1}{10}$  НСІ въ присутствіи метилоранжа) титруются не только бикарбонаты, но также почти всегда присутствующіе *силикаты и борнокислыя соли*, отчего иногда получаютъ весьма грубыя ошибки. Источникъ Lucius'a

<sup>1)</sup> Этотъ методъ непримѣнимъ въ присутствіи магніевыхъ солей.

въ Тарасиѣ<sup>1)</sup> содержитъ въ дѣйствительности 4.63 гр. полусвязанной угольной кислоты въ 1 килограммѣ, между тѣмъ какъ титрование дало 5.24 гр., слѣдовательно разница въ 0.61% гр. CO<sub>2</sub>!

### Опредѣленіе двуокиси углерода въ воздухѣ по Pettenkofer'у.

*Принципъ метода.* Отмѣренный объемъ воздуха обрабатываютъ избыткомъ титрованной баритовой воды; послѣдняя поглощаетъ количественно двуокись углерода, образуя нерастворимый углекислый барій. Послѣ этого прибавляютъ нѣсколько капель фенолфталеина, приливаютъ титрованную соляную кислоту до обезцвѣчивания раствора и этимъ опредѣляютъ избытокъ баритовой воды. Изъ остатка послѣдней вычисляютъ количество двуокиси углерода.

*Для производства опредѣленія необходимы:*

1. Приблизительно 5-литровая бутылка, калиброванная путемъ взвѣшиванія съ водой при 17.5°C.
2. Титрованная баритовая вода и такая же соляная кислота, причѣмъ послѣдняя готовится такъ, чтобы 1 к. см. ея = 0.25 к. см. CO<sub>2</sub> при 0° и 760 мм. барометрическаго давленія. Такую кислоту легко получаютъ путемъ разбавленія 224.7 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. HCl до 1 литра. Баритовую воду готовятъ приблизительно такой же крѣпости.<sup>2)</sup>

*Производство опредѣленія.* Точно калиброванную и сухую бутылъ ставятъ въ помѣщеніи, воздухъ котораго долженъ быть изслѣдованъ, вдуваютъ въ бутылъ воздухъ мѣхами, на мундштукъ которыхъ надѣта каучуковая трубка; дѣлаютъ около 100 вдуваній и закрываютъ бутылъ каучуковымъ колпачкомъ. Одновременно отмѣчаютъ температуру помѣщенія и барометрическое давленіе.

Открывъ бутылку, вливаютъ въ нее пипеткой 100 к. см. баритовой воды, снова надѣваютъ каучуковый колпачекъ и слегка взбалтываютъ въ теченіе 15 минутъ баритовую воду, послѣ чего быстро вливаютъ мутную жидкость въ сухую колбу, пипеткой отбираютъ 25 к. см., прибавляютъ фенолфталеинъ и очень медленно титруютъ соляной кислотой, при постоянномъ помѣшиваніи, до обезцвѣчивания раствора. Предположимъ, что для этого необходимо  $n$  к. см., и, слѣдовательно, для 100 к. см.  $4 \times n$  к. см. HCl. Одновременно точно устанавливаютъ титръ баритовой воды по соляной кислотѣ: 25 к. см. баритовой воды потребовали  $N$  к. см. соляной кислоты, 100 к. см. требуютъ  $4 \times N$  к. см. соляной кислоты.

<sup>1)</sup> 100 гр. Тарасовской воды потребовали 119.07 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. HCl.

Борнокислой и кремнекислой щелочи отвѣчаютъ 13.76 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. HCl. Вычтя это количество изъ общаго количества израсходованной кислоты, получаютъ 105.3  $\frac{1}{10}$  н. HCl, отвѣчающихъ полусвязанной угольной кислотѣ =  $105.3 \times 0.0044 = 0.463$  гр. CO<sub>2</sub>/% или 4.63 гр. CO<sub>2</sub> въ 1 килограммѣ воды.

<sup>2)</sup> Тутъ нужно принять во вниманіе, что 1 к. см. CO<sub>2</sub> вѣситъ 0.001977 гр.

*Вычисление.* Пусть емкость бутылки =  $V$  к. см. при  $t^{\circ}C$  и  $B$  мм. давления. Вливъ 100 к. см. баритовой воды, мы вытѣснили изъ бутылки 100 к. см. воздуха, слѣдовательно анализу подверглись  $(V-100)$  к. см. воздуха при  $t^{\circ}$  и  $B$  мм. давления. Приведа къ 0 и 760 мм., мы получимъ:

$$V_0 = \frac{(V-100) \times B \cdot 273}{760 (273+t)}$$

На 100 к. см. баритовой воды израсходовано 4  $N$  к. см.  $HCl$ . 100 баритовой воды +  $V_0$  к. см. воздуха потребовали 4  $n$  к. см.  $HCl$ . слѣдовательно  $V_0$  к. см. воздуха потребовали 4  $(N-n)$  к. см.  $HCl$ , отвѣчающихъ 4  $(N-n) \cdot 0.25 = (N-n)$  к. см.  $CO_2$  при  $0^{\circ}$  и 760 мм. давления.

Поэтому количество  $CO_2$  въ 1 литрѣ воздуха составляетъ:

$$V_0 : (N-n) = 1000 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot (N-n)}{V_0} = CO_2\%$$

### Надсѣрная кислота.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. ѣдкаго кали} = \frac{K_2S_2O_8}{20} = \frac{270.42}{20} = 13.521 \text{ гр. } K_2S_2O_8.$$

Если продолжительное время кипятить водный растворъ надсѣрнокислаго калия, натрія или барія, то соль распадается согласно уравненію:

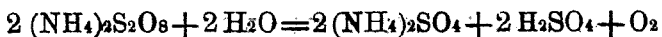


на нейтральный сульфатъ и свободную сѣрную кислоту, кислородъ же улетучивается. Образовавшаяся сѣрная кислота можетъ быть оттитрована  $\frac{1}{10}$  н.  $KOH$ .

*Производство опредѣленія.* Около 0.25 гр. надсѣрнокислой соли растворяютъ въ Эрленмейеровской колбѣ изъ іенскаго стекла, приблизительно въ 200 к. см. воды, нагреваютъ растворъ до кипѣнія и продолжаютъ кипятить 20 минутъ, послѣ чего охлаждають, прибавляютъ метилоранжъ и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н.  $KOH$  до появленія желтаго окрашиванія, или прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н.  $KOH$  и оттитровываютъ излишекъ послѣдняго  $\frac{1}{10}$  н.  $HCl$ .

Результаты вполне согласуются съ таковыми же, получающимися по методу окисленія надсѣрной кислотой сѣрнокислой соли закиси желѣза (см. ниже главу: „Опредѣленіе надсѣрнокислыхъ солей“), при томъ условіи, чтобы соль не была загрязнена кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ.

*Примѣчаніе.* Содержаніе надсѣрной кислоты въ надсѣрнокисломъ аммоніи не можетъ быть опредѣлено по этому методу, потому что при кипяченіи воднаго раствора этой соли имѣютъ мѣсто двѣ реакціи. Главное разложеніе протекаетъ совершенно нормально согласно уравненію:



Кислородъ, выдѣляющійся частью въ видѣ озона, окисляетъ часть азота въ азотную кислоту, такъ что, кромѣ сѣрной кислоты, образуются еще большія или меньшія количества азотной кислоты:

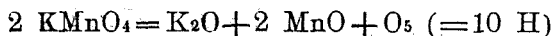


## В. Методы окисленія и возстановленія.

Всѣ относящіяся сюда методы основаны на окисленіи или возстановленіи анализируемаго тѣла титрованнымъ веществомъ. Мѣрой для этихъ явленій сужить количество отдаваемаго или принимаемаго кислорода, и, удобства ради, мы приготовляемъ наши нормальные растворы такой крѣпости, чтобы 1000 к. см. ихъ отвѣчали  $\frac{0}{2} = 8$  гр. кислорода = 1 гр. атому Н.

### Методы окисленія перманганатомъ.

Эти методы основаны на томъ, что 2 гр.-молекулы марганцовокислаго калия отдаютъ въ кислотъ растворъ 5 гр.-атомовъ кислорода = 10 гр.-атомамъ Н:



Необходимъ всегда избытокъ кислоты (сѣрной), чтобы образующіеся окислы превращались въ сѣрнокислыя соли.

Необходимое количество марганцовокислаго калия для приготовления нормальнаго раствора  $\text{KMnO}_4$  равно, на основаніи вышеприведеннаго уравненія,  $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.15}{5} = 31.63$  гр.

Для большинства анализовъ по методу окисленія употребляютъ  $\frac{1}{10}$ , въ болѣе же рѣдкихъ случаяхъ  $\frac{1}{2}$  нормальные растворы.

Приготовленіе  $\frac{1}{10}$  н. раствора перманганата описано на стр. 70.

### Установка титра раствора перманганата.

#### 1. Щавелевокислымъ натріемъ по Sørensen'y.<sup>1)</sup>

Щавелевокислый натрій, очищаемый по способу Sørensen'a, готовится фирмой С. А. F. Kahlbaum въ Цюрихѣ въ видѣ въ высокой степени чистаго препарата; онъ содержитъ лишь слѣды влаги, удаляемые путемъ двухчасоваго нагрѣванія въ паровомъ сушильномъ шкапу, послѣ чего охлаждаютъ въ эксикаторѣ. Для обыкновенныхъ цѣлей Kahlbaum'овскій препаратъ можетъ быть употребленъ непосредственно. При установкѣ же титра раствора перманганата щавелевокислымъ натріемъ растворяютъ навѣску послѣдняго приблизительно въ 200 к. см. воды при 70°C, прибав-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1903, S. 352 и 512.

ляютъ сколо 20 к. см. двуноormalьной сѣрной кислоты и титруютъ марганцовокислымъ калиемъ до появленія краснаго окрашиванія.

Чтобы убѣдиться въ чистотѣ препарата, нагревають отвѣшенную пробу вещества въ платиновомъ накрытомъ крышкой тиглѣ въ теченіе  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  часа на очень маленькомъ пламени такъ, чтобы дно тигля едва накаливалось. При этомъ щавелевокислый натрій распадается, образуя углекислый натрій и выдѣляя углеродъ. Тигель охлаждають, прибавляютъ 2—3 к. см. дистиллированной воды и выпариваютъ на водяной банѣ до-суха. Затѣмъ тигель ставятъ наклонно на треугольникъ и очень осторожно нагревають отъ руки. Приблизительно черезъ 10 минутъ уголь вполне истѣвваетъ,<sup>1)</sup> причѣмъ сода не плавится. По охлажденіи, растворяютъ содержимое тигля въ горячей водѣ, смываютъ тщательно тигель и крышку, даютъ охладиться и оттитровываютъ, по предложенію *Lunge*,<sup>2)</sup>  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислотой, установленной по содѣ, примѣняя въ качествѣ индикатора метилоранжъ.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислоты отвѣчаютъ 6.705 гр.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

*Примѣчаніе.* Щавелевокислый натрій кристаллизуется безъ воды, не гигроскопиченъ и потому особенно хорошо пригоденъ для установки титра перманганата. По сравненію съ щавелевой кислотой онъ представляетъ то преимущество, что превращеніе его въ карбонатъ совершается легко путемъ слабого накаливанія; полученную углекислую соль оттитровываютъ соляной кислотой, установленной по содѣ, и такимъ образомъ онъ можетъ быть изслѣдованъ на чистоту, между тѣмъ какъ щавелевая кислота, при изслѣдованіи ея на чистоту, требуетъ титрованія ѣдкимъ натромъ въ присутствіи фенофталеина, что сопряжено съ большой затратой времени. *Sørensen* рекомендуетъ также примѣнять щавелевокислый натрій въ качествѣ «основного вещества» («*Ursubstanz*») для установки титра нормальныхъ кислотъ. *Lunge*, по сравненію съ примѣненіемъ соды, не находитъ въ этомъ никакого преимущества.<sup>3)</sup>

## 2. Щавелевой кислотой.

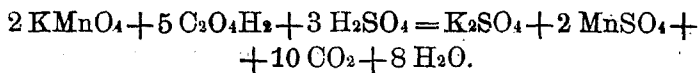
Особенно пригодна для установки титра совершенно чистая  $\frac{1}{10}$  н. щавелевая кислота (см. стр. 409). 25 к. см. ея вливаютъ въ стаканъ, прибавляютъ 10 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1 : 4), разбавляютъ водой въ 70°, приблизительно до 200 к. см. и приливаютъ изъ бюретки съ стекляннымъ краномъ при постоянномъ помѣшиваніи растворъ перманганата. Сначала растворъ остается въ теченіе нѣсколькихъ минутъ краснымъ, затѣмъ онъ обезцвѣчивается и съ этого момента быстро обезцвѣчивается каждая капля перманганата. Красный цвѣтъ останется, какъ только произойдетъ окисленіе всей щавелевой кислоты.

<sup>1)</sup> Чтобы сжечь вполне уголь безъ предварительной обработки обугленной массы водой, какъ выше описано, необходимо значительно больше времени и значительно болѣе сильное нагреваніе.

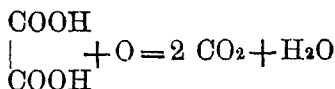
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 14.

<sup>3)</sup> Loc. cit.





Такъ какъ для окисленія 1 граммъ-молекулы щавелевой кислоты необходимъ согласно уравненію:

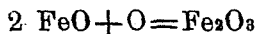


1 граммъ-атомъ кислорода и 1 литр.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты содержать  $\frac{1}{20}$  граммъ-молекулы щавелевой кислоты, то 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты отвѣчаютъ  $\frac{1}{20}$  граммъ-атома кислорода = 0.8 гр. и 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты = 0.0008 гр. кислорода. Если для окисленія 25 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты израсходовано было 24.3 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора перманганата, то эти 24.3 к. см. отвѣчаютъ  $25 \times 0.0008$  гр. = 0.0200 гр. кислорода или 1 к. см. раствора перманганата =  $\frac{0.020}{24.3} = 0.00082304$  гр. O.

Вмѣсто того, чтобы титръ перманганата выражать въ граммахъ кислорода, раньше его выражали въ граммахъ желѣза.

Какъ производилось послѣднее, показываетъ слѣдующій расчетъ.

Изъ уравненія реакціи окисленія:



слѣдуетъ, что 1 граммъ-атомъ кислорода соответствуетъ 2 граммъ-атомамъ желѣза, слѣдовательно  $\frac{1}{2}$  граммъ-атома кислорода (= 1 H = 10000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты) соответствуетъ 1 гр.-атому желѣза, а 25 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислоты = 24.3 к. см. перманганата =  $25 \times 0.00559 = 0.13975$  гр. Fe, или 1 к. см. раствора перманганата =  $\frac{0.13975}{24.3} = 0.005751$  гр. Fe.

*Примѣчаніе.* Противъ установки титра  $\frac{1}{10}$  н. щавелевой кислотой выставился тотъ мотивъ, что титръ щавелевой кислоты измѣняется; поэтому *E. Riegler* <sup>1)</sup> предложилъ прибавлять 50 к. см. концентрированной сѣрной кислоты къ каждому литру раствора щавелевой кислоты, отчего послѣдняя значительно дольше сохраняется. Это дѣйствительно вѣрно, но тѣмъ не менѣе съ теченіемъ времени растворъ щавелевой кислоты, всетаки, измѣняется, доказательствомъ чего могутъ служить слѣдующіе примѣры. Было приготовлено по 1 литру воднаго раствора щавелевой кислоты и раствора, содержащаго сѣрную кислоту, и въ тотъ же день ихъ титръ опредѣленъ былъ растворомъ перманганата, установленнымъ по электролитическому желѣзу. Спустя 8 мѣсяцевъ эти растворы были снова оттитрованы тѣмъ же растворомъ перманганата,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1896, стр. 522.

но на ново установленнымъ по электролитическому желѣзу, причемъ получились слѣдующіе результаты:

	Водный растворъ щавелевой кислоты.	Щавелевая кислота, содержащая сѣрную кислоту.
Свѣже-приготовленный.	1000 к. см. = 1000·6 к. см. $\frac{1}{10}$ н. раств.	1000 к. см. = 1002·5 к. см. $\frac{1}{10}$ н. раств.
Черезъ 8 мѣсяцъ.	1000 к. см. = 994·9 к. см. $\frac{1}{10}$ н. раств.	1000 к. см. = 1001·8 к. см. $\frac{1}{10}$ н. раств.

*Черезъ 8 мѣсяцевъ водный растворъ щавелевой кислоты потерялъ 5·7‰, а содержащая сѣрную кислоту щавелевая кислота — только 0·7‰ своего титра.*

Такимъ образомъ можно прекрасно пользоваться для установки титра раствора перманганата щавелевой кислотой, содержащей сѣрную кислоту, если только растворъ стоялъ не дольше 8 мѣсяцевъ. *Примѣненіе болѣе старыхъ водныхъ растворовъ щавелевой кислоты безусловно недопустимо.*

### 3. Металлическимъ желѣзомъ.

Раньше для опредѣленія титра раствора марганцовокислаго калия растворяли опредѣленное количество фортепiанной проволоки въ разбавленной сѣрной кислотѣ безъ доступа воздуха и полученный растворъ титровали изслѣдуемымъ растворомъ перманганата. При этомъ считали, что фортепiанная проволока содержитъ то 99·6, то 99·7, или даже 99·9‰ желѣза. *Classen* <sup>1)</sup> положилъ конецъ такому произвольному расчету, начавъ употреблять чистое желѣзо, которое онъ получалъ путемъ электролиза щавелевокислой соли закиси желѣза и аммонія въ платиновой чашкѣ, покрытой часовымъ стекломъ. Такое желѣзо онъ растворялъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ и оттитровывалъ растворомъ перманганата, титръ котораго подлежалъ установкѣ. При раствореніи желѣза въ разбавленной сѣрной кислотѣ въ платиновой чашкѣ всегда была возможность незначительнаго окисленія желѣза. Эту возможность я устранилъ путемъ выдѣленія желѣза на небольшіихъ цилиндрическихъ электродахъ, которые затѣмъ подвергались обработкѣ прокипяченной сѣрной кислотой въ атмосферѣ двуокиси углерода (срав. стр. 74). Такимъ путемъ получаютъ дѣйствительно вѣрные результаты. <sup>2)</sup>

Кромѣ того, авторъ доказалъ, что установка титра раствора перманганата по фортепiанной проволокѣ недопустима даже и тогда, когда дѣйствительное содержаніе желѣза извѣстно, такъ какъ перманганата затрачивается всегда больше, чѣмъ это необходимо для окисленія желѣза, такъ что титръ его всегда находить значительно слабѣе.

<sup>1)</sup> Mohr-Classen, Lehrbuch d. chem. analyt. Titriermethode, 7. Aufl. (1896) стр. 215.

<sup>2)</sup> Treadwell, Die chem. Untersuchung der Heilquellen von Passugg bei Chur, Zürich, 1898. Далѣе см. стр. 75.

Однако, титръ раствора перманганата можетъ быть также очень хорошо установленъ и при помощи фортепiанной проволоки, если только *кажущееся содержанiе желъза* въ послѣдней было разъ навсегда опредѣлено посредствомъ раствора перманганата, установленнаго по электролитическому желъзу или шавелевокислосу натрiю, причеиъ во всякомъ новомъ запасѣ фортепiанной проволоки кажущееся содержанiе желъза должно быть снова опредѣлено.

Для опредѣленiя *кажущагося содержанiя желъза въ фортепiанной проволоки* поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

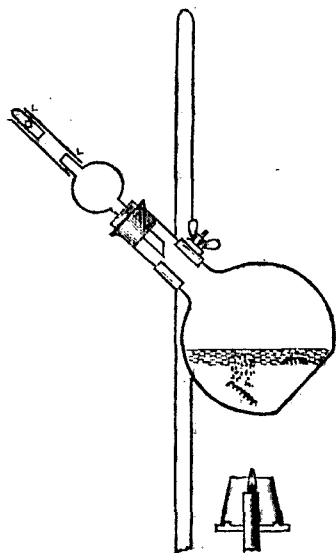


Рис. 80.

Фортепiанную проволоку, очищенную по стран. 75, помещаютъ въ небольшую, емкость, самое большее, въ 250 к. см. колбу (рис. 80), вытѣсняють воздухъ, пропускаютъ двуокись углерода,<sup>1)</sup> прибавляютъ 55 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (предварительно смѣшивая 5 к. см. концентриро-

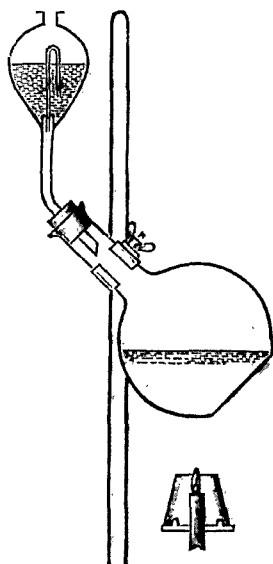


Рис. 81.

ванной кислоты съ 50 к. см. воды), закрываютъ колбу резиновой пробкой съ шариковой трубкой и Вунсен'овскимъ вентиляемъ,<sup>2)</sup> колбу въ наклонномъ положенiи укрѣпляютъ въ штативѣ, нагреваютъ надъ маленькимъ пламенемъ до полного растворенiя желъза и непродолжительное время даютъ тихо кипѣть. Охладивъ, вынимаютъ пробку и приливаютъ непосредственно въ колбу растворъ перманганата до тѣхъ поръ, пока появившаяся розовая окраска не будетъ оставаться въ теченiе  $\frac{1}{2}$  минуты.

<sup>1)</sup> Двуокись углерода пропускаютъ сначала черезъ стеклянку съ водой, затѣмъ черезъ растворъ сѣрнокислой мѣди. Срав. стр. 72, подстрочное примѣчанiе.

<sup>2)</sup> Вунсен'овскiй вентиль состоитъ изъ короткой каучуковой трубки, снабженной продольнымъ разрѣзомъ съ ровными краями. Верхнiй конецъ трубки герметически закрытъ стеклянной палочкой. Такой вентиль выпускаетъ газы, но препятствуетъ проникновению воздуха въ колбу. На рис. 80 стеклянная палочка замѣнена стеклянной, съ одной стороны запаянной, трубкой съ боковымъ отверстiемъ. Последнее легко сдѣлать путемъ сверленiя круглымъ напилькомъ въ перпендикулярномъ направленiи къ длинѣ трубки. Эта трубка препятствуетъ сжатию каучука въ мѣстѣ разрѣза и этимъ самымъ препятствуетъ проникновению воздуха извнѣ.

Вмѣсто *Bunsen*'овскаго вентиля, можно пользоваться также *Contat-Göckel*'евскимъ вентиляемъ <sup>1)</sup>, изображеннымъ на рис. 80. Въ воронкѣ находится насыщенный на холоду растворъ двууглекислаго натрія, черезъ который проходитъ выдѣляющійся въ колбѣ водородъ. Послѣ растворенія желѣза и кипяченія жидкости въ колбѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ удаляютъ пламя. Вслѣдствіе охлажденія, внутри колбы образуется разрѣженное пространство и въ силу этого немного раствора бикарбоната всасывается въ колбу; но въ кислой жидкости бикарбонатъ тотчасъ разлагается, выдѣляя двуокись углерода, которая препятствуетъ дальнѣйшему просасыванію раствора въ колбу. При пользованіи *Contat Göckel*'евскимъ вентиляемъ устраняется опасность лопанія колбы отъ внѣшняго давленія воздуха, что не всегда бываетъ при *Bunsen*'овскомъ вентиль. При употребленіи колбъ, емкость которыхъ не превышала 250 к. см., у меня и при пользованіи *Bunsen*'овскимъ вентиляемъ, ни одна изъ нихъ не лопнула; напротивъ, это оказывается неизбежнымъ для большихъ тонкостѣнныхъ колбъ.

*S. Christie* нашелъ по этому методу кажущееся содержаніе желѣза въ одной фортепянной проволоки равнымъ 99.985%, а *Dr. Schudel* въ другой проволоки—100.21%. Я утверждаю, что въ фортепянной проволоки можетъ быть найдено различное количество желѣза въ зависимости отъ условій ея растворенія. Такъ, количество это больше, если раствореніе производится въ маленькой колбѣ съ *Bunsen*'овскимъ вентиляемъ при температурѣ кипѣнія водяной бани, чѣмъ тогда, когда жидкость подвергается продолжительному кипяченію, такъ какъ въ первомъ случаѣ она удерживаетъ больше веществъ, загрязняющихъ проволоку. <sup>2)</sup> Путемъ растворенія въ большой колбѣ (см. стр. 75) при одновременномъ пропусканіи  $\text{CO}_2$  получаютъ, смотря по продолжительности и скорости прохожденія двуокиси углерода черезъ жидкость, больше или меньше желѣза. Но если  $\text{CO}_2$  пропускать быстро и довольно продолжительное время, то результаты—одни и тѣ же, какъ при температурѣ водяной бани, такъ и при температурѣ кипѣнія, независимо отъ количества употребленной жидкости. Во всякомъ случаѣ, наиболѣе вѣрный путь—это работа при температурѣ кипѣнія. (См. также *G. Lunge* Z. f. angew. Ch. 1904 стр 267).

*Примѣчаніе къ установкѣ титра раствора перманганата посредствомъ электролитическаго желѣза.*

Возраженія противъ этого метода сводились къ тому, что электролитическое желѣзо не совсемъ чисто, а именно загрязнено углеродомъ. По *Avery* и *Benton Dales*'у <sup>3)</sup> желѣзо, полученное путемъ электролиза щавелевокислой соли закиси желѣза и аммонія,

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. 1898, стр. 298 и Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, стр. 620.

<sup>2)</sup> *Dr. Schudel* опредѣлилъ при раствореніи фортепянной (цвѣточной) проволоки въ 500 к. см. разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по стр. 70, т. е. при температурѣ водяной бани при 2 опытахъ кажущееся содержаніе желѣза равнымъ 100.51 и 100.53% Fe, при раствореніи въ колбѣ съ вентиляемъ—100.14 и 100.28% Fe.

<sup>3)</sup> В. В. 32 (1899). стр. 64.

содержитъ въ среднемъ 0·2—0·4% углерода; по *Skrabal'y* <sup>1)</sup> значительно больше. *H. Verwer* и *F. Groll* <sup>2)</sup> утверждаютъ, что электролитическое желѣзо не будетъ содержать углерода, если только въ ваннѣ будетъ находиться еще избытокъ раствореннаго желѣза. Но если дѣйствіе тока будетъ продолжаться послѣ выдѣленія всего желѣза, то послѣднее, дѣйствительно, будетъ содержать углеродъ. (См. также *A. Classen*). <sup>3)</sup> Но многочисленныя опыты въ этомъ направленіи, произведенныя мною совместно съ *S. Christie*, показали, что желѣзо, полученное по *Classen'y*, часто содержитъ незначительныя количества углерода, которыя; однако, настолько малы, что ими можно пренебречь.

Доказательствомъ этого могутъ служить производившіяся *S. Christie* (большею частью при участіи автора) нижеслѣдующія установки титра посредствомъ электролитическаго желѣза, щавелевой кислоты; щавелевокислаго натрія и іода.

1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора марганцовокислаго калия.

Установлено посредствомъ	гр. желѣза	гр. кисло-рода	Установлено посредствомъ	гр. желѣза	гр. кисло-рода
Электролит. желѣза	0·0055704	0·0007972	Щавелевой к. Kahlbaum	0·005575	0·0007978
	0·0055671	0·0007960		0·005567	0·0007967
Среднее	0·0055692	0·0007970	Среднее	0·005571	0·0007973
Іода по Volhard'y	0·005574	0·0007977	Щавелевокис. натр. Sørensen	0·005569	0·0007970
	0·005578	0·0007982		0·005573	0·0007975
Среднее	0·005576	0·0007979	Среднее	0·005571	0·0007973

Въ виду такого согласованія результатовъ, электролитическое желѣзо должно было быть въ высшей степени чистымъ, хотя въ немъ, всетаки, находились минимальныя слѣды углерода, такъ какъ при раствореніи его въ разбавленной сѣрной кислотѣ часто оставалось, хотя и не всегда, немного едва видимыхъ черныхъ точекъ.

#### 4. Стерноватистокислымъ натріемъ по Volhard'y.

См. Иодометрію.

#### Б. Перекисью водорода по Lunge.

См. газометрическіе методы.

### Неизмѣняемость раствора марганцовокислаго калия.

Какъ уже было указано на стр. 71, растворъ перманганата сохраняется безъ измѣненія неограниченно-долгое время, если только онъ защищенъ отъ пыли и возстановляющихъ паровъ. Чтобы

<sup>1)</sup> Zeit. f. analyt. Ch. 42 (1903), стр. 395.

<sup>2)</sup> В. В. 32 (1899), стр. 806 и Chm. Ztg. 25 (1901), стр. 792.

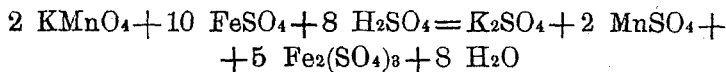
<sup>3)</sup> Zeitschrift. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 516.

показать постоянство такого раствора,<sup>1)</sup> титръ его былъ установленъ по электролитическому желѣзу и черезъ 8 мѣсяцевъ снова провѣренъ.<sup>2)</sup> Этотъ растворъ потерялъ лишь 1·7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> своего титра и его можно было употреблять непосредственно для обыкновенныхъ анализовъ. Для очень точныхъ опредѣленій слѣдуетъ титръ провѣрять черезъ 2—3 мѣсяца.

### I. Опредѣленіе желѣза по Margueritte'y (1846).

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$  отвѣчаютъ:  $\left\{ \begin{array}{l} 5\cdot59 \text{ гр. Fe} \\ 7\cdot19 \text{ гр. FeO} \\ 7\cdot99 \text{ гр. Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

Это опредѣленіе основано на превращеніи закиснаго желѣза въ окисное:



Для этого сильно подкисляютъ растворъ соли закиси желѣза сѣрной кислотой (въ 100 к. см. раствора должно быть около 5 к. см. концентрированной сѣрной кислоты), разбавляютъ прокипяченной водой до 400—500 к. см. и приливаютъ на холоду изъ бюретки, снабженной стекляннымъ краномъ, растворъ перманганата до появленія исчезающаго краснаго окрашиванія. Умноживъ число затраченныхъ кубическихъ сантиметровъ на 0·00559, 0·00719 или 0·00799, получаютъ количество имѣющагося желѣза, выраженное въ металлѣ, закиси или окиси желѣза.

Этотъ методъ даетъ очень точные результаты и его безспорно считаютъ однимъ изъ лучшихъ, если не самымъ лучшимъ методомъ для опредѣленія желѣза.

*Примѣчаніе.* Титрованіе желѣза въ *солянокисломъ* растворѣ даетъ слишкомъ большія величины. Если растворъ перманганата приливаютъ къ разбавленному, холодному солянокислому раствору хлористаго желѣза, то хотя и происходитъ обезцвѣчиваніе перманганата вслѣдствіе окисленія соли закиси желѣза, но наряду съ этимъ происходитъ также замѣтное выдѣленіе хлора.<sup>3)</sup> Кромѣ соли закиси желѣза, окисляется также и хлористый водородъ и поэтому расходуется слишкомъ много перманганата, вслѣдствіе чего находятъ желѣза больше его дѣйствительнаго количества.

Но если растворъ перманганата приливать къ разбавленной холодной соляной кислотѣ (безъ соли закиси желѣза), то не происходитъ выдѣленія даже и слѣдовъ хлора. Послѣдній также не выдѣляется и въ присутствіи соли окиси желѣза. Такимъ образомъ, хлоръ выдѣляется не вслѣдствіе окисленія хлористаго водорода *марганцовой кислотой*, но вслѣдствіе окисленія образующимся промежуточнымъ продуктомъ реакціи, перекисью.

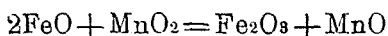
<sup>1)</sup> Этотъ растворъ былъ трехмѣсячной давности.

<sup>2)</sup> Въ Юнѣ 1899 г. 1 к. см. раствора  $\text{KMnO}_4$  отвѣчалъ 0·005485 гр. желѣза и въ Мартѣ 1900—0·005476 гр. желѣза

<sup>3)</sup> Löwenthal und Lenssen, Zeit. f. analyt. Ch. (1863), стр. 329.

Если именно растворъ перманганата приливать къ соляно-кислему раствору хлористаго желѣза, содержащему много соли закиси марганца. (лучше всего сѣрноокислой соли закиси марганца), то, какъ это доказалъ *Kessler* <sup>1)</sup> (1863) и *Cl. Zimmermann* <sup>2)</sup> (1881), *хлоръ не будетъ выдѣляться* и соль закиси желѣза количественно окислится въ соль окиси желѣза.

Это явленіе объясняется слѣдующимъ образомъ. При дѣйствіи марганцовокислаго калия на соль закиси марганца образуется сначала, какъ это показалъ *Volhard*, <sup>3)</sup>  $MnO_2$ . Перекись же марганца окисляетъ закись желѣза въ окись желѣза



быстрѣе, чѣмъ хлористоводородную кислоту.

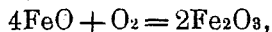
*Zimmermann* <sup>4)</sup> предположилъ, что въ присутствіи солей закиси марганца закисное желѣзо превращается перманганатомъ въ перекись, которая тотчасъ распадается на окисное желѣзо и кислородъ, послѣдній же дѣйствуетъ на хлористоводородную кислоту. Это предположеніе фактически оправдывается прекраснымъ изслѣдованіемъ *Manchot*'а. <sup>5)</sup>

По *Manchot* при всѣхъ процессахъ окисленія образуется «первичный окисель» (*Primäroxyd*), обладающій характеромъ перекиси.

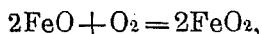
Эти первичные окислы, большею частью не могущіе быть изолированными, чрезвычайно непостоянныя соединенія, которыя, отдавая кислородъ, имѣютъ стремленіе переходить въ наиболѣе устойчивую степень окисленія. Кислородъ, отдаваемый *первичнымъ окисломъ* при переходѣ послѣдняго въ постоянный низшій окисель, воспринимается присутствующимъ акцепторомъ; <sup>6)</sup> если же акцепторъ отсутствуетъ, то кислородъ выдѣляется въ видѣ газа.

Смотря по методу окисленія, желѣзо даетъ различныя первичные окислы; такъ, при прямомъ окисленіи кислородомъ  $FeO_2$ , при окисленіи перманганатомъ, хромовой кислотой или перекисью водорода —  $Fe_2O_3$ ; при окисленіи же хлорноватистой кислотой предполагаютъ образованіе  $FeO_3$ .

Такимъ образомъ, окисленіе закиси желѣза въ окись протекаетъ непосредственно, какъ раньше предполагали, согласно уравненію:



но сначала образуется первичный окисель:



<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 118, стр. 41 и 119, стр. 225.

<sup>2)</sup> В. В. 14 (1881), стр. 779 и Ann. d. Ch. und. Pharm. 213 (1882), стр. 302.

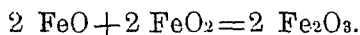
<sup>3)</sup> Ann. d. Ch. и Pharm. 198, стр. 337.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

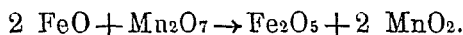
<sup>5)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 325 (1902), стр. 105.

<sup>6)</sup> «Акцепторомъ», по *C. Engler*'у, (В. В. 33 (1900), стр. 1097) называютъ тѣло, не окисляющееся само по себѣ обыкновеннымъ кислородомъ, но окисляющееся, однако, при посредствѣ другою тѣла (автоксидатора). И роль акцептора часто принимаетъ на себя тѣло, переводимое въ высшую степень окисленія.

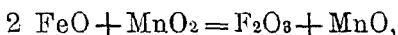
который окисляет имѣющуюся еще закись желѣза, играющую въ данномъ случаѣ роль акцептора, въ окись желѣза:



Въ нашемъ частномъ случаѣ, при примѣненіи марганцово-кислаго калия, образуется первичный окисель  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ :

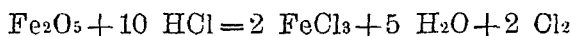


$\text{MnO}_2$  окисляетъ имѣющуюся закись желѣза въ окись желѣза:



между тѣмъ какъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  превращаетъ образующуюся  $\text{MnO}$  въ  $\text{MnO}_2$  и т. д.

Но если въ растворѣ мало соли закиси марганца, то роль акцептора выполняетъ хлористый водородъ и часть  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  идетъ на его окисление:



*Manchot* говоритъ: «Дѣйствіе соли закиси марганца по вышезложенному—двойное. Съ одной стороны, она регулируетъ скорость реакціи между закисью желѣза и марганцовой кислотой, причемъ изъ соли закиси марганца и  $\text{HMnO}_4$  образуется, по *Volhard*'у, перекись марганца, реагирующая затѣмъ съ закисью желѣза, съ другой стороны, соль закиси марганца отнимаетъ кислородъ перекиси желѣза и переноситъ его на имѣющуюся еще закись желѣза. Для обоихъ этихъ дѣйствій важно, чтобы перекись марганца не очень быстро реагировала съ соляной кислотой и чтобы количество соли закиси марганца, согласно вышесказанному, значительно превышало количество желѣза.»

Хотя соль закиси желѣза въ солянокисломъ растворѣ можетъ быть оттитрована марганцовокислымъ калиемъ въ присутствіи сѣрнокислой соли марганца и сѣрной кислоты, тѣмъ не менѣе этотъ методъ, по сравненію съ методомъ титрованія чистаго сѣрнокислаго раствора, имѣетъ тотъ недостатокъ, что конецъ реакціи не можетъ быть ясно замѣченъ. вслѣдствіе желтой окраски образующагося хлорнаго желѣза. (Сѣрнокислая соль окиси желѣза въ сѣрнокисломъ растворѣ значительно меньше окрашена). Но если къ раствору прибавить, по *C. Reinhardt*'у<sup>1)</sup>, достаточно фосфорной кислоты, то желтая окраска совершенно исчезаетъ и рѣзкость перехода окраски не оставляетъ желать ничего лучшаго.

### Титрованіе солей закиси желѣза въ солянокисломъ растворѣ по *Zimmermann-Reinhardt*'у.

Къ раствору прибавляютъ 6—8 к. см. раствора сѣрнокислаго марганца (приготовленіе этого раствора, см. ниже), разбавляютъ прокипяченной водой до 500 к. см. и титруютъ перманганатомъ.

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1884, стр. 709, и Chem. Ztg. 13, 323.



Необходимый для этого *растворъ сѣрнокислаго марганца* приготавливаютъ слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ 67 гр. кристаллическаго сѣрнокислаго марганца ( $MnSO_4 + 4 H_2O$ ) въ 500—600 к. см. воды, прибавляютъ 138 к. см. фосфорной кислоты, уд. вѣса 1.7 и 130 к. см. концентрированной сѣрной кислоты (уд. вѣса 1.82), послѣ чего разбавляютъ водой до 1 литра.

Если желѣзо находится въ видѣ соли окиси его, то передъ титрованіемъ растворомъ перманганата эта соль должна быть восстановлена въ соль закиси желѣза.

**Восстановленіе солей окиси въ соли закиси желѣза** можетъ быть произведено по различнымъ методамъ.

1. *Восстановленіе сѣрводородомъ.*

Уже было описано на стр. 77.

2. *Восстановленіе двуокисью сѣры.*

Растворъ соли окиси желѣза нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ,<sup>1)</sup> прибавляютъ избытокъ сѣрнистой кислоты и кипятятъ, одновременно пропуская двуокись углерода, до тѣхъ поръ, пока избытокъ  $SO_2$  не будетъ вполне вытѣсненъ,<sup>2)</sup> затѣмъ даютъ охладиться и титруютъ.

3. *Восстановленіе металлами.*

Къ кислому раствору соли окиси желѣза въ колбѣ, снабженной вентиляемъ, прибавляютъ куски химически чистаго цинка, слегка нагрѣваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока не произойдетъ полное обезцвѣчиваніе жидкости и капля, вынутая капилляромъ, не будетъ уже больше давать краснаго окрашиванія съ роданистымъ калиемъ. Охладивъ, быстро выливаютъ растворъ на воронку, снабженную платиновымъ конусомъ (безъ бумаги), многократно споласкиваютъ колбу и оставшіеся нерастворенными куски цинка водой, разбавляютъ слитый растворъ прокипяченной водой до 400—500 к. см. и титруютъ.

*Примѣчаніе.* Такъ какъ цинкъ часто содержитъ желѣзо, то необходимо всегда производить параллельный опытъ, растворивъ 3—5 гр. этого металла въ колбѣ съ вентиляемъ и оттитровавъ полученный растворъ. Если цинкъ содержитъ желѣзо, что узнается по обезцвѣчиванію измѣримаго количества раствора перманганата, то восстановленіе соли окиси желѣза должно производить посредствомъ отвѣшеннаго количества цинка, и найденное количество

<sup>1)</sup> Въ присутствіи большого избытка соляной или сѣрной кислоты, соли окиси желѣза не восстанавливаются двуокисью сѣры количественно.

<sup>2)</sup> При этомъ не слѣдуетъ полагаться на свое обоняніе. Лучше всего пропускать выдѣляющійся газъ черезъ разбавленную сѣрную кислоту, окрашенную одной кашей  $\frac{1}{10}$  н.  $KMnO_4$ . Если послѣ 2—3 минутнаго пропусканія выдѣляющагося газа обезцвѣчиваніе не происходитъ, то съ увѣренностью заключаютъ, что избытокъ  $SO_2$  вытѣсненъ.

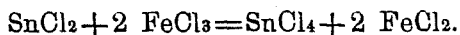
железа въ послѣднемъ должно быть вычтено изъ конечнаго результата. Само собою разумѣется, что въ этомъ случаѣ къ титрованію слѣдуетъ приступать только послѣ растворенія *всего* цинка. Въмѣсто цинка часто употребляютъ кадмій и алюминій.

*Примѣчаніе.* Противъ этого метода говоритъ то обстоятельство, что въ растворъ вводится посторонній металлъ. Но еще болѣе вѣскимъ является то, что *титановая кислота* восстанавливается цинкомъ въ  $Ti_2O_3$ , снова окисляющаяся при титрованіи перманганатомъ, отчего можетъ получиться совершенно ошибочный результатъ. Посредствомъ же  $H_2S$  или  $SO_2$  титановая кислота не восстанавливается и при этомъ въ растворъ не вводятся постороннія твердыя вещества. *Поэтому при болѣе точныхъ минеральныхъ анализахъ восстановление слѣдуетъ производить по 1 или 2 методу*, причемъ предпочтеніе слѣдуетъ отдавать сѣроводородному методу: во первыхъ, потому что соли окиси железа количественно восстанавливаются  $H_2S$  въ соли закиси железа, независимо отъ того, большой или малый избытокъ минеральной кислоты находится въ растворѣ, что не безразлично при восстановленіи посредствомъ  $SO_2$ . Далѣе, сѣроводородомъ выдѣляются могущіе находиться въ растворѣ металлы сѣроводородной группы (платины и проч.), и наконецъ, что особенно цѣнно, можно съ увѣренностью констатировать удаленіе избытка  $H_2S$  изъ раствора посредствомъ чувствительной бумаги, пропитанной свинцовой солью, что при  $SO_2$  безусловно не такъ просто.

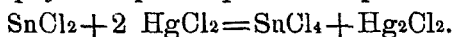
#### 4. Восстановленіе хлористымъ оловомъ.

Этотъ прекрасный *Zimmermann-Keinhardt'*овскій методъ особенно пригоденъ для опредѣленій железа въ заводской практикѣ, потому что онъ производится чрезвычайно быстро.

*Принципъ метода.* Этотъ методъ основанъ на легкой восстанавливаемости хлорнаго железа при нагрѣваніи съ хлористымъ оловомъ:



Полное обезцвѣчиваніе раствора служить признакомъ конца восстановленія. Но чтобы работать съ болѣею увѣренностью, прибавляютъ всегда къ раствору, по возможности, небольшой избытокъ  $SnCl_2$  и удаляютъ его затѣмъ небольшимъ количествомъ раствора хлорной ртути. При этомъ образуется бѣлая нерастворимая хлористая ртуть и растворимое хлорное олово:



Послѣ такой обработки, производимой въ нѣсколько минутъ, прибавляютъ къ раствору немного сѣрнокислаго марганца и титрованіе перманганатомъ можетъ быть произведено тотчасъ.

*Для этого опредѣленія необходимы слѣдующіе реактивы:*

а) *Растворъ хлористаго олова.* Растворяютъ 250 гр. хлористаго олова въ 100 к. см. концентрированной соляной кислоты и разбавляютъ водой до 1 литра.

б) *Соляная кислота.* 1 часть концентрированной  $\text{HCl} + 1$  часть воды.

с) *Растворъ хлорной ртути.* Насыщаютъ растворъ самой чистой продажной солью.

д) *Растворъ сѣрнокислаго марганца.* См. стр. 452.

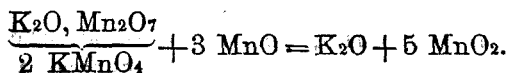
*Производство опредѣленія.* Растворяютъ соль окиси желѣза въ 20 к. см. соляной кислоты (реактивъ б), нагреваютъ до кипѣнія, удаляютъ пламя и приливаютъ къ горячему раствору по каплямъ растворъ хлористаго олова (реактивъ а) лишь до обезцвѣчивания раствора. Разбавивъ затѣмъ прокипяченной холодной водой до 100 к. см., тотчасъ прибавляютъ 10 к. см. раствора хлорной ртути (реактивъ с), отчего образуется незначительный бѣлый, шелковистый осадокъ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .<sup>1)</sup> Послѣ этого разбавляютъ приблизительно до 500 к. см., прибавляютъ 6—8 к. см. кислаго раствора сѣрнокислаго марганца (реактивъ д) и титруютъ растворомъ перманганата до тѣхъ поръ, пока появившаяся розовая окраска не будетъ исчезать въ теченіе нѣсколькихъ секундъ.

*Примѣръ. Опредѣленіе содержанія желѣза въ гематитъ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).* Отвѣшиваютъ въ стаканъ 0.25—0.3 гр. истертаго въ тонкій порошокъ минерала, прибавляютъ 2 к. см. раствора хлористаго олова<sup>2)</sup> и 15 к. см. раствора в, накрываютъ часовымъ стекломъ и нагреваютъ до кипѣнія до тѣхъ поръ, пока не растворится вся окись желѣза и остатокъ (песокъ) не станетъ совершенно бѣлымъ Эта операція длится рѣдко болѣе 10 минутъ. Къ полученному такимъ образомъ весьма слабо окрашенному въ желтый цвѣтъ раствору прибавляютъ очень осторожно по каплямъ хлористаго олова до обезцвѣчивания и далѣе поступаютъ, какъ выше описано.

## 2. Опредѣленіе марганца по Volhard'у.<sup>3)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = \frac{3 \cdot 55}{10} = 16.5 \text{ гр. Mn.}$$

Если къ нагрѣтому почти до кипѣнія очень слабо-кислому раствору сѣрнокислаго марганца медленно прибавлять растворъ марганцовокислаго калия, то каждая капля послѣдняго будетъ выдѣлять все болѣе уплотняющійся и темнѣющій осадокъ марганцоватистой кислоты ( $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ), образование которой, при извѣстныхъ, ниже приводимыхъ условіяхъ, происходитъ согласно слѣдующему уравненію:



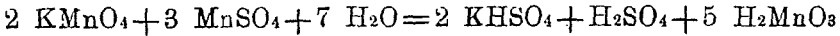
<sup>1)</sup> Если осадокъ, образуемый хлорной ртутью, очень сильно окрашенъ, особенно же, если окраска сѣраго цвѣта, то опредѣленіе нужно считать неудавшимся.

<sup>2)</sup> Въ присутствіи хлористаго олова раствореніе гематита значительно ускоряется.

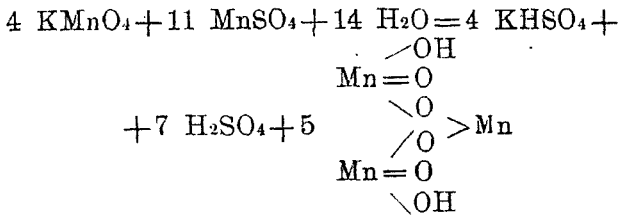
<sup>3)</sup> Ann. der Chem. und Pharm. 193, стр. 318 (см. также *Meinke*. Ref. d. analyt. Ch. 3 (1883), S. 337 и тамъ-же 5 (1885), S. 1).

Такимъ образомъ, по этой реакціи  $2\text{KMnO}_4$  отвѣчаютъ 3 граммъ-атомамъ марганца и, такъ какъ 1000 к. сл.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$  содержатъ  $\frac{1}{10}$  граммъ-молекулы  $\text{KMnO}_4$ , то  $\frac{3 \cdot \text{Mn}}{10} = 16.5$  гр. Mn.

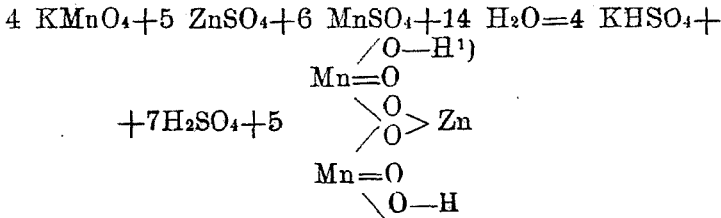
A. Guyard, первый примѣнившій эту реакцію для опредѣленія марганца, предполагалъ, что реакція протекаетъ по нижеслѣдующему уравненію:



Въ дѣйствительности же ходъ реакціи не таковъ, марганцоватистая кислота не выпадаетъ чистой, но, смотря по условіямъ опыта, выдѣляются кислыя марганцоватистокислыя соли закиси марганца мѣняющагося состава, напримѣръ:



Но Volhard доказалъ, что въ присутствіи *кальціевыхъ, баріевыхъ* или, еще лучше, *цинковыхъ* солей выпадаютъ марганцоватистокислыя соли этихъ металловъ. Осадокъ, хотя и не постояннаго состава, содержитъ весь марганецъ въ четырехвалентной формѣ, напр.,



Въ присутствіи желѣза реакція не протекаетъ по вышеприведенному уравненію количественно, поэтому поступаютъ различно, сообразуясь съ тѣмъ, присутствуетъ ли желѣзо или нѣтъ.

a) Способъ въ отсутствіи желѣза.

Необходимыя реактивы.

1.  $\frac{1}{10}$  н. растворъ марганцовокислаго калия.
2.  $\frac{1}{10}$  н. растворъ сѣрнокислаго марганца, полученный путемъ растворенія 4.5318 гр. безводнаго сѣрнокислаго марганца и разбавленія раствора до 1 литра.

<sup>1)</sup> Я утверждаю, что составъ выпадающей марганцоватистой соли никоимъ образомъ не бываетъ постояннымъ, но находится въ зависимости отъ условій опыта. Каковъ составъ марганцоватистокислаго цинка—совершенно безразлично; важно въ данномъ случаѣ то, что весь марганецъ въ немъ находится въ четырехвалентной формѣ.

3. Растворъ сѣрноокислаго цинка, содержащій 200 гр. сѣрноокислаго цинка въ 1 литрѣ.

4. Окись цинка въ видѣ влажнаго ила. Ее получаютъ посредствомъ осажденія чистаго сѣрноокислаго цинка ѣдкимъ кали, но такъ, чтобы растворъ не показывалъ щелочной реакціи. Осадокъ промываютъ нѣсколько разъ декантацией горячей водой и сохраняютъ въ видѣ влажнаго ила въ хорошо закрывающейся бутылкѣ.

#### *Установка титра раствора перманганата.*

Въ Эрленмейеровскую колбу вливаютъ 10 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора сѣрноокислаго марганца, прибавляютъ 20 к. см. раствора сѣрноокислаго цинка, разбавляютъ до 100 к. см., прибавляютъ 2—3 капли азотной кислоты <sup>1)</sup> удѣльнаго вѣса 1·2, нагреваютъ до кипѣнія и приливаютъ при постоянномъ взбалтываніи марганцовокислый калий до тѣхъ поръ, пока жидкость, находящаяся надъ осадкомъ, не окрасится въ исчезающій розовый цвѣтъ.

#### *Производство титрованія.*

Если растворъ сѣрноокислаго марганца нейтраленъ, то поступаютъ точно такъ, какъ при установкѣ титра раствора перманганата. Но если имѣется растворъ хлористаго марганца, то его необходимо путемъ выпариванія съ избыткомъ сѣрной кислоты совершенно освободить отъ соляной кислоты. Полученный такимъ образомъ, возможно слабоокислый, растворъ нейтрализуютъ окисью цинка въ видѣ влажнаго ила, пока небольшое количество послѣдняго не останется не раствореннымъ и суспендированнымъ въ жидкости; далѣе поступаютъ такъ, какъ выше указано.

#### *б) Способъ въ присутствіи желѣза.*

Если изслѣдуемый растворъ солянокислый, и все желѣзо содержится въ формѣ окиснаго соединенія, то, прибавивъ къ нему сѣрной кислоты, выпариваютъ его до-суха, остатокъ смачиваютъ азотной кислотой и нагреваютъ съ водой до перехода всего въ растворъ, послѣ чего нейтрализуютъ большую часть кислоты ѣдкимъ натромъ, растворъ переносятъ въ измѣрительную колбу, прибавляютъ избытокъ окиси цинка въ видѣ влажнаго ила, отчего все желѣзо выпадаетъ въ видѣ гидрата окиси, разбавляютъ водой до мѣтки, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и оттитровываютъ аликвотную часть фильтрата, какъ выше указано, марганцовокислымъ калиемъ.

#### **Опредѣленіе марганца въ желѣзѣ и стали по Н. Procter Smith'у.<sup>2)</sup>**

Растворяютъ 0·2 гр. литого желѣза или стали въ 10 к. см. азотной кислоты (уд. вѣсъ=1·2) и кипяченіемъ вытѣсняютъ всѣ

<sup>1)</sup> Азотная кислота способствуетъ быстрому проясненію жидкости; она, вѣроятно, коагулируетъ аморфный осадокъ.

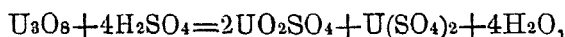
<sup>2)</sup> Chem. News. 90 (1904), стр. 237, далѣе H. Rubicinus Ch. Ztg. Repert. 1905, стр. 247 и F. Kuntze Ch. Ztg. 29 (1905), стр. 1017. См. также H. Marschall, Z. f. analyt. Ch. 43 (1904), стр. 418 и 655.

окислы азота. Приливаютъ затѣмъ 10 к. см.  $\frac{1}{100}$  норм. раствора азотнокислаго серебра, перемѣшиваютъ и къ раствору прибавляютъ 1 гр. твердаго надсѣрнокислаго аммонія; нагрѣваютъ около  $\frac{1}{4}$  часа въ водѣ при 70—80°. Еслибы при этомъ растворъ помутнѣлъ вслѣдствіе выдѣленія перекиси, то заключаютъ, что содержаніе марганца въ изслѣдуемой навѣскѣ больше 0.7—0.8%. Въ такомъ случаѣ эту пробу считаютъ непригодной и приступаютъ къ новому опыту съ 0.1 гр. вещества. Послѣ охлажденія разбавляютъ до 40—50 к. см. и титруютъ  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ мышьяковистой кислоты до тѣхъ поръ, пока красный цвѣтъ раствора не перейдетъ въ зеленый. Титръ мышьяковистой кислоты устанавливаютъ посредствомъ нормальной стали, которую подвергаютъ одинаковой обработкѣ, какъ и изслѣдуемую пробу.

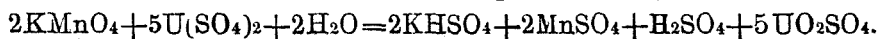
### 3. Определеніе урана по методу Belhoubek-<sup>1)</sup> Zimmermann-<sup>2)</sup> Hillebrand'a.<sup>3)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{4} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{U}}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25.$$

Этотъ методъ особенно хорошъ для изслѣдованія на чистоту осадковъ  $\text{U}_3\text{O}_8$ , получающихся при анализѣ урановыхъ минераловъ. Онъ основанъ на томъ, что  $\text{U}_3\text{O}_8$  при нагрѣваніи съ разбавленной кислотой (1 : 6) въ трубкѣ до 150<sub>3</sub>—175°С легко растворяется по уравненію:



образуя сѣрнокислый уранилъ и сѣрнокислую соль четырехвалентнаго урана; послѣдняя же количественно окисляется растворомъ марганцовокислаго калия въ сѣрнокислый уранилъ:



Отсюда слѣдуетъ, что 2KMnO<sub>4</sub> отвѣчаютъ 5 граммъ-атомамъ урана и 1000 к. см.  $\frac{1}{4}$  н. раствора KMnO<sub>4</sub> ( $=\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ ) отвѣчаютъ

$$\frac{1}{2} \text{ граммъ-атома урана} = \frac{\text{U}}{2} = \frac{238.5}{2} = 119.25 \text{ гр. U.}$$

*Производство опредѣленія.* Отвѣшенную пробу  $\text{U}_3\text{O}_8$  всыпаютъ въ трубку для нагрѣванія подъ давленіемъ, прибавляютъ 10—15 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1 : 6), оттягиваютъ конецъ трубки на паяльномъ огнѣ въ узенькую трубку, воздухъ изъ нея вытѣсняютъ двуокисью углерода, которую пропускаютъ черезъ капилляръ, достигающій дна трубки, и запаиваютъ послѣднюю, не вынимая капилляра. Затѣмъ нагрѣваютъ въ печи до 150—175°С до тѣхъ поръ, пока все не растворится, образуя зеленоватую жидкость. Послѣ охлажденія трубку вскрываютъ, сдѣлавъ напильни-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 99 стр. 231.

<sup>2)</sup> Ann. der. Chem. und. Pharm. 232, стр. 285.

<sup>3)</sup> U. S. Geol. Survey Nr. 78, (1889) стр. 90.

комъ черту и, прикоснувшись къ послѣдней горячей стеклянной палочкой, содержимое выливаютъ въ большую, бѣлую фарфоровую чашку, разбавляютъ прокипяченной водой до 500—700 к. см. и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ  $\text{KMnO}_4$  до появленія неисчезающей розовой окраски.

1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4 = 0.011925$  гр.  $\text{U} = 0.013525$  гр.  $\text{UO}_2$ .

*Примѣчаніе.* Только что описанный методъ даетъ весьма точные результаты.

#### 4. Опредѣленіе щавелевой кислоты.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}{2} = \frac{90.016}{2} = 45.008 \text{ гр.}$$

Поступаютъ точно такъ, какъ при установкѣ титра раствора перманганата посредствомъ щавелевой кислоты (см. стр. 443).

#### 5. Опредѣленіе кальція.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{Ca}}{2} = \frac{40.1}{2} = 20.05 \text{ гр.}$$

Кальцій осаждаютъ, по стр. 55, въ видѣ щавелевокислаго кальція, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, еще влажный осадокъ смываютъ въ стаканъ водой, черезъ фильтр пропускаютъ нѣсколько разъ теплую разбавленную сѣрную кислоту, чтобы разложить еще оставшіеся слѣды щавелевокислаго кальція, прибавляютъ еще 20 к. см. сѣрной кислоты (1 : 1) къ мутному раствору, разбавляютъ послѣдній приблизительно до 300—400 к. см. горячей водой и оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ марганцовокислаго калия.

$$1 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = 0.002005 \text{ гр. Ca.}$$

#### 6. Опредѣленіе количества $\text{PbO}_2$ въ сурикѣ ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) по Lux'y.<sup>1)</sup>

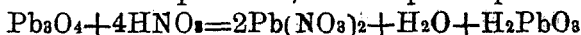
$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{PbO}_2}{2} = \frac{238.9}{2} = 119.45 \text{ гр.}$$

*Принципъ метода.* Если обработать перекись свинца ( $\text{PbO}_2$ ) въ кислотомъ растворѣ щавелевой кислотой, то послѣдняя окислится согласно уравненію:



Если разложеніе произвести съ отмѣреннымъ количествомъ титрованной щавелевой кислоты и избытокъ послѣдней обратно оттитровать растворомъ перманганата, то разность дастъ необходимое для возстановленія  $\text{PbO}_2$  количество щавелевой кислоты, на основаніи чего вычисляется количество  $\text{PbO}_2$ .

*Производство опредѣленія.* Отвѣшиваютъ въ фарфоровой чашкѣ около 2 гр. сурика, прибавляютъ 20—30 к. см.  $\frac{1}{2}$  н. азотной кислоты, уд. вѣса 1.1 и нагреваютъ, чтобы растворить окись свинца:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für. anal. Chem. 19. стр. 153.

Послѣ этого приливаютъ 50 к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и обратно титруютъ горячій растворъ  $\frac{1}{5}$  н. растворомъ  $\text{KMnO}_4$ . Количество затраченнаго для этого  $\frac{1}{5}$  н. раствора  $\text{KMnO}_4$  пусть будетъ  $t$  к. см., слѣдовательно, для восстановления  $\text{PbO}_2$ , находящейся въ отвѣшенной пробѣ сурика (а), пошло  $50-t$  к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты.

Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты = 119.45 гр.  $\text{PbO}_2$ , то 1000 к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты отвѣчаютъ  $\frac{119.45}{5}$  = 23.89 гр.  $\text{PbO}_2$  и 1 к. см. равенъ 0.02389 гр.  $\text{PbO}_2$ . Поэтому израсходованные  $(50-t)$  к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты отвѣчаютъ  $(50-t) \times 0.02389$  гр.  $\text{PbO}_2$ , или въ процентахъ:

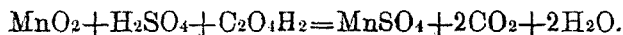
$$a : (50-t) \times 0.02389 = 100 : x$$

$$x = \frac{(50-t) \times 2.389}{a} = \% \text{ PbO}_2.$$

## 7. Опредѣленіе количества $\text{MnO}_2$ въ пиролюзитѣ (буромъ марганцѣ).

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{MnO}_2}{2} = \frac{87}{2} = 43.5 \text{ гр. } \text{MnO}_2.$$

0.4 гр. растертаго въ тонкій порошокъ пиролюзита нагрѣваютъ въ колбѣ съ 50 к. см.  $\frac{1}{5}$  н. щавелевой кислоты и 20 к. см. сѣрной кислоты (1 : 4) до растворенія всѣхъ темныхъ частицъ, послѣ чего разбавляютъ 200 к. см. горячей воды и обратно титруютъ  $\frac{1}{5}$  н.  $\text{KMnO}_4$ . Реакція при этомъ протекаетъ по слѣдующему уравненію:



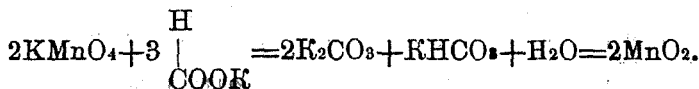
$$1 \text{ к. см. } \frac{1}{5} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = 0.0087 \text{ гр. } \text{MnO}_2.$$

*Примѣчаніе.* Въмѣсто того, чтобы  $\text{MnO}_2$  возстановлять щавелевой кислотой, можно это успѣшно произвести титрованнымъ кислымъ растворомъ сѣрнокислой соли закиси желѣза.

## 18. Опредѣленіе муравьиной кислоты по Lieben'y.<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. раствора } \text{KMnO}_4 = \frac{3 \times \text{CO}_2\text{H}_2}{10} = \frac{3 \times 46.016}{10} = 13.8048 \text{ гр. муравьиной кислоты.}$$

Марганцовокислый калий дѣйствуетъ на холоду въ кислотномъ растворѣ очень медленно, при нагрѣваніи же теряется муравьиная кислота, такъ что титрованіе не можетъ быть произведено въ кислотномъ растворѣ въ открытыхъ сосудахъ; напротивъ, въ щелочномъ растворѣ окисленіе происходитъ количественно уже на холоду:



<sup>1)</sup> Monatshefte XIV, стр. 746, и XVI, стр. 219 (1895).

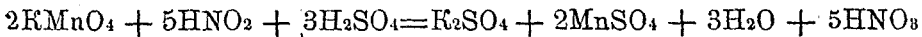


*Производство опредѣленія.* Муравьиную кислоту нейтрализуютъ содой (даже значительный избытокъ соды не имѣетъ никакого значенія) и приливаютъ растворъ перманганата при температурѣ водяной бани <sup>1)</sup> до тѣхъ поръ, пока растворъ надъ осѣвшимъ осадкомъ не окрасится въ красноватый цвѣтъ.

### 9. Опредѣленіе азотистой кислоты по G. Lunge.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. раствора } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{HNO}_2}{2} = \frac{47 \cdot 048}{2} = 23 \cdot 524 \text{ гр. HNO}_2$$

Вслѣдствіе летучести азотистой кислоты приливаютъ изъ бюретки водный растворъ нитрита или растворъ азотистой кислоты въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (нитрозу) къ отмѣренному, подкисленному сѣрной кислотой, нагрѣтому до 40° и разбавленному водой, приблизительно до 400 к. см., раствору марганцовокислаго калия. При этомъ азотистая кислота до конца окисляется въ азотную кислоту:

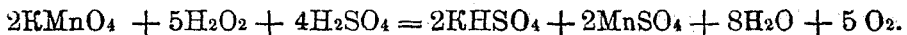


п конецъ реакціи узнается по обезцвѣчиванію раствора. Слѣдуетъ при этомъ замѣтить, что къ концу растворъ нитрита или азотистой кислоты необходимо прибавлять медленно, такъ какъ переходъ отъ краснаго къ безцвѣтному требуетъ всегда нѣкотораго времени.

### 10. Опредѣленіе перекиси водорода.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. раствора } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2} = \frac{34 \cdot 016}{2} = 17 \cdot 008 \text{ гр. H}_2\text{O}_2.$$

10 к. см. продажной 3%-ной перекиси водорода вливаютъ въ колбу, емкостью въ 100 к. см., дополняютъ водой до мѣтки, смѣшиваютъ и 10 к. см. полученнаго разбавленнаго раствора (=1 к. см. первоначальнаго раствора) вливаютъ въ стаканъ, разбавляютъ водой до 200—300 к. см., прибавляютъ 20—30 к. см. сѣрной кислоты (1:4) и приливаютъ изъ бюретки <sup>1/10</sup> н. растворъ  $\text{KMnO}_4$  до полученія остающагося розоваго окрашиванія. При этомъ происходитъ слѣдующая реакція:



Часто бываетъ такъ, что уже отъ первой капли перманганата появляется исчезающая красная окраска. Это служитъ надежнымъ доказательствомъ того, что либо сѣрной кислоты прибавлено недостаточно, либо что уже больше нѣтъ перекиси водорода. Въ такомъ случаѣ прибавляютъ еще сѣрной кислоты. Если послѣ этого обезцвѣчиваніе раствора не происходитъ, то заключаютъ съ несомнѣнностью, что изслѣдуемый препаратъ перекиси водорода

<sup>1)</sup> Растворъ титруютъ нагрѣтымъ, чтобы образующаяся марганцоватистая кислота могла легко осѣсть, что на холоду не происходитъ.

<sup>2)</sup> В. В. 10 (1877), S. 1075.

разложился; это легко можетъ быть подтверждено реакціей съ титановой или хромовой кислотами (срав. т. I, стр. 45).

Количество перекиси водорода обыкновенно выражаютъ въ *вѣсовыхъ и объемныхъ процентахъ*.

*Примѣръ.* 10 к. см. вышеприведеннаго разбавленнаго раствора = 1 к. см. первоначальнаго раствора перекиси водорода потребовали 17·86 к. см.  $\frac{1}{10}$  и раствора  $\text{KMnO}_4$ , что отвѣчаетъ:

$$17 \cdot 86 \cdot 0 \cdot 0017008 = 0 \cdot 030376 \text{ гр. } \text{H}_2\text{O}_2.$$

100 к. см. <sup>1)</sup> продажной перекиси водорода содержатъ, такимъ образомъ, *крутымъ числомъ* 3·04 *вѣсовыхъ процента*  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Результатъ, выраженный въ *объемныхъ процентахъ*, показываетъ, сколько 100 к. см. перекиси водорода могутъ выдѣлить, сами по себѣ, кубическихъ сантиметровъ кислорода.

Воспользуемся вышеприведеннымъ примѣромъ.

100 к. см. перекиси водорода содержатъ 3·04 гр.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При разложеніи 1 граммъ-молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  выдѣляетъ:

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O}_2 & \text{H}_2\text{O}_2 & \text{O} \\ \hline 34 \cdot 016 & = 18 \cdot 016 + 16 & = 11195 \cdot 5 \text{ к. см. кислорода;} \end{array}$$

слѣдовательно, 3·04 гр.  $\text{H}_2\text{O}_2$  выдѣляютъ:

$$34 \cdot 016 : 11195 \cdot 5 = 3 \cdot 04 : x$$

$$x = \frac{3 \cdot 04 \cdot 11195 \cdot 5}{34 \cdot 016} = 1000 \cdot 5 \text{ к. см. кислорода при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм.}$$

100 к. см. продажной перекиси водорода выдѣляютъ 1000·5 к. см. кислорода, слѣдовательно, въ 10 разъ больше ея собственнаго объема. Такую перекись водорода называютъ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ной по объему.

$$\begin{array}{lll} 100 \text{ к. см. } 3\% \text{-ной перекиси водорода} & = & 10\% \text{-ной по объему} \\ 100 \text{ к. см. } 6\% \text{-ной} & \text{''} & = 20\% \text{-ной} \text{ ''} \text{ ''} \\ 100 \text{ к. см. } 9\% \text{-ной} & \text{''} & = 30\% \text{-ной} \text{ ''} \text{ ''} \text{ и т. д.} \end{array}$$

## II. Опредѣленіе надуглекислаго калия.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}{2} = \frac{198 \cdot 3}{2} = 99 \cdot 15 \text{ гр. } \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6.$$

Въ 300 к. см. холодной разбавленной сѣрной кислоты (1:30) всыпаютъ 0·25 гр. надуглекислаго калия, который при этомъ растворяется, энергично выдѣляя двуокись углерода и образуя эквивалентное количество перекиси водорода:



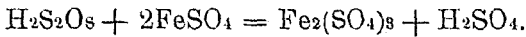
последнюю оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ перманганата.

<sup>1)</sup> Такъ какъ удѣльный вѣсъ разбавленнаго раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  можетъ быть принять за 1, то вышеуказанный результатъ даетъ непосредственно вѣсовые проценты.

**12. Определе́ніе надсѣрноислѣхъ солей (надсѣрной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).**

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}{2} \left\{ \begin{array}{l} 97.068 \text{ гр. } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 114.102 \text{ гр. } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 135.21 \text{ гр. } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8. \end{array} \right.$$

Растворъ надсѣрной кислоты не возстановляетъ раствора перманганата и не реагируетъ на титановую кислоту; напротивъ, надсѣрная кислота окисляетъ на холоду тотчасъ соли закиси желѣза въ соли оксид и, вслѣдствіе такого своего свойства, она можетъ быть легко и точно определѣна Аммоніевова и калиевова соли суть продажные продукты и ихъ анализируютъ слѣдующимъ образомъ. Отвѣшиваютъ въ колбѣ, снабженной вентиляемъ, емкостью въ 400 к. см., 0.3 гр. вещества, воздухъ вытѣсняютъ двуокисью углерода, прибавляютъ 30 к. см. свѣже-оттитрованного раствора сѣрно-кислой соли закиси желѣза и 200 к. см. горячей дистиллированной воды, закрываютъ колбу и взбалтываютъ, причемъ соль, окисля сѣрно-кислую соль закиси желѣза, легко переходитъ въ растворъ:



Когда вся соль растворится, охлаждаютъ содержимое колбы, вставивъ послѣднюю въ холодную воду и определяютъ избытокъ закисной соли желѣза обратнымъ титрованиемъ  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$ .)

Предположимъ, что

30 к. см. раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза требуютъ  $T$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$ .

30 к. см. " " " " " " +  $a$  гр. надсѣрнокислой соли  $t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$ .

$a$  гр. надсѣрнокислой соли требуютъ  $(T-t)$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{KMnO}_4$ .

Если анализируется калиевова соль, то (такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 135.21$  гр.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 1 к. см.  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4 = 0.013521$  гр.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) въ  $a$  гр. продажной соли содержится:

$(T-t) 0.013521$  гр.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  или въ процентахъ:

$$a : (T-t) 0.013521 = 100 : x$$

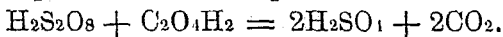
$$x = \frac{1.3521 (T-t)}{a} = \% \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8.$$

Точно такъ-же изслѣдуется и аммоніевова соль.

Употребляемый для этого определѣнія растворъ сѣрнокислой соли закиси желѣза готовятъ слѣдующимъ образомъ. Отвѣшиваютъ на грубыхъ вѣсахъ 30 гр. кристаллической сѣрнокислой соли закиси желѣза ( $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ), растворяютъ въ 900 к. см. воды и дополняютъ до литра концентрированной чистой сѣрной кислотой.

1) Необходимо растворъ сѣрнокислой соли закиси желѣза прибавлять къ надсѣрнокислой соли и затѣмъ горячую воду, а не наоборотъ, потому что надсѣрно-кислая соль подвергается незначительному разложенію и результаты отъ этого могутъ получиться ниже, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи, приблизительно на 0.5%.

Содержаніе персульфатовъ (солей надсѣрной к.) можетъ быть очень хорошо опредѣлено посредствомъ щавелевой кислоты по *В. Керпфу*.<sup>1)</sup> Если къ сѣрнокислому раствору персульфата прибавить щавелевой кислоты, то не происходитъ никакой замѣтной реакціи; но въ присутствіи небольшого количества сѣрнокислаго серебра въ качествѣ катализатора тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе двуокси углерода, которое при температурѣ водяной бани прекращается, спустя нѣсколько минутъ, что служитъ признакомъ полнаго разложенія надсѣрной кислоты:



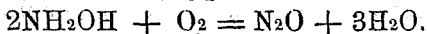
Если теперь изъ первоначально взятаго количества щавелевой кислоты (титръ которой устанавливають посредствомъ перманганата по стр. 443) вычесть неизрасходованное количество ея, то по разности можно вычислить количество имѣвшагося персульфата.

*Производство опредѣленія.* Въ эрленмейеровскую колбу, емкостью въ 400 к. см., приблизительно съ 0·5 гр. персульфата вливають 50 к. см.  $\frac{1}{10}$  нормальной щавелевой кислоты и 20 к. см. раствора 0·2 гр. азотнокислаго серебра въ 10%-ной сѣрной кислотѣ. Нагрѣвають на водяной банѣ до прекращенія выдѣленія  $\text{CO}_2$ , для чего достаточно 15—20 минутъ. Затѣмъ разбавляють растворъ приблизительно до 100 к. см. водой, температура которой приблизительно 40° и титруютъ  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ перманганата. О другихъ методахъ анализа персульфата см. на стр. 441.

### 13. Опредѣленіе гидроксилamina по Raschig'y.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{1} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{NH}_2\text{OH}}{2} = \frac{33\cdot034}{2} = 16\cdot517 \text{ гр. } \text{NH}_2\text{OH}.$$

*Принципъ метода.* Гидроксилaminъ окисляется при нагрѣваніи въ кислотомъ растворѣ солями окиси желѣза количественно въ закись азота и воду, согласно уравненію:



При этомъ образуется эквивалентное количество соли закиси желѣза:



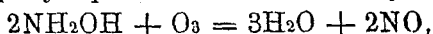
измѣряемое посредствомъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора марганцовокислаго калия.

*Производство опредѣленія.* Въ  $\frac{1}{2}$ -литровой колбѣ растворяють 0·1 гр. соли гидроксилamina въ небольшомъ количествѣ воды, прибавляють 20 к. см. насыщеннаго на холоду раствора желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и 10 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1:4), нагрѣвають до кипѣнія и продолжаютъ кипятить, до меньшей мѣрѣ, 5 минутъ. Разбавивъ затѣмъ прокипяченной водой приблизительно до 300 к. см., тотчасъ оттитровывають растворомъ перманганата.

<sup>1)</sup> *В. Керпф*, В. В. 38 (1905), стр. 3965.

<sup>2)</sup> *Ann. d. Ch. u. Pharm.* 241 стр. 190.

*Примѣчаніе.* При употребленіи соли окиси желѣза въ количествѣ, лишь немного большемъ, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи, окисленіе гидроксиламина протекаетъ не совсѣмъ по вышеуказанному уравненію, но наряду происходитъ еще слѣдующая реакція:

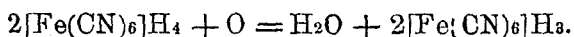


такъ что невозможно получение постоянныхъ результатовъ.

#### 14. Опредѣленіе желѣзистосинеродистоводородной кислоты по de Haën'y.<sup>1)</sup>

1000 к. см.  $\frac{1}{4}$   $\text{KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_4 = 368.56$  гр.

*Принципъ.* Желѣзистосинеродистоводородная кислота путемъ окисленія въ кислотъ растворѣ переходитъ въ желѣзосинеродистоводородную кислоту:



Такъ какъ на практикѣ анализъ сводится къ опредѣленію калиевой соли желѣзистосинеродистоводородной кислоты (желтой кровяной соли), то титръ раствора перманганата нужно выражать въ величинахъ этой соли.

*Производство опредѣленія.* Въ 100 к. см. воды растворяютъ 0.9 гр. изслѣдуемой соли, прибавляютъ 10 к. см. разбавленной сѣрной кислоты и приливаютъ къ этому раствору, находящемуся въ фарфоровой чашкѣ, растворъ перманганата до появленія остающейся красной окраски. Конецъ реакціи не совсѣмъ легко замѣчается. При подкисленіи растворъ желтой кровяной соли приобретаетъ мутный молочный видъ съ синимъ оттѣнкомъ, переходящимъ отъ прибавленія перманганата въ желтоватый, который, въ свою очередь, переходитъ затѣмъ въ зеленый и лишь съ прибавленіемъ большого количества перманганата появляется конечная окраска, красноватая. Вслѣдствіе того, что конецъ реакціи съ трудомъ можетъ быть замѣченъ, de Haën рекомендуетъ установку титра раствора перманганата производить не по желѣзу, а по чистому желѣзистосинеродистому калию ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 15. Опредѣленіе желѣзосинеродистоводородной кислоты.

1000 к. см.  $\frac{1}{4}$   $\text{KMnO}_4 = [\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3 = 329.41$  гр.

*Принципъ.* Желѣзосинеродистый калий въ щелочномъ растворѣ возстановляется въ желѣзистосинеродистый калий, послѣдній же, какъ выше указано, титруютъ марганцовокислымъ калиемъ.

*Производство опредѣленія.* Растворяютъ въ колбѣ, емкостью въ 300 к. см., 6.0 гр. желѣзосинеродистой соли въ водѣ, растворъ дѣлаютъ сильно щелочнымъ ѣдкимъ кали, нагреваютъ до кипѣнія и приливаютъ къ раствору концентрированный растворъ сѣрнокислой соли закиси желѣза. Сначала выпадаетъ желтобурый гид-

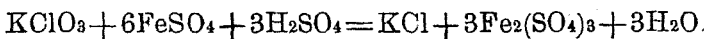
<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. Pharm. 90, стр. 160.

ратъ окиси желѣза, затѣмъ черная закись-окись желѣза, появленіе которой указываетъ на конецъ возстановленія. Послѣ этого даютъ охладиться, разбавляютъ до мѣтки, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и 50 к. см. фильтра (= 1.0 гр. вещества) оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  растворомъ  $\text{KMnO}_4$ .

### 16. Опредѣленіе хлорноватой кислоты.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{RClO}_3}{6} = \begin{cases} 20.433 \text{ гр. } \text{KClO}_3 \\ 17.75 \text{ гр. } \text{NaClO}_3 \end{cases}$$

Растворяютъ около 5 гр. хлорноватокислаго калия, или около 4 гр. хлорноватокислаго натрія въ водѣ, разбавляютъ до 1 литра, перемѣшиваютъ и вливаютъ 10 к. см. раствора въ колбу, снабженную вентиляемъ. Изъ колбы предварительно вытѣсняютъ воздухъ угольной кислотой. Прибавивъ затѣмъ 50 к. см. описаннаго на стр. 462, § 12, свѣже-оттитрованного кислаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза, кипятятъ 10 минутъ. При этомъ происходитъ слѣдующая реакція:



Послѣ охлаждения разбавляютъ прокипяченной холодной водой, прибавляютъ 10 к. см. сѣрнокислаго марганца <sup>1)</sup> и оттитровываютъ избыткомъ сѣрнокислой соли закиси желѣза.

Предположимъ, что для титрованія

$$\begin{array}{l} 50 \text{ к. см. раствора } \text{FeSO}_4 \\ 50 \text{ к. см. } \quad \quad \quad \quad \quad \quad + 10 \text{ к. см. раств. хлората } t \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раств. } \text{KMnO}_4 \end{array}$$

$$10 \text{ к. см. раств. хлората} = \frac{a}{100} \text{ гр. вещества} = (T-t) \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раств. } \text{KMnO}_4$$

Если опредѣленію подлежитъ хлорноватистокислый калий, то *a* гр. вещества содержатъ:  $(T-t) \times 0.20433$  гр.  $\text{KClO}_3$  и процентное содержаніе его будетъ:

$$\frac{20.433 \times (T-t)}{a} = \% \text{ KClO}_3.$$

Совершенно аналогично поступаютъ и съ хлорноватокислымъ натріемъ.

### 17. Опредѣленіе азотной кислоты по Pelouze-Fresenius'у.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{RNO}_3}{3} = \begin{cases} 21.006 \text{ гр. } \text{HNO}_3 \\ 28.353 \text{ гр. } \text{NaNO}_3 \\ 33.720 \text{ гр. } \text{KNO}_3 \end{cases}$$

Методъ этого опредѣленія основанъ на томъ, что при нагреваніи азотнокислой соли въ присутствіи большого количества со-

<sup>1)</sup> См. стр. 452.

ляной кислоты и хлористаго желѣза, послѣднее окисляется въ хлорное желѣзо и азотная кислота возстановляется въ окись азота:



Въ качествѣ мѣрила для имѣющагося количества азотнокислой соли служатъ:

- 1) окисляемое хлористое желѣзо,
- 2) полученное хлорное желѣзо,
- 3) образовавшаяся окись азота.

На измѣреніи окиси азота основанъ уже описанный на стр. 326 методъ *Schlüssing-Grandeau*. *C. D. Braun*<sup>1)</sup> измѣряетъ образовавшуюся соль окиси желѣза, *Pelouzi* и *Fresenius*—загрѣченное количество соли закиси желѣза.

*Производство опредѣленія.* Въ колбу съ длинной шейкой бросаютъ точно отвѣшенную пробу фортепiанной (цвѣточной) проволоки (1.5 гр.) и вытѣсняють воздухъ изъ колбы, пропуская черезъ нее въ теченіе 2—3 минутъ чистую двуокись углерода. Затѣмъ прибавляютъ 30—40 к. см. чистой концентрированной соляной кислоты, наклонно поставленную колбу (колбу все время держать наклонно) закрываютъ каучуковой пробкой, снабженной газъ-приводящей и отводящей трубками, пропускають медленную струю  $\text{CO}_2$ , одновременно нагрѣвая на водяной банѣ до полного растворенія желѣза, и затѣмъ даютъ раствору охладиться въ струѣ  $\text{CO}_2$ . Во время охлажденія отвѣшиваютъ 0.25—0.3 гр. азотнокислой соли въ запаянной съ одного конца трубкѣ, быстро бросаютъ послѣднюю въ колбу для разложенія, которую тотчасъ закрываютъ. Поставивъ затѣмъ колбу наклонно на водяную баню, нагрѣваютъ ее  $\frac{1}{4}$  часа при непрерывномъ пропусканіи  $\text{CO}_2$ . Во время всей этой операциі газъ-отводящая трубка погружена въ стаканъ съ водой такъ, чтобы воздухъ въ колбу не могъ проникнуть. Содержимое колбы до тѣхъ поръ нагрѣваютъ затѣмъ до бурнаго кипѣнія, пока не исчезнетъ темнобурая окраска его и не появится чисто желтая окраска хлорнаго желѣза. Для большей точности продолжаютъ нагрѣвать еще около 5 минутъ и затѣмъ охлаждаютъ въ струѣ  $\text{CO}_2$ . Послѣ охлажденія выливаютъ въ стаканъ содержимое колбы, споласкиваютъ послѣднюю прокипяченной водой, разбавляютъ таковой же приблизительно до 400—500 к. см., прибавляютъ 10 к. см. раствора сѣрнокислаго марганца и подвергаютъ обратному титрованію еще не окислившееся желѣзо  $\frac{1}{2}$  н. растворомъ  $\text{KMnO}_4$ .

Параллельно опредѣляютъ количество желѣза, находящагося въ фортепiанной (цвѣточной) проволокѣ. Для этого небольшую навѣску послѣдней растворяють въ соляной кислотѣ, придерживаясь вышеуказанныхъ условій, и производять титрованіе по прибавленію сѣрнокислаго марганца.

Вычисленіе производится слѣдующимъ образомъ:

Предположимъ что взято было для анализа *a* гр. селитры и *p* гр. желѣзной проволоки и для обратнаго титрованія избытка

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 81, (1860), стр. 421.

железа было израсходовано  $t$  к. см.  $\frac{1}{2}$  н.  $\text{KMnO}_4$ ; далее, для титрования  $p$  гр. самой проволоки требуется  $T$  к. см.  $\frac{1}{2}$  н. раствора  $\text{KMnO}_4$

Таким образом, мы имеем:

$$\begin{array}{l} p \text{ гр. железа} \\ p \text{ гр. " } + a \text{ гр. KNO}_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{требуютъ . } T \text{ к. см. } \frac{1}{2} \text{ н. } \text{KMnO}_4 \\ \text{. . . . . } t \text{ к. см. } \frac{1}{2} \text{ н. } \text{KMnO}_4 \end{array}$$


---


$$a \text{ гр. KNO}_3 = (T-t) \text{ к. см. } \frac{1}{2} \text{ н. } \text{KMnO}_4$$

поэтому  $a$  гр. селитры содержатъ:  $(T-t) \cdot 0.016860$  гр.  $\text{KNO}_3$  и въ процентахъ:

$$\frac{(T-t) \cdot 1.6860}{a} = \% \text{ KNO}_3.^1)$$

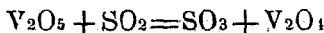
*Примѣчаніе.* Этотъ методъ даетъ весьма точные результаты, настолько же точные, какъ и методъ *Devarda* (см. стр. 324), но онъ менѣе удобенъ, чѣмъ послѣдній

Вышеописанный методъ можетъ привести нѣсколько быстрее къ цѣли, если содержаніе железа, априорно, принять равнымъ 99.7% и такимъ образомъ пренебречь титрованіемъ фортепанной (цвѣточной) проволоки. Но мы, всетаки, рекомендуемъ для полученія болѣе точныхъ результатовъ производить титрованіе проволоки. Вмѣсто обратнаго титрованія израсходованной соли закиси железа перманганатомъ, послѣ прибавленія сѣрнокислаго марганца, можно примѣнить непосредственное титрованіе двухромовокислымъ калиемъ въ солянокисломъ растворѣ. Объ опредѣленіи образовавшейся соли окиси железа см. методы возстановленія.

### 18. Опредѣленіе ванадіевой кислоты.

$$\begin{aligned} 1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора марганцовокислаго калия} &= \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{20} = \\ &= \frac{182.4}{20} = 9.12 \text{ гр. V}_2\text{O}_5. \end{aligned}$$

Въ сѣрнокислый растворъ ванадіевокислаго щелочного металла пропускаютъ до тѣхъ поръ при температурѣ кипѣнія двуокись сѣры, пока растворъ не окрасится въ синій цвѣтъ; при этомъ ванадіевая кислота возстановливается въ соль ванадила:



Послѣ этого продолжаютъ кипятить, одновременно продувая двуокись углерода, до полного вытѣсненія избытка  $\text{SO}_2$ , что

<sup>1)</sup> Само собою разумѣется, что вычисленіе можетъ быть произведено непосредственно по затраченному железу. Въ такомъ случаѣ мы имѣемъ:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{3} \text{ KNO}_3 &= (p-t \cdot 0.02795) : x \\ x &= \frac{(p-t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe}} \text{ гр. KNO}_3 \text{ въ } a \text{ гр. вещества,} \\ \text{и въ процентахъ: } &\frac{100 (p-t \cdot 0.02795) \cdot \text{KNO}_3}{3 \text{ Fe} \cdot a} = \% \text{ KNO}_3 \end{aligned}$$



узнается по неизмѣняемости окраски очень разбавленнаго сѣрно-кислаго раствора марганцовокислаго калия, при пропускании черезъ него выдѣляющагося изъ жидкости газа. По удаленіи SO<sub>2</sub> горячую жидкость оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ марганцовокислаго калия до появленія исчезающей розовой окраски.

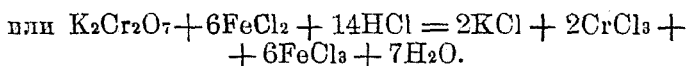
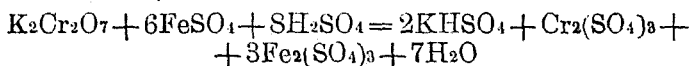
Конецъ реакціи легко замѣчается при титрованіи горячаго раствора, но не на холоду. Этимъ точнымъ методомъ пользуются при опредѣленіи ванадія въ желѣзѣ, стали и горныхъ породахъ (срав. стр. 218 и 219).

### Двухромовокалиевый методъ.

*Опредѣленіе желѣза по методу Ренну.*

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = Fe = 55.9 гр. желѣза.

*Принципъ метода.* Если къ соляно-или сѣрнокислому раствору соли закиси желѣза прибавить растворъ хромовокислой щелочи, то тотчасъ происходитъ на холоду восстановление хромовокислой соли и окисленіе соли закиси желѣза:



При этомъ растворъ окрашивается въ изумрудно-зеленый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія соли окиси хрома.

Чтобы узнать конецъ реакціи, вынимаютъ каплю жидкости и наблюдаютъ, даетъ ли она еще Турнбуллеву синь со свѣжеприготовленнымъ растворомъ желѣзосинеродистаго калия; появленіе ея служитъ признакомъ отсутствія соли закиси желѣза, признакомъ конца реакціи.

Необходимый для этого титрованія  $\frac{1}{10}$  н. растворъ двухромовокислаго калия готовятъ путемъ растворенія  $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{60} = 4.9083$  гр. очищенной по стр. 32 и высушенной при 130° соли. Удаленіе влаги путемъ сплавленія безусловно недопустимо, потому что, вслѣдствіе перегрѣванія, можетъ легко произойти восстановление слѣдами пыли. Такимъ путемъ никогда не получается прозрачный растворъ: въ жидкости всегда суспендируетъ зеленая Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, часто, конечно, въ видѣ минимальныхъ слѣдовъ.

*Производство титрованія.* Къ находящемуся въ стаканѣ кислому раствору соли закиси желѣза (съ 0.1—0.15 гр. желѣза на каждые 100 к. см. жидкости) приливаютъ изъ бюретки со стекляннымъ краномъ, — а при неимѣній таковой и изъ обыкновенной Моровской бюретки съ каучуковымъ затворомъ,  $\frac{1}{10}$  н. растворъ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Отъ времени до времени стеклянной палочкой извлекаютъ каплю жидкости и переносятъ ее на бѣлую фарфоровую пластинку подлѣ имѣющейся уже капли разбавленнаго, самое большее, 2%<sub>0</sub>-наго

раствора желѣзосинеродистаго калия,<sup>1)</sup> и посредствомъ стеклянной же палочки заставляютъ каплю испытуемаго раствора соприкоснуться съ каплей раствора желѣзосинеродистаго калия. Въ присутствіи большого количества соли закиси желѣза появляется, конечно, тотчасъ замѣтное синее окрашиваніе; но по мѣрѣ уменьшенія количества соли закиси желѣза и увеличенія соли окиси желѣза, получаютъ зеленую окраску, которая наиболѣе замѣтна у периферіи испытуемой капли, проникающей въ растворъ желѣзосинеродистаго калия.

Полное исчезновеніе зеленого окрашиванія служитъ признакомъ конца реакціи. При всѣхъ анализахъ по этому методу слѣдуетъ производить, по крайней мѣрѣ, два титрованія: при первомъ титрованіи добиваются приблизительно вѣрнаго результата, часто производя реакцію между каплями, при второмъ титрованіи можно сразу прилить почти все необходимое количество бихромата и для реакціи съ желѣзосинеродистымъ калиемъ вынимаютъ, самое большее, 2—3 капли раствора, которыя на конечный результатъ замѣтнаго вліянія не имѣютъ.

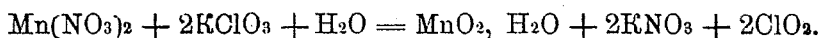
*Примѣчаніе.* Какъ капельный методъ (Tüpfelmethode), бихроматный нѣсколько уступаетъ перманганатному методу въ точности, но съ другой стороны онъ обладаетъ извѣстными преимуществами предъ послѣднимъ; такъ, имъ можно пользоваться для опредѣленія солей закиси желѣза въ *солянокисломъ* растворѣ безъ прибавленія солей марганца, даже и тогда, когда растворъ помутнѣнъ, вслѣдствіе суспендирующихъ въ немъ нерастворимыхъ солей, волоконъ фильтра и проч. При титрованіи желѣза марганцовокислымъ калиемъ въ мутныхъ растворахъ конецъ реакціи не можетъ быть такъ рѣзко замѣченъ. Далѣе, цѣннымъ является и то обстоятельство, что нормальный растворъ двухромовокислаго калия можетъ быть приготовленъ непосредственно путемъ только растворенія въ водѣ необходимой навѣски чистой сухой соли. Дальнѣйшая провѣрка титра оказывается лишней.

### Опредѣленіе марганца въ желѣзѣ и стали.

а) по W. Hampe.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ норм. KMnO}_4 = \frac{Mn}{20} = \frac{55}{20} = 2.75 \text{ гр. Mn.}$$

*Принципъ метода.* При нагреваніи соли закиси марганца съ азотной кислотой и хлорноватокислымъ калиемъ весь марганецъ окисляется въ MnO<sub>2</sub>:



<sup>1)</sup> Примѣняемый для этого желѣзосинеродистый калий абсолютно не долженъ содержать желѣзистосинеродистаго калия, и такъ какъ первый частью переходитъ на воздухъ, подъ вліяніемъ пыли, съ поверхности въ послѣдній, въ количествахъ, могущихъ быть открытыми, то передъ раствореніемъ эту соль необходимо нѣсколько разъ сполоснуть холодной водой.

<sup>2)</sup> Ch. Ztg. 7 (1883), стр. 73 и Ch. Ztg. 9 (1885), стр. 1478. См. также Uckla, Stahl und Eisen. II (1891), стр. 373.

$MnO_2$  растворяютъ въ отмѣренномъ объемѣ кислаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза и оставшееся неокисленнымъ двухвалентное желѣзо оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ  $KMnO_4$ .

*Производство опредѣленія.* Въ 70 к. см. азотной кислоты ( $d=1.2$ ), въ эрленмейеровской колбѣ, емкостью въ 600 к. см. растворяютъ 0.3—0.5 гр. ферромангана или 1 гр. зеркальнаго чугуна, а изъ соединений, бѣдныхъ содержаніемъ марганца, какъ желѣзо и сталь, 2—3 гр. Нагрѣваютъ постепенно до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока совершенно не прекратится выдѣленіе бурныхъ паровъ. Чтобы избѣжать при этомъ потери отъ разбрызгиванія, въ шейку колбы вставляютъ воронку. Какъ только окислы азота будутъ совершенно вытѣснены, прибавляютъ, не прерывая кипѣнія, 12 гр. хлорноватокислаго калия и продолжаютъ кипяченіе до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ не останется лишь нѣсколько кубическихъ сантиметровъ жидкости и на днѣ не начнетъ выдѣляться корка сухого вещества. 1) Давши затѣмъ нѣсколько охладиться, приливаютъ около 200 к. см. холодной воды и фильтруютъ черезъ двойной фильтръ съ діаметромъ въ 8 см.; 2) промываютъ осадокъ, осторожно вливая 3) холодную воду въ фильтръ, до тѣхъ поръ, пока нѣсколько капель фильтрата уже не будутъ больше давать снѣга окрашиванія съ іодокалиевой крахмальной бумагой. Приставшія небольшія количества осадка къ стѣнкамъ колбы спокойно оставляютъ въ послѣдней; нужно только позаботиться о тщательномъ споласкиваніи колбы водою. Промытый вполне осадокъ бросаютъ вмѣстѣ съ фильтромъ въ колбу, прибавляютъ 50—75 к. см. титрованного кислаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза, 4) взбалтываютъ до растворенія осадка, 5) разбавляютъ 100 к. см. воды и обратно оттитровываютъ неокисленное двухвалентное желѣзо  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ перманганата.

Вычисленіе марганца производится слѣдующимъ образомъ:

Для анализа взято было *a* гр. ферромангана; далѣе,

50 к. см. раствора  $FeSO_4$  требуютъ *T* к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $KMnO_4$   
и 50 к. см. " " " + *a* гр. вещ. " *t* к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $KMnO_4$

Поэтому *a* гр. вещества требуютъ  $(T-t)$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $KMnO_4$ , т. е. этому количеству перманганата эквивалентно количество желѣза, котораго, однако, мы не вычисляемъ; такъ какъ

$1000$  к. см.  $\frac{1}{10}$   $KMnO_4 = \frac{1}{10} Fe = \frac{1}{20} Mn = 2.75$  гр.  $Mn$ , то  
1 к. см. отвѣчаетъ 0.00275 гр.  $Mn$ , а  $(T-t)$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $KMnO_4$   
отвѣчаютъ  $(T-t)$  0.00275 гр.  $Mn$  въ *a* гр. ферромангана.

1) При соединеніяхъ, бѣдныхъ содержаніемъ  $Mn$  (желѣзо, сталь), выпариваніе не должно заходить такъ далеко, потому что при этомъ легко образуется основная соль желѣза, оказывающая вредное вліяніе при слѣдующемъ затѣмъ титрованіи.

2) Всегда нужно убѣждаться въ полнотѣ осажденія марганца при помощи *Volhard*’овской реакціи, см. т. I, стр. 114.

3) Сильная струя воды можетъ взбалтывать осадокъ и тогда послѣдній будетъ проходить мутнымъ черезъ фильтръ.

4) Растворомъ 50 гр. кристаллической сѣрнокислой соли закиси желѣза въ смѣси изъ 800 к. см. воды и 200 к. см. концентрированной сѣрной кислоты.

5) Если осадокъ не вполне растворяется, то это служить признакомъ, что прибавлено мало соли закиси желѣза; въ такомъ случаѣ приливаютъ еще 10—20 к. см.

Поэтому въ процентахъ:

$$a : (T-t) \cdot 0.00275 = 100 : x$$

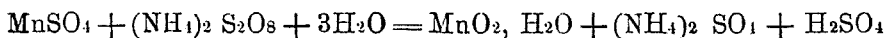
$$x = \frac{0.275 \cdot (T-t)}{a} = \% \text{ Mn.}$$

*Примѣчаніе.* Такъ какъ при титрованіи раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза на результатъ можетъ вліять бумага фільтра, то установку титра этого раствора производятъ также въ присутствіи фільтра одинаковой величины.

Этотъ методъ даетъ прекрасные результаты и пригоденъ для опредѣленія марганца во всѣхъ сортахъ желѣза.

### в) По персульфатному методу G. v. Knorre.<sup>1)</sup>

*Принципъ метода.* При нагрѣваніи раствора сѣрнокислаго марганца, въ присутствіи небольшого количества свободной сѣрной кислоты, съ надсѣрнокислымъ аммоніемъ марганецъ количественно выпадаетъ въ видѣ марганцоватистой кислоты:



Марганцоватистая кислота оттитровывается, какъ и при хлоратномъ методѣ *Nitpre*, сѣрнокислой солью закиси желѣза.

*Производство опредѣленія.* Твердые сорта желѣза (ферроманганъ, зеркальный чугуны и проч.) тщательно растираютъ въ тонкій порошокъ въ стальной ступкѣ и для анализа берутъ 0.3—0.5 гр. ферромангана или 1 гр. зеркальнаго чугуна. Изъ мягкихъ сортовъ желѣза (литое желѣзо, литая сталь и т. п.) для анализа берутъ 3 гр. стружекъ. Отвѣшенное вещество обрабатываютъ въ стаканѣ при температурѣ кипѣнія сѣрной кислотой (1:10), твердые сорта желѣза 50-ью к. см., мягкіе — 60-ью к. см. кислоты. Когда выдѣленіе водорода прекратится, отфильтровываютъ растворъ черезъ маленький фільтръ и промываютъ холодной водой до тѣхъ поръ, пока въ фільтрѣ уже нельзя будетъ больше обнаружить желѣзо желѣзосинеродистымъ калиемъ. Часто, особенно при ферроманганѣ, содержащемъ большія количества кремнія, остатокъ, нерастворимый въ сѣрной кислотѣ, содержитъ еще марганецъ; поэтому при точномъ анализѣ, по *Ledebur*'у, фільтръ вмѣстѣ съ осадкомъ сжигаютъ мокрымъ въ платиновомъ тиглѣ, къ остатку послѣ прокаливанія прибавляютъ нѣсколько капель плавикової кислоты и около  $\frac{1}{2}$  к. см. концентрированной сѣрной кислоты и нагрѣваютъ въ воздушной банѣ до удаленія паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи содержимое тигля смываютъ водой въ стаканъ съ главнымъ растворомъ. Приливъ затѣмъ 150 к. см. (для литого желѣза 250 к. см.) раствора персульфата (около 60 гр. персульфата аммонія въ 1 литрѣ,<sup>2)</sup> разбавляютъ водою прибли-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 14 (1901), стр. 1149

<sup>2)</sup> Такъ какъ продажная соль содержитъ всегда небольшія количества сѣрнокислаго свинца и часто перекись свинца, то раствору даютъ до употребленія постоять, пока не выпадутъ эти тѣла, послѣ чего сливаютъ прозрачный растворъ.

зительно до 300 к. см. и нагревают до кипения. После 15-минутного кипячения дают осадку осесть, переносят его на двойной фильтр с диаметром в 8 см, промывают и титруют сѣрнокислой солью закиси желѣза совершенно такъ, какъ указано при хлоратномъ методѣ (см. стр. 469).

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ по *Ledebur*'у даетъ всегда нѣсколько низкіе результаты. Онъ рекомендуетъ титръ перманганата, установленнаго по желѣзу, умножать не на теоретическую величину 0.491, а на 0.501. *Oesch*, производившій опыты въ моей лабораторіи, получалъ вѣрные результаты, примѣняя теоретическую величину 0.491.

### с) По *J. Pattinson*'у. <sup>1)</sup>

*Принципъ метода.* Если къ желѣзо-содержащему раствору марганца прибавить въ присутствіи кальціевыхъ солей растворъ хлорной извести, то все желѣзо и марганецъ выпадаютъ, причемъ послѣдній—въ видѣ двуокиси, которую опредѣляютъ, растворивъ весь осадокъ въ избыткѣ титрованнаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза и обратно оттитровывая излишекъ сѣрнокислой соли закиси желѣза.



1 Fe = 1000 к. см.  $\frac{1}{4}$  н.  $\text{KMnO}_4$  отвѣчаетъ такимъ образомъ  $\frac{\text{Mn}}{2} = \frac{55}{2} = 27.5$  гр. Mn.

*Производство опредѣленія.* Растворяютъ 5 гр. желѣза или стали (ферромангана—1 гр.) въ соляной кислотѣ, окисляютъ растворъ азотной кислотой, выпариваютъ до небольшого объема, растворъ переливаютъ въ колбу, емкостью въ 100 к. см. и дополняютъ водою до черты. 20 к. см. хорошо перемѣшаннаго раствора вливаютъ въ стаканъ, емкостью около 1 литра, и нейтрализуютъ чистымъ углекислымъ кальціемъ. Углекальціевую соль прибавляютъ небольшими порціями до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ темнобурымъ, но останется еще прозрачнымъ. После этого приливаютъ 50 к. см. раствора хлорной извести <sup>2)</sup> и тотчасъ затѣмъ при постоянномъ перемѣшиваніи прибавляютъ углекислый кальцій до тѣхъ поръ, пока часть его уже больше не будетъ растворяться. Прибавивъ теперь къ илистому осадку 700 к. см. горячей воды, перемѣшиваютъ и даютъ осадку осесть, что легко совершается въ теченіе 2—3 минутъ. Если растворъ надъ осадкомъ окрашенъ въ фіолетовый цвѣтъ (вслѣдствіе образованія марганцовокислаго кальція, то прибавляютъ 1—2 капли алкоголя, нагреваютъ до вскипанія и даютъ осадку снова осесть, причемъ жидкость надъ осадкомъ большею частью оказывается безцвѣтной. Но еслибы она, всетаки, была фіолетовой, то снова прибавляютъ алкоголь опять

<sup>1)</sup> Journ. of. the Chem. Soc. 1879 (Juni), стр. 365.

<sup>2)</sup> Для полученія раствора хлорной извести взбалтываютъ 15 гр. свѣжей хлорной извести съ 1 литромъ воды и затѣмъ даютъ постоять раствору до проясненія.

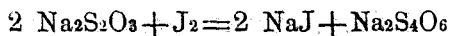
нагрѣваютъ до вскипанія и т. д. до тѣхъ поръ, пока она, наконецъ, не обезцвѣтится. Теперь растворъ сливаютъ черезъ фильтръ, находящійся въ воронкѣ, снабженной платиновымъ конусомъ и вставленной при помощи пробки въ колбу, въ которую собираютъ фильтратъ. Осадокъ промываютъ четыре раза декантаціей, каждый разъ 300 к. см. горячей воды, переносятъ его, не обращая вниманія на приставшія къ стѣнкамъ стакана частицы, на фильтръ и до тѣхъ поръ промываютъ, примѣняя насосъ, пока промывная жидкость уже не будетъ больше окрашивать въ синій цвѣтъ іодисто-калиево-крахмальной бумаги. Послѣ этого осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ переносятъ въ стаканъ, въ которомъ производилось осажденіе, прибавляютъ 50 к. см. сѣрнокислаго раствора сѣрнокислой соли закиси желѣза,<sup>1)</sup> титръ которой передъ этимъ устанавливается двухромовокислымъ калиемъ, перемѣшиваютъ до полного растворенія осадка<sup>2)</sup> (фильтровальная бумага, а иногда немного гипса остаются нерастворенными) и обратно оттитровываютъ избытокъ соли закиси желѣза растворомъ двухромовокислаго калия. Чтобы компенсировать ту ошибку, которая можетъ произойти отъ возстановленія раствора бихромата фильтромъ, прибавляютъ при установкѣ титра сѣрнокислой соли закиси желѣза къ раствору послѣдней фильтръ такой же величины.

Вычисленіе производится такъ же, какъ указано при а).

*Примѣчаніе.* По моему собственному опыту этотъ методъ оказывается наилучшимъ для опредѣленія марганца въ бѣдныхъ содержаніемъ марганца сортахъ желѣза. Онъ даетъ возможность легко произвести въ теченіе 4 часовъ 4 такихъ опредѣленія одно за другимъ. Для изслѣдованія сплавовъ, содержащихъ много марганца, этотъ методъ не столь пригоденъ, какъ два предыдущіе.

### Іодомерія.

Основаніемъ іодомеріи служитъ слѣдующая реакція:



Такимъ образомъ, если къ неизвѣстному раствору іода прибавить немного раствора крахмала и къ посинѣвшей жидкости приливать изъ бюретки растворъ сѣрноватистокислаго натрія, то, какъ только весь іодъ, согласно вышечприведенному уравненію, возстановится въ іодистый водородъ (NaI), синій растворъ тотчасъ обезцвѣчивается. Эту реакцію относятъ къ самымъ чувствительнымъ въ аналитической химіи. Итакъ, если данъ растворъ сѣрноватистокислаго натрія опредѣленной крѣпости, то мы имѣемъ въ немъ средство опредѣлять не только свободный іодъ, но также и всѣ тѣ тѣла, которыя при обработкѣ ихъ хлористоводородной кислотой выдѣляютъ хлоръ. Іодомерія не только одинъ изъ точнѣйшихъ аналитическихъ методовъ, но она находитъ еще наибольшее

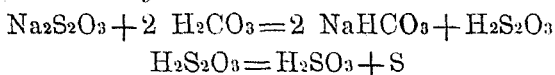
<sup>1)</sup> Растворяютъ 20 гр. кристаллической сѣрнокислой соли закиси желѣза въ смѣси изъ 800 к. см. воды и 200 к. см. концентрированной сѣрной кислоты.

<sup>2)</sup> Если бы осадокъ не вполне растворился, то прибавляютъ еще немного сѣрной кислоты (1:1) до полного исчезновенія бурой окраски.

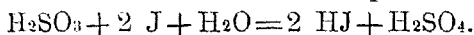
лѣе широкое примѣненіе. Для нея необходимы  $\frac{1}{10}$  н. растворъ сѣрноватистокислаго натрія,  $\frac{1}{10}$  н. растворъ іода <sup>1)</sup> и, въ качествѣ индикатора, растворъ крахмала.

### Приготовление $\frac{1}{10}$ н. раствора сѣрноватистокислаго натрія.

Изъ вышеприведеннаго уравненія видно, что 1 граммъ-атомъ  $J=1$  граммъ-молекулъ  $Na_2S_2O_3=1$  граммъ-атому  $H$ . Поэтому мы должны приготовить растворъ, въ литрѣ котораго находится точно  $\frac{1}{10}$  граммъ-молекулы кристаллическаго сѣрноватистокислаго натрія ( $Na_2S_2O_3+5 H_2O$ ). Но подобный растворъ очень быстро измѣнилъ бы свой титръ, вслѣдствіе разлагающаго дѣйствія находящейся въ дистиллированной водѣ угольной кислоты:



причемъ титръ становится бы все крѣпче, потому что образовавшаяся сѣрнистая кислота требовала бы больше іода, чѣмъ то количество сѣрноватистой кислоты, изъ которой она образовалась:



Послѣ того какъ вся находящаяся въ дистиллированной водѣ угольная кислота войдетъ въ обильное разложеніе съ сѣрноватистокислымъ натріемъ, растворъ сохраняется мѣсяцы безъ замѣтнаго измѣненія (см. ниже).

Поэтому готовятъ большое количество (около 5 литровъ) раствора сѣрноватистокислаго натрія, отвѣсивъ на грубыхъ вѣсахъ необходимое количество продажной кристаллической соли, а именно около 125 гр. <sup>2)</sup> и растворивъ ее въ 5 литрахъ воды. Черезъ 8—14 дней устанавливаютъ титръ этого раствора по одному изъ слѣдующихъ методовъ.

### Установка титра раствора сѣрноватистокислаго натрія.

#### а) Посредствомъ чистаго іода.

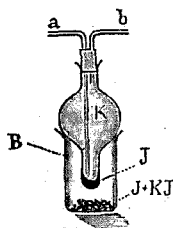


Рис. 82.

Такъ какъ находящійся въ продажѣ іодъ загрязненъ хлоромъ, бромомъ, водой, а иногда ціаномъ, то онъ долженъ быть очищенъ. Для этого растираютъ 5—6 гр. продажнаго іода съ 2 гр. іодистаго калия, причемъ хлоръ и бромъ, выдѣливъ эквивалентное количество іода, превращаются въ хлористый и бромистый калий. Смѣсь переносятъ въ сухой стаканъ В, емкостью около 300 ж. см., рис. 82, накрываютъ его шариковой, съ одной стороны запаянной, трубкой К, выполненной водой при комнатной температурѣ, стаканъ обворачиваютъ азбестовой бумагой и нагреваютъ на проволоочной сѣткѣ надъ очень маленькимъ пламенемъ. Іодъ быстро возгоняется и весь осаждается въ видѣ кристаллической корки на

<sup>1)</sup> Въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ употребляютъ  $\frac{1}{100}$  н. растворы.

<sup>2)</sup> Мол. вѣсъ  $Na_2S_2O_3+5H_2O=248.3$ . Для 1 литра  $\frac{1}{10}$  н. раствора необходимы 24.83, круглымъ числомъ 25 гр., для 5 литровъ— $5 \times 25 = 125$  гр.

нижнемъ концѣ шарикової трубки. При этомъ не происходитъ почти никакой потери въ іодѣ. Возгонка считается законченной, когда въ стаканѣ совсѣмъ исчезаютъ фіолетовыя пары или когда ихъ очень мало. Удаливъ затѣмъ пламя, даютъ охладиться и вынимаютъ шариковую трубку съ приставшей къ ней коркой іода. Чтобы удалить послѣднюю съ трубки, пропускаютъ черезъ *a* холодную воду; благодаря этому трубка нѣсколько сжимается, и корка іода посредствомъ чистой стеклинной палочки легко отдѣляется въ видѣ цѣльнаго куска; подхвативъ его на часовое стекло и раздавивъ его на отдѣльные куски, снова повторяютъ возгонку, но на этотъ разъ безъ іодистаго калия, при возможно низкой температурѣ, чтобы вполне освободить іодъ отъ іодистаго калия. Полученные такимъ путемъ кристаллы іода раздавливаютъ въ агатової ступкѣ, высыпаютъ на часовое стекло и оставляютъ стоять для полной просушки на 24 часа надъ хлористымъ кальціемъ, но не надъ сѣрной кислотой, <sup>1)</sup> въ эксикаторѣ, крышка котораго не должна быть покрыта жиромъ. <sup>2)</sup>

*Отвѣшиваніе іода для установки титра раствора сѣрноватисто-окислаго натрія.* Въ 2—3 небольшихъ стаканчика для взвѣшивания съ безусловно пришлифованными пробками насыпаютъ по 2—2.5 гр. чистаго не содержащаго іода іодистаго калия и приливаютъ по  $\frac{1}{2}$  к. см. воды (не больше). Закрывъ стаканчики, точно взвѣшиваютъ по методу качанія вѣсовъ (Schwingungsmethode). Затѣмъ, открывъ стаканчики <sup>3)</sup>, прибавляютъ приблизительно по 0.4—0.5 гр. чистаго іода, тотчасъ закрываютъ и снова взвѣшиваютъ. Разность въ вѣсѣ = іоду. Въ концентрированномъ растворѣ іодистаго калия іодъ растворяется почти моментально. Послѣ этого въ шейку наклоненной  $\frac{1}{2}$ -литровой Эрленмейеровской колбы, содержащей 200 к. см. воды и около 1 гр. іодистаго калия, вставляютъ стаканчикъ и, въ моментъ опусканія его на дно колбы, вынимаютъ пробку, которую затѣмъ также бросаютъ въ колбу. Такимъ путемъ не происходитъ потери въ іодѣ, между тѣмъ какъ измѣримыя количества его теряются, если содержимое стаканчика для взвѣшивания вылить въ стаканъ. <sup>4)</sup> Полученный такимъ образомъ растворъ іода, опредѣленнаго содержанія, титруютъ изъ

<sup>1)</sup> Я неоднократно открывала сѣрную кислоту въ іодѣ, стоявшемъ надъ сѣрной кислотой 24 часа.

*Примѣчаніе редактора:* слѣдуетъ, однако, обратить вниманіе на то, что по Менделѣеву («Основы химіи» 1903 г. изд. седьмое, стр. 363) при сушеніи іода надъ хлористымъ кальціемъ должна происходить, хотя въ незначительной степени, реакція:  $\text{CaCl}_2 + \text{I}_2 = \text{CaI}_2 + \text{Cl}_2$ ; выдѣлившійся при этомъ хлоръ даетъ съ іодомъ хлористый іодъ. Ред.

<sup>2)</sup> Жиръ легко поддается дѣйствию паровъ іода, причемъ образуется іодистый водородъ, загрязняющій іодъ.

<sup>3)</sup> Такъ какъ раствореніе іодистаго калия въ водѣ сопровождается сильнымъ пониженіемъ температуры то стаканчикъ для взвѣшивания покрывается снаружи влагой, что при немедленномъ взвѣшиваніи можетъ быть причиною ошибки. Поэтому влагу удаляютъ фильтровальної бумагой, стаканчикъ ставятъ на  $\frac{1}{4}$  часа въ вѣсовой шкафъ, вытираютъ затѣмъ стаканчикъ замшей или кускомъ полотна и, спустя 5 минутъ, взвѣшиваютъ.

<sup>4)</sup> *Wagner* впервые обратилъ вниманіе на этотъ фактъ. Его наблюденіе было подтверждено въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума.



*Mohr*'овской бюретки, при постоянномъ взбалтываніи, растворомъ сѣрноватистоокислаго натрія до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ очень слабый желтый цвѣтъ, прибавляютъ 2—3 к. см. раствора крахмала и продолжаютъ далѣе титрованіе до обезцвѣчивания раствора. Титръ раствора сѣрноватистоокислаго натрія вычисляется изъ среднего 2—3 опредѣлений. Такимъ образомъ было найдено, что

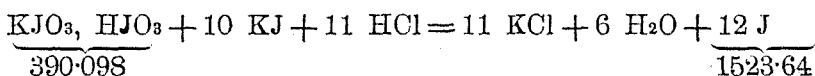
0·5839 гр. іода потребовали 50·07 к. см.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 1 к. см. = 0·011661 гр. іода  
 0·5774 гр. іода потребовали 49·42 к. см.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 1 к. см. = 0·011683 гр. іода

Такимъ образомъ, въ среднемъ 1 к. см. = 0·011672 гр. іода.

Если это число раздѣлить на количество іода, которое должно было бы содержаться въ к. см. дѣйствительно  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода, т. е. на 0·012697, то получится:  $\frac{0\cdot011672}{0\cdot012697} = 0\cdot9193 =$  коэффціенту, на который долженъ быть умноженъ каждый кубическій сантиметръ раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , чтобы превратить его въ кубическій сантиметръ  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

#### b) Посредствомъ кислаго іодноватокислаго калия по С. Than'у.<sup>1)</sup>

Если къ раствору іодистаго калия, подкисленному соляной кислотой, прибавить растворъ кислаго іодноватокислаго калия, то происходитъ слѣдующая реакція:



Поэтому, если растворить въ водѣ 3·2508 гр. чистаго кислаго іодноватокислаго калия и разбавить до 1 литра, то 10 к. см. такого раствора выдѣляютъ въ присутствіи избытка іодистаго калия и соляной кислоты точно столько же іода, сколько его заключается въ 10 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода. При помощи такого раствора можно, слѣдовательно, во всякое время получить опредѣленный растворъ іода и имъ производить установку титра сѣрноватистоокислаго натрія. Кислый іодноватокислый калий находится теперь въ продажѣ въ видѣ весьма чистаго препарата, но онъ рѣдко бываетъ настолько чистъ, чтобы могъ быть непосредственно примененъ для приготовленія  $\frac{1}{10}$  н. раствора. Лучше всего поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ и доводятъ до 1 литра 3·2508 гр. кислаго іодноватокислаго калия, титръ полученнаго раствора опредѣляютъ свѣжеустановленнымъ по іоду растворомъ сѣрноватистоокислаго натрія и затѣмъ пользуются такимъ растворомъ, прекрасно сохраняющимся, для могущей понадобится проверки раствора сѣрноватистоокислой соли или для установки титра свѣжаго раствора этой соли.

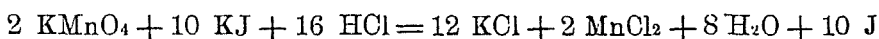
*Производство титрованія.* Въ стаканъ всыпаютъ 1—2 гр. чистаго іодистаго калия, растворяютъ въ возможно маломъ коли-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XVI (1877), стр. 477.

чествѣ воды, прибавляютъ 5 к. см. соляной кислоты (1:5) и *затѣмъ* 20—25 к. см. раствора кислой іодноватокислой соли (но не наоборотъ). Іодъ тотчасъ выдѣляется количественно. Разбавляютъ приблизительно до 200 к. см. дистиллированной водой и титруютъ, какъ указано при а.

### с) Посредствомъ марганцовокислаго калия по Volhard'у. <sup>1)</sup>

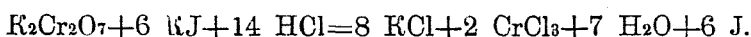
Если къ раствору іодистаго калия, подкисленному соляной кислотой, прилить марганцовокислый калий, то перманганатъ количественно возстановится въ соль закиси марганца, выдѣливъ эквивалентное количество іода:



Если имѣется точно установленный растворъ перманганата, то имъ можно пользоваться для установки титра сѣрноватистокислаго натрія. При этомъ поступаютъ точно такъ, какъ и съ растворомъ кислаго іодноватокислаго калия.

### д) Посредствомъ двухромовокислаго калия.

Если къ кислому раствору іодистаго калия (1 : 10) <sup>2)</sup> прибавить двухромовокислый калий, то хромовая кислота возстановляется на холоду количественно въ *соль окиси хрома зеленого цвѣта*, освобождая эквивалентное количество іода:



Изъ навѣски въ 4·9083 гр. очищеннаго и высушеннаго при 130° двухромовокислаго калия (см. стр. 29) готовятъ  $\frac{1}{10}$  н. растворъ и при установкѣ титра поступаютъ точно такъ, какъ указано при с, съ той только разницей, что, послѣ прибавленія къ кислому раствору іодистаго калия отмѣреннаго количества раствора бихромата, разбавляютъ водой до 500—600 к. см., потому что конецъ реакціи узнается не по переходу синяго <sup>3)</sup> раствора въ безцвѣтный, но по измѣненію *синей окраски въ светло-зеленую*. Указанное сильное разбавленіе необходимо, такъ какъ измѣненіе окраски въ очень концентрированномъ растворѣ не ясно.

### Неизмѣняемость $\frac{1}{10}$ н. раствора сѣрноватистокислаго натрія.

Растворъ сѣрноватистокислаго натрія, двухмѣсячной давности, былъ въ іюнь 1899 года установленъ по чистому іоду, и титръ его былъ найденъ равнымъ:

$$1 \text{ к. см.} = 0\cdot011672 \text{ гр. іода.}$$

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 242, стр. 98.

<sup>2)</sup> Въ очень разбавленномъ подкисленномъ сѣрной кислотой растворѣ іодистаго калия возстановленіе хромовой кислоты неполное или даже оно совсѣмъ не происходитъ.

<sup>3)</sup> При всѣхъ этихъ титрованіяхъ брахмаль прибавляютъ къ концу, см. стр. 475.

Въ мартѣ 1900, т. е. спустя около 8 мѣсяцевъ, былъ установленъ титръ того же самаго раствора тиосульфата и было найдено, что 1 к. см. = 0.011672 гр. іода

*Растворъ въ теченіе 8 мѣсяцевъ практически не измѣнился.* Часто рекомендуемое прибавленіе углекислаго аммонія для того, чтобы растворъ сдѣлать болѣе устойчивымъ, совершенно недопустимо; онъ отъ этого скорѣе только испортится.

### Приготовленіе $\frac{1}{10}$ н. раствора іода.

Нѣтъ никакого смысла готовить растворъ изъ теоретически необходимаго количества возогнаннаго іода, такъ какъ онъ не долго остается безъ измѣненія. Лучше всего растворить въ литровой колбѣ въ возможно маломъ количествѣ воды 20.—25 гр. чистаго іодистаго калия, прибавить около 12.7 гр. обыкновеннаго продажнаго іода, отвѣшеннаго на часовомъ стеклѣ при помощи ручныхъ вѣсовъ, и затѣмъ взбалтывать до тѣхъ поръ, пока не растворится весь іодъ. Только послѣ этого разбавляютъ растворъ водой до мѣтки и точно устанавливаютъ его титръ по одному изъ слѣдующихъ методовъ.

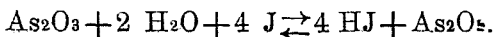
#### а) $\frac{1}{10}$ н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

25 к. см. хорошо размѣшаннаго раствора іода оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

25 к. см. раствора іода потребовали 25.16 к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Поэтому 1 к. см. = 1.0064 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

#### б) $\frac{1}{10}$ н. растворомъ мышьяковистой кислоты.

При дѣйствіи на *кислый* растворъ мышьяковистой кислоты іода, послѣдній вступаетъ въ реакцію въ различныхъ количествахъ, въ зависимости отъ степени разбавленія, такъ какъ въ данномъ случаѣ реакція обратима:



Если же тотчасъ удалить іодистоводородную кислоту при ея образованіи, то легко удастся реакцію на холоду направить количественно по уравненію слѣва направо. Это выполнимо, когда въ растворѣ находится *щелочь*, и именно такая, на которую іодъ не дѣйствуетъ. Само собою разумѣется, что этой роли не могутъ выполнить фдкія щелочи, а также среднія углекислыя соли щелочныхъ металловъ, потому что на нихъ дѣйствуютъ измѣримыя количества іода. Только двууглекислыя щелочныя соли не дѣйствуютъ на іодъ, поэтому для нейтрализаціи образующейся іодистоводородной кислоты при вышеприведенной реакціи употребляютъ кислый углекислый натрій.

Изъ уравненія видно также, что

1 граммъ-атомъ  $\text{J} = \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{4} = \frac{198}{4} = 49.5$  гр.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; поэтому  $\frac{1}{10}$  граммъ-атома  $\text{J}$  отвѣчаетъ 4.95 гр.  $\text{As}_2\text{O}_3 = 1000$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

Для приготовления  $\frac{1}{10}$  н. раствора мышьяковистой кислоты употребляют продажный, фарфоровидный  $As_2O_3$ , который очищают путем возгонки из фарфоровой чашечки на часовое стекло. При присутствии трехсѣрнистаго мышьяка (образуется сначала желтый возгонъ) препаратъ долженъ быть до возгонки очищенъ. Его растворяютъ въ горячей соляной кислотѣ (1:2), отфильтровываютъ нерастворившійся трехсѣрнистый мышьякъ и путемъ охлажденія фильтрата выдѣляютъ растворившуюся трехокись мышьяка. Сливъ маточный растворъ, кристаллы многократно промываютъ водой и сушатъ на водяной банѣ, послѣ чего, подвергнувъ ихъ возгонкѣ, получаютъ чистый материалъ. Послѣ 12 часового пребыванія въ эксикаторѣ надъ хлористымъ кальціемъ отвѣшиваютъ точно 4.96 гр. и растворяютъ навѣску, нагрѣвая въ фарфоровой чашкѣ, по возможности, въ маломъ количествѣ крѣпкаго, чистаго ѣдкаго натра. Все растворяется черезъ 2—3 минуты. Растворъ переливаютъ черезъ воронку въ литровую колбу, тщательно споласкиваютъ чашку, прибавляютъ каплю раствора фенолфталеина и затѣмъ чистую разбавленную сѣрную кислоту до обезцвѣчиванія раствора. Послѣ этого растворяютъ около 20 гр. двууглекислаго натрія въ 500 к. см. холодной воды, фильтруютъ и фильтратъ прибавляютъ къ первому раствору. Если бы при этомъ растворъ оказался еще краснымъ, то, прибавивъ еще нѣсколько капель сѣрной кислоты, дополняютъ до мѣтки. Послѣ тщательнаго смѣшенія раствора наполняютъ имъ бюретку и титруютъ имъ отмѣренный объемъ раствора іода, какъ указано при а.

### Растворъ крахмала.

Растираютъ въ тончайшій порошокъ 5 гр. крахмала, перемѣшиваютъ съ очень небольшимъ количествомъ холодной воды такъ, чтобы получилась равномерная каша, которую затѣмъ медленно приливаютъ къ литру кипящей воды въ фарфоровой чашкѣ. Кипяченіе продолжаютъ еще 1—2 минуты, до полученія почти прозрачнаго раствора. Затѣмъ охлаждаютъ, вставивъ чашку въ холодную воду, даютъ постоять спокойно въ теченіе ночи, послѣ чего фильтруютъ въ небольшія бутылочки, емкостью около 50 к. см. Бутылочки погружаютъ до шейки въ водяную баню, гдѣ нагрѣваютъ ихъ въ теченіе 2 часовъ, послѣ чего закрываютъ мягкой пробкой, предварительно проведя послѣднюю черезъ пламя. Такимъ путемъ стерилизованный крахмалъ сохраняется въ закрытой бутылкѣ почти неограниченно долгое время, не показывая и слѣдовъ образованія плѣсени. Растворъ крахмала, приготовленный по такому способу *H. N. Stokes*'омъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, остался совершенно прозрачнымъ черезъ  $1\frac{1}{2}$  года и былъ настолько же чувствителенъ, какъ и свѣже-приготовленный. Послѣ того какъ бутылочку открываютъ, спустя недѣлю начинается образованіе плѣсени; поэтому-то растворомъ наполняютъ маленькія бутылочки, такъ что его расходуютъ, прежде чѣмъ онъ успѣваетъ испортиться.

Значительно удобнѣе оказывается растворимый въ водѣ крахмалъ *Zulkowsk*'аго, находящійся въ продажѣ въ видѣ пасты. Реак-

тивъ приготавливаютъ путемъ растворенія въ холодной водѣ небольшой порціи препарата.

### Чувствительность іодно-крахмальной реакціи.

Какъ уже было указано въ I томѣ, на стр. 246, іодъ съ крахмаломъ образуетъ синее окрашиваніе только въ присутствіи іодистаго водорода или растворимаго іодида, причемъ образованіе сянго окрашиванія зависитъ не только отъ присутствія іодида, но въ значительной степени и отъ концентраціи раствора послѣдняго. При равныхъ количествахъ іодида и различныхъ количествахъ жидкости для образованія сянго окрашиванія могутъ быть необходимы иногда весьма различныя количества іода. Отсюда слѣдуетъ, что при анализѣ необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы концентрація была та же, что и при установкѣ титра. Несоблюденіе этого правила при употребленіи  $\frac{1}{10}$  н. раствора обуславливаетъ большую часть настолько незначительную ошибку, что ею можно пренебречь; при  $\frac{1}{100}$  н. растворѣ ошибка весьма велика.

Въ доказательство мы можемъ привести слѣдующее. Къ различнымъ количествамъ воды было прибавлено по 1·5 к. см. раствора крахмала и  $\frac{1}{10}$  н. растворъ іода лишь до появленія сянго окрашиванія:

к. см. воды	$\frac{1}{100}$ н. растворъ іода
50	0·15 к. см.
100	0·30 " "
150	0·47 " "
200	0·64 " "

Тотъ же самый опытъ, произведенный съ 3 к. см. раствора крахмала, далъ почти аналогичные результаты. Но когда къ раствору былъ прибавленъ 1 гр. іодистаго калия, результаты получились иные:

Вода	$\frac{1}{100}$ н. растворъ іода
1. 50 к. см. + 1 гр. КJ	0·04 к. см.
2. 100 " " + 1 " КJ	0·04 " "
3. 150 " " + 1 " КJ	0·04 " "
4. 200 " " + 1 " КJ	0·14 " "
5. 500 " " + 1 " КJ	0·32 " "
6. 500 " " + 3 " КJ	0·32 " "
7. 620 " " + 3 " КJ	0·32 " "

Очевидно, что необходимое для появленія сянго окрашиванія количество іода безъ прибавленія іодистаго калия <sup>1)</sup> прямо пропорціонально разбавленію. Если въ растворѣ находится 1 гр. іодистаго калия, то для полученія сянго окрашиванія расходуется одинаковое количество іода, безразлично, будетъ ли объемъ раствора равенъ 50, 100 или 150 к. см.; начиная же отсюда, затрачивается

<sup>1)</sup> Въ  $\frac{1}{100}$  н. растворѣ было лишь то количество іодистаго калия, которое необходимо для приготвленія этого раствора (100 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора были разбавлены до 1 литра).

уже больше іода, независимо отъ того, содержитъ ли растворъ 1 или больше граммовъ іодистаго калия. См. задачи 5 и 6-ю.

Чтобы еще яснѣе иллюстрировать дѣйствіе іодида, 50 к. см. воды были оттитрованы очень слабой іодной водой, слѣдовательно, при полномъ отсутствіи іодида, до появленія синяго окрашиванія, и затѣмъ опытъ былъ повторенъ въ присутствіи 1 гр. іодистаго калия. Въ первомъ случаѣ для образованія синяго окрашиванія было необходимо 15 к. см., во второмъ случаѣ—лишь 1.5 к. см. іодной воды.

При употребленіи  $\frac{1}{10}$  н. растворовъ, безъ прибавленія іодистаго калия, на растворы до 300 к. см. всегда затрачивалось для образованія отчетливаго синяго окрашиванія одинаковое число кубическихъ сантиметровъ раствора іода (0.03 к. см.).<sup>1)</sup> При употребленіи 600 к. см. было необходимо 0.06, при 800 к. см.—0.12 к. см. и при 1000 к. см.—0.15 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода. Въ присутствіи же 1 гр. іодистаго калия синее окрашиваніе появилось при употребленіи 1000 к. см. жидкости уже отъ 0.06 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода.

## Задачи, разрѣшаемыя посредствомъ іодометріи.

### 1. Опредѣленіе свободнаго іода.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода = 12.697 гр. J.

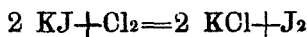
Іодъ пусть будетъ растворенъ въ растворѣ іодистаго калия.

Растворъ титруютъ или сѣрноватистокислымъ натріемъ или мышьяковистой кислотой точно такъ, какъ при установкѣ титра раствора іода (срав. стр. 478).

### 2. Опредѣленіе содержанія хлора въ хлорной водѣ.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода = 3.545 гр. Cl.

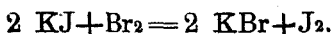
Опредѣленный объемъ хлорной воды приливаютъ къ раствору избытка іодистаго калия<sup>2)</sup> и титруютъ выдѣленный хлоромъ іодъ, какъ выше указано:



### 3. Опредѣленіе содержанія брома въ бромной водѣ.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода = 7.996 гр. Br.

Поступаютъ точно такъ, какъ и при 2.

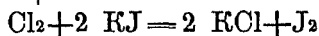
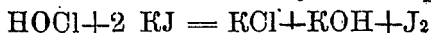


<sup>1)</sup> 0.03 к. см. = 1 капль.

<sup>2)</sup> При этомъ кончикъ пипетки держать надъ самой поверхностью раствора іодистаго калия, который находится въ бутылкѣ съ притертой пробкой, закрываютъ затѣмъ бутылку, сильно взбалтываютъ и лишь теперь оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ.

#### 4. Опредѣленіе свободной хлорноватистой кислоты и хлора при совмѣстномъ ихъ присутствіи по Lunge.

Это опредѣленіе основано на слѣдующихъ реакціяхъ:



1 граммъ-молекула хлорноватистой кислоты освобождаетъ граммъ-молекулу іода, но одновременно выдѣляетъ 1 граммъ-молекулу KOH, между тѣмъ какъ 1 граммъ-молекула хлора освобождаетъ то же самое количество іода, образуя *нейтральный* хлористый калий; растворъ послѣ титрованія іода сѣрноватистокислымъ натріемъ показываетъ *нейтральную* реакцію. Образующійся хлорноватистой кислотой гидратъ окиси калия служитъ мѣриломъ для этой кислоты.

*Производство опредѣленія.* Къ раствору іодистаго калия прибавляютъ отмѣренный объемъ  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислоты, къ полученному раствору приливаютъ отмѣренный объемъ смѣси хлора и хлорноватистой кислоты и оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ тиосульфата. Къ обезцвѣтившемуся раствору прибавляютъ метилоранжъ и избытокъ прибавленной кислоты титруютъ обратно  $\frac{1}{10}$  н. NaOH. Образующійся хлорноватистой кислотой KOH требуетъ для нейтрализаціи въ два раза меньше  $\frac{1}{10}$  н. кислоты, чѣмъ раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для возстановленія освобождаемаго хлорноватистой кислотой іода.

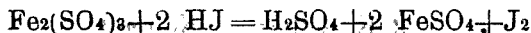
*Примѣръ.* Для анализа взято было V к. см. смѣси хлора и хлорноватистой кислоты. Количество прибавленной  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислоты = t к. см. Для опредѣленія общаго количества іода пошло T к. см.  $\frac{1}{10}$  н. сѣрноватистокислаго натрія и для обратнаго титрованія избытка кислоты t<sub>1</sub> к. см.  $\frac{1}{10}$  н. ѣдкаго натра. Количество кислоты, затраченное на нейтрализацію образованнаго хлорноватистой кислотой ѣдкаго калия = t - t<sub>1</sub> к. см.  $\frac{1}{10}$  н. соляной кислоты = 2 (t - t<sub>1</sub>) к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода.

Поэтому (t - t<sub>1</sub>) 0.005246 = граммамъ HOCl въ V к. см. раствора и [T - 2 (t - t<sub>1</sub>)] 0.003545 = граммамъ Cl въ V к. см. раствора.

#### 5. Опредѣленіе іода въ растворимыхъ <sup>2)</sup> іодидахъ.

a) Путемъ разложенія солями окиси желѣза.

Если къ растворимому іодиду прибавить избытокъ желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и подкислить сѣрной кислотой, то соль окиси желѣза возстановится въ соль закиси желѣза, выдѣливъ іодъ:



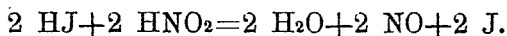
<sup>1)</sup> HOCl = 52.458; 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора = 0.0052458 гр. HOCl.

<sup>2)</sup> Нерастворимые іодиды не могутъ быть опредѣлены по этому методу. Если въ такомъ случаѣ желаютъ іодъ опредѣлить объемнымъ путемъ, то сначала должны быть удалены тяжелые металлы, что производится по методу *Mensel's* (Zeitschr. f. anal. Ch. 12, стр. 137). Но объемный способъ не представляетъ никакого преимущества передъ вѣсовымъ способомъ опредѣленія.

При нагреваніи раствора до кипѣнія весь іодъ уходитъ вмѣстѣ съ водяными парами и, собранный въ іодистомъ кали, можетъ быть оттитрованъ. Этотъ методъ пригоденъ для отдѣленія іода отъ брома, такъ какъ бромиды не возстановляются солью окиси желѣза. Бромъ остается въ остаткѣ послѣ перегонки и можетъ быть лучше всего опредѣленъ вѣсовымъ путемъ.

b) *Путемъ разложенія азотистой кислотой по Fresenius'у.*

Этотъ изящный методъ, особенно пригодный для опредѣленія небольшихъ количествъ іода наряду съ бромомъ и хлоромъ въ минеральныхъ водахъ, основанъ на легкой окисляемости іодистаго водорода азотистой кислотой:



На хлористый и бромистый водородъ азотистая кислота не дѣйствуетъ.

*Производство опредѣленія.* Въ небольшой аппаратъ (рис. 83) вливаютъ нейтральный или слабо щелочной растворъ, содержащій іодидъ, подкисляютъ очень слабо разбавленной сѣрной кислотой и прибавляютъ немного свѣже-отогнаннаго безцвѣтнаго сѣрнистаго углерода (или хлороформа) такъ, чтобы послѣдній не совсѣмъ достигалъ крана для выпуска жидкости. Затѣмъ прибавляютъ 2 или, самое большее, 3 капли нитрозы,<sup>1)</sup> закрываютъ, сильно перемѣшиваютъ и даютъ сѣрнистому углероду осѣсть. Приставшія къ стѣнкамъ капли сѣрнистаго углерода заставляютъ стечь путемъ ловкаго вращенія и наклоненія аппарата. На поверхности воднаго раствора остается еще нѣсколько капелекъ сѣрнистаго углерода, которыя также не должны быть потеряны. Подъ кранъ ставятъ воронку со смоченнымъ водой фильтромъ, вынимаютъ пробку изъ цилиндра и даютъ водному раствору стечь, отчего капельки сѣрнистаго углерода остаются на фильтрѣ. Остающійся въ аппаратѣ для разложенія сѣрнистый углеродъ промываютъ, для чего три раза наливаютъ дистиллированной воды и взбалтываютъ съ нею. Воду каждый разъ пропускаютъ черезъ уже употребленный въ началѣ фильтръ. Послѣ этого воронку вставляютъ въ аппаратъ, прокалываютъ фильтръ заостренной стеклянной палочкой, смываютъ въ аппаратъ приставшія къ фильтру капельки сѣрнистаго углерода, приблизительно 5-ю к. см. воды, прибавляютъ 1—2 капли раствора двууглекислаго натрія и, при сильномъ взбалтываніи, приливаютъ по каплямъ титрованный растворъ сѣрноватокислаго натрія до обезцвѣчиванія окрашеннаго въ красно-фіолетовый цвѣтъ сѣрнистаго углерода.

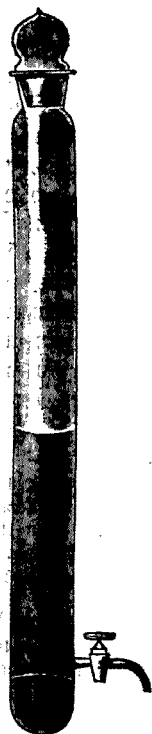


Рис. 83.

<sup>1)</sup> См. Томъ I, стр. 244.



Титръ раствора сѣрноватистокислаго натрія устанавливають не такъ, какъ обыкновенно, посредствомъ возогнаннаго іода и т. д., но посредствомъ раствора іодистаго калия, опредѣленнаго содержания, точно такъ, какъ только что было описано.

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ служитъ для опредѣленія небольшихъ количествъ іода въ присутствіи, относительно, большихъ количествъ хлора и брома, какъ это бываетъ въ минеральныхъ водахъ. Стремиться слѣдуетъ къ тому, чтобы для установки титра примѣнять столько же іодистаго калия, сколько его заключается въ изслѣдуемомъ растворѣ, что легко достигается путемъ сравненія окраски, вызываемой іодомъ, раствореннымъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. Іодистый калий, употребляемый для установки титра, долженъ быть чистымъ, въ чемъ убѣждаются путемъ вѣсового опредѣленія іода въ высушенномъ при 170—180° препаратѣ.

Причина, по которой титръ раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  долженъ быть установленъ по вышеприведенному способу, слѣдующая:

При взбалтываніи воднаго раствора іода съ сѣрнистымъ углеродомъ въ послѣдній переходитъ, на основаніи закона распредѣленія, <sup>1)</sup> не весь іодъ, но лишь большая часть его. Но такъ какъ

<sup>1)</sup> Если взбалтывать растворъ какого-либо вещества съ какимъ-либо другимъ растворителемъ не смѣшивающимся съ первымъ, то первоначальное вещество распредѣляется между обоими растворителями, причемъ концентрація обоихъ растворовъ (содержаніе вещества въ 1 к. с. м.) по отнесенію къ растворенному веществу, находится всегда въ постоянномъ отношеніи.

Если  $x$  гр. іода растворены въ  $V$  к. с. м. воды, то при взбалтываніи этого раствора съ  $V_1$  к. с. м. сѣрнистаго углерода въ водномъ растворѣ остается  $x_1$  гр. іода, а въ сѣроуглеродѣ растворяются  $x-x_1$ .

Количество  $x_1$  вычисляется по уравненію:

$$1) \frac{x_1}{V} = \frac{x-x_1}{V_1} \cdot k; \text{ откуда } x_1 = x \frac{k \cdot V}{V_1 + V k}$$

$\frac{x_1}{V}$  и  $\frac{x-x_1}{V_1}$  суть концентраціи, господствующія послѣ наступленія распредѣленія и  $k$ —коэффициентъ распредѣленія. Если взболтать снова оставшійся водный растворъ съ  $V_1$  к. с. м. сѣвжаго сѣрнистаго углерода, то въ водномъ растворѣ останется  $x_2$  гр. іода, а  $x_1-x_2$  перейдутъ въ сѣрнистый углеродъ.

Но оставшееся количество іода равно:

$$2) x_2 = x \left( \frac{kV}{V_1 + V k} \right)^2$$

и послѣ  $n$ —кратнаго взбалтыванія въ водномъ растворѣ іода останется

$$3) X_n = x \left( \frac{kV}{V_1 + V k} \right)^n \text{ гр. іода.}$$

Коэффициентъ распредѣленія  $k$  равенъ по *Berthelot* и *Jungfleisch'y*\*)  $\frac{1}{400}$ .

Предположимъ теперь, что въ 10 к. с. м. воды растворено 0.005 гр. іода, и что мы этотъ растворъ взбалтывали съ 1 к. с. м. сѣрнистаго углерода. По уравненію 1 въ водномъ растворѣ должно остаться:

$$x_{11} = 0.005 \frac{\frac{1}{400} \cdot 10}{1 + \frac{1}{400}} = 0.005 \cdot \frac{1}{41} = 0.0001 \text{ гр. іода, а послѣ второго}$$

взбалтыванія (уравн. 2) только 0.003 mgr. т. е. количество, которымъ можно пренебречь.

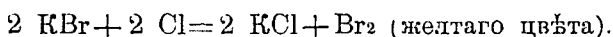
\*) С. г. 69, стр. 338.

анализъ и установку титра мы производимъ при равныхъ условіяхъ, то ошибка, получающаяся при этомъ, компенсируется.

Если при однократномъ взбалтываніи съ сѣрнистымъ углеродомъ растворъ надъ послѣднимъ еще окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, то его необходимо во второй или даже въ третій разъ взбалтывать съ новымъ количествомъ сѣрнистаго углерода.

## 6. Опредѣленіе брома въ растворимыхъ бромидахъ по Bunsen'у.

Если къ безцвѣтному раствору бромистаго соединенія въ фарфоровой чашкѣ прибавить титрованной хлорной воды, то произойдетъ желтое окрашивание раствора:



При нагреваніи же раствора до кипѣнія, освобожденный бромъ улетучивается, и раствор снова обезцвѣчивается. Хлорную воду приливаютъ до тѣхъ поръ, пока желтая окраска раствора уже больше не будетъ появляться.

*Приготовление и установки титра хлорной воды.* Разбавляютъ 100 к. см. насыщенной хлорной воды до 500 к. см. и устанавливаютъ титръ по высушенному при 170° чистому бромистому калию, какъ выше указано. Для установки титра хлорной воды употребляютъ то же количество брома, что и при анализѣ. При титрованіи для защиты хлорной воды отъ дѣйствія свѣта заворачиваютъ бюретку въ черную бумагу. Кроме того, при вливаніи хлорной воды въ горячій растворъ бромида кончикъ бюретки держатъ непосредственно надъ жидкостью, чтобы, по возможности, мало терялось хлора вслѣдствіе испаренія.

## Опредѣленіе іода и брома въ минеральныхъ водахъ.

Смотря по содержанію галогеновъ въ водѣ, употребляютъ для опредѣленія ихъ отъ 5 до 60 литровъ воды.

Количество іода и брома, по сравненію съ количествомъ хлора, всегда очень мало, настолько мало, что остатокъ послѣ выпариванія большого количества воды не можетъ быть непосредственно употребленъ для опредѣленія іода и брома, но необходимо для этого путемъ концентраціи приготовить богатый іодомъ и бромомъ маточный растворъ.

*Производство опредѣленія.* Воду, отмѣриваемую литрами, вливаютъ въ большую фарфоровую чашку, прибавляютъ, если она не показываетъ щелочной реакціи,<sup>1)</sup> чистый растворъ двуокислаго натрія до ясной щелочной реакціи и выпариваютъ ее до  $\frac{1}{4}$  ея первоначальнаго объема. При этомъ выдѣляются углекислые кальцій и магній вмѣстѣ съ гидратомъ окисл жельза, окисью марганца и т. д., между тѣмъ какъ всѣ галогидныя соли остаются въ растворѣ. Остатокъ отфильтровываютъ и тщательно промываютъ водой. По-

<sup>1)</sup> Вода—щелочная, если она въ присутствіи фенолфталеина послѣ кипяченія окрашена въ красный цвѣтъ.

лученный такимъ образомъ растворъ концентрируютъ далѣе до начинающагося выдѣленія соли и вливаютъ горячій растворъ въ тройной объемъ абсолютнаго алкоголя, отчего большая часть хлористаго натрія и другія соли выпадаютъ. Спустя 12 часовъ, алкогольную жидкость отфильтровываютъ и промываютъ остатокъ 5—6 разъ 95%-нымъ алкоголемъ.

Къ алкогольному раствору, содержащему весь іодъ и бромъ и очень много хлора въ видѣ галоидныхъ солей, прибавляютъ 5 капель концентрированнаго раствора ѣдкаго кали и отгоняютъ почти весь алкоголь, одновременно пропуская черезъ капиллярную трубку, достигающую дна колбы, въ которой находится жидкость, воздухъ, чтобы избѣгнуть этимъ толчковъ при кипѣніи.

Остатокъ отъ перегонки снова концентрируютъ до начинающагося выдѣленія соли и повторяютъ осажденіе абсолютнымъ алкоголемъ и отгонку послѣдняго, по прибавленіи 1—2 капель ѣдкаго кали. Эту операцію повторяютъ 3—6 разъ, смотря по количеству соли. Полученный, наконецъ, остатокъ выпариваютъ до-суха въ платиновой чашкѣ, и для разложенія органическихъ веществъ слабо прокалываютъ, накрывъ чашку часовымъ стекломъ. Остатокъ отъ прокалыванія растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, отфильтровываютъ отъ угля,<sup>1)</sup> очень слабо подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой освобождаютъ іодъ прибавленіемъ 1—2 капель нитрозы, дважды взбалтываютъ съ хлороформомъ и оттитровываютъ сѣрноватокислымъ натріемъ по *Fresenius'у*<sup>2)</sup> (срав. стр. 483). Въ водномъ растворѣ, слитомъ съ хлороформеннаго раствора іода, опредѣляютъ бромъ. Кислую жидкость слабо подщелачиваютъ углекислымъ натріемъ, прибавляютъ 2 капли насыщеннаго раствора сахара, выпариваютъ до суха и, прикрывъ чашку часовымъ стекломъ, слабо прокалываютъ, чтобы разрушить сахаръ и имѣющіяся азотистокислыя соли.<sup>3)</sup> Остатокъ послѣ прокалыванія растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, очень слабо подкисляютъ фильтратъ разбавленной сѣрной кислотой и оттитровываютъ бромную и хлорную воду по *Bunsen'у* (срав. стр. 485).

*Примѣчаніе.* Если имѣется достаточно минеральной воды, то лучше раздѣлять полученный, наконецъ, маточный растворъ, содержащій бромъ и іодъ, на двѣ порціи; въ одной опредѣляютъ іодъ, какъ выше указано, въ другой бромъ и іодъ вмѣстѣ посредствомъ хлорной воды и изъ полученнаго результата вычисляютъ количество іода,<sup>4)</sup> найденнаго въ первой порціи.

<sup>1)</sup> Если бы фильтратъ не былъ вполне безвѣтенъ, то выпариваютъ и прокалываютъ снова и т. д. до тѣхъ поръ, пока это не будетъ достигнуто.

<sup>2)</sup> Вмѣсто титрованія іода въ растворѣ хлороформа, *Lesso* опредѣляетъ его колориметрически (*Zeitchr. f. anal. Ch. XXXV*, стр. 318).

<sup>3)</sup> Не слѣдуетъ разрушать нитриты простымъ прокалываніемъ, такъ какъ всегда происходятъ при этомъ потери въ бромѣ. Въ присутствіи же сахара нитриты разлагаются при значительно болѣе низкой температурѣ безъ потери брома.

<sup>4)</sup> Такъ какъ титръ хлорной воды установленъ по бромѣ, то изъ суммы іодъ+бромъ, выраженной въ бромѣ и найденной помощью титрованія хлорной водой, вычитаютъ количество брома, эквивалентное найденному количеству іода.

## 7. Определе́ніе перекисей по Bunsen'у.

Всѣ перекиси тяжелыхъ металловъ, которыя съ соляной кислотой выдѣляютъ хлоръ, могутъ быть определены съ большою точностью, если пропускать выдѣляющійся хлоръ въ растворъ іодистаго калия и оттитровывать выдѣлившійся іодъ сѣрноватокислымъ натріемъ или мышьяковистой кислотой. Слѣдуетъ только слѣдить за тѣмъ, чтобы выдѣляющійся хлоръ безъ потери дѣйствовалъ на іодистый калий. *Bunsen* примѣнялъ для всѣхъ этихъ определений аппаратъ, изображенный на рис. 84. Небольшая, приблизительно въ 49 к. см., колбочка для разложенія снабжена пришлифованной трубкой для отвода газа,<sup>1)</sup> которая, какъ это видно по рис. 84а, прикреплена посредствомъ каучуковыхъ колецъ. Конецъ этой трубки оканчивается не очень узкимъ капилляромъ.

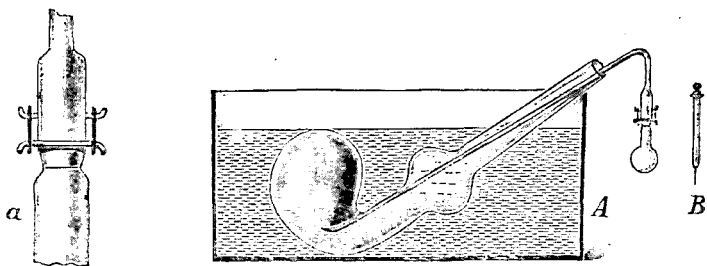


Рис. 84.

### Производство опыта

Растертое въ тонкій порошокъ вещество всыпаютъ въ небольшую трубку для взвѣшиванія (рис. 84 В) съ припаянной стеклянной палочкой и пришлифованной пробкой, и взвѣшиваютъ. Затѣмъ, держа трубку за стеклянную палочку,<sup>2)</sup> вставляютъ ее открытой въ шейку совершенно сухой колбочки для разложенія и ловкимъ поворачиваніемъ трубки всыпаютъ въ колбочку необходимое количество (см. ниже анализъ пирсульфата) вещества. Взвѣсивъ снова трубку, узнаютъ вѣсъ всыпаннаго въ колбу вещества. Послѣ этого приливаютъ соляной кислоты, концентрація которой должна быть различна, въ зависимости отъ природы испытуемаго вещества, вставляютъ въ колбочку трубку для отвода газа<sup>3)</sup> и тотчасъ вкладываютъ послѣднюю, какъ это видно по рисунку, въ реторту, съ растворомъ іодистаго калия. Затѣмъ нагреваютъ надъ наибольшимъ пламенемъ до кипѣнія и продолжаютъ кипятить до тѣхъ поръ, пока около  $\frac{4}{5}$  содержимаго колбочки не перегонится

<sup>1)</sup> *Bunsen* употреблялъ, вмѣсто пришлифованной трубки, трубку съ такимъ же просвѣтомъ, какъ и шейка колбы, соединяя ихъ посредствомъ каучуковой трубки.

<sup>2)</sup> Благодаря тому, что къ трубкѣ не прикасаются рукой, а держать ее за палочку, избѣгаются колебанія въ вѣсѣ, вслѣдствіе неравномѣрнаго нагреванія

<sup>3)</sup> Рисунокъ 84а показываетъ въ увеличенномъ размѣрѣ, какъ производится герметическое соединеніе трубки для отвода газа съ колбой посредствомъ каучуковыхъ колецъ.

въ реторту, послѣ чего удаляютъ колбочку,<sup>1)</sup> которую, во избѣжаніе обратнаго перехода жидкости, до тѣхъ поръ нагрѣваютъ, пока трубка не будетъ удалена изъ жидкости. Трубку споласкиваютъ надъ ретортой.

Содержимое реторты вливаютъ въ помѣстительную Эрленмейеровскую колбу, реторту нѣсколько разъ смываютъ небольшимъ количествомъ воды, затѣмъ, такъ какъ іодъ часто упорно остается приставшимъ къ стѣнкамъ реторты и его не легко удалить водой, реторту споласкиваютъ растворомъ іодистаго калия и тотчасъ оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія. Такимъ путемъ быстро и точно могутъ быть опредѣлены пиролюзитъ (черный марганецъ), хромовокислыя соли, перекись свинца, сурикъ, окись церія, селеновая, теллуридая, ванадіевая и молибденовая кислоты и т. п.

### а) Опредѣленіе перекиси марганца въ пиролюзитѣ.

$$100 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MnO}_2}{20} = \frac{87}{20} = 4.35 \text{ гр. MnO}_2.$$

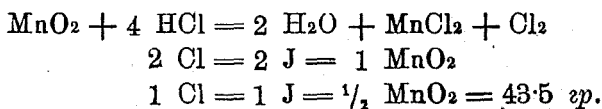
Какую навѣску пиролюзита слѣдуетъ взять для анализа?

По возможности столько, чтобы количество затрачиваемаго  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  не превышало одной полной бюретки. Предположивъ, что изслѣдуемый матеріалъ содержитъ исключительно  $\text{MnO}_2$ , т. е. 100%-енъ, мы вычисляемъ, сколько нужно было бы взять его, чтобы израсходовать 50 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

$$1 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 0.00435 \text{ гр. MnO}_2 = 50 : x \\ x = 50 \times 0.00435 = 0.2175 \text{ гр. MnO}_2.$$

Мы отвѣшиваемъ около 0.2 гр. растертаго въ тонкій порошокъ и высушеннаго при 100° пиролюзита, прибавляемъ 25 к. см. соляной кислоты (1:2) и далѣе поступаемъ, какъ выше указано.

Вычисленіе производить на основаніи слѣдующаго уравненія:



Если предположить, что для анализа взята была навѣска =  $a$  гр., а количество затраченнаго  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  =  $t$  к. см., то

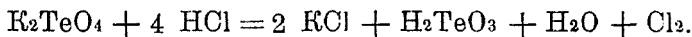
$$a : t \times 0.00435 = 100 : x \\ x = \frac{0.435 \cdot t}{a} = \% \text{ MnO}_2$$

<sup>1)</sup> Чтобы убѣдиться въ полномъ вытѣсненіи хлора изъ перегонной колбочки, бросаютъ въ нее кристалликъ іодистаго калия и приливаютъ немного воды. Въ присутствіи хлора выдѣляется іодъ, который оттитровываютъ сѣрноватистокислымъ натріемъ.

Точно такимъ же образомъ опредѣляютъ *хромовокислыя соли, перекись свинца и селеновую кислоту*. только для разложенія берутъ концентрированную соляную кислоту.

### в) Опредѣленіе теллуровой кислоты.

Если теллуровая кислота находится въ видѣ воду содержащей теллуровой кислоты ( $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) или въ видѣ теллуrowокислой соли, то опредѣленіе ея аналогично опредѣленію селеновой и хромовой кислотъ. Но если она представляетъ собою безводную кислоту или ангидридъ теллуровой кислоты, то анализъ ея не можетъ быть произведенъ непосредственно по вышеуказанному методу, потому что кипящая концентрированная соляная кислота на оба эти тѣла едва дѣйствуетъ. Но если ихъ предварительно растворить въ небольшомъ количествѣ концентрированнаго раствора *ѣдкаго кали* <sup>1)</sup> въ колбочкѣ для разложенія, затѣмъ, прибавивъ соляную кислоту, отогнать, то реакція возстановленія протекаетъ гладко:

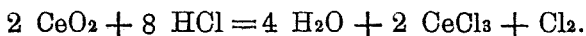


По этому уравненію  $1 \text{ Cl} = 1 \text{ J} = \frac{\text{Te}}{2} = \frac{127.6}{2} = 63.8 \text{ гр. Te.}$

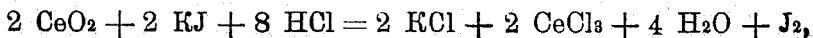
### с) Опредѣленіе окиси церія.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода =  $\frac{\text{CeO}_2}{10} = \frac{172.25}{10} = 17.225 \text{ гр. CeO}_2.$

Если окись церія находится въ смѣси съ большимъ количествомъ окисей лантана и дидимія, то при дестилляціи съ крѣпкой соляной кислотой въ *Bunsen*'овскомъ аппаратѣ происходитъ полное ея возстановленіе въ соль закиси церія:



Но если смѣсь содержитъ мало лантана и дидимія или если анализируемое вещество представляетъ собою чистую окись церія, то нагрѣваніе съ концентрированной соляной кислотой не оказываетъ никакого дѣйствія: окись церія не растворяется. При дѣйствіи же іодистоводородной кислоты возстановленіе легко совершается. Для производства опыта къ отвѣшенному веществу (около 0.67—0.68 въ колбу для разложенія (рис. 84) прибавляютъ 2 гр. іодистаго кали и концентрированной соляной кислоты и перего- няютъ,



причемъ выдѣлившійся іодъ въ видѣ фіолетоваго пара переходитъ вмѣстѣ съ парами воды въ реторту. При большихъ количествахъ

<sup>1)</sup> Въ ѣдкомъ натрѣ безводная теллуровая кислота также мало растворяется, какъ и ея ангидридъ, напротивъ, легко растворяется въ ѣдкомъ кали.

іода газоотводная трубка легко забивается, такъ какъ пары іода въ ней конденсируются въ твердый іодъ, вслѣдствіе чего колба часто лопається. Поэтому употребляютъ газоотводную трубку, не вытянутую на концѣ въ капилляръ, имѣющую просвѣтъ около 4 мм. При перегонкѣ необходимо избѣгать всякаго движенія воздуха изъ реторты въ колбу, въ противномъ случаѣ жидкость можетъ подняться по трубкѣ обратно въ колбу для разложенія; при нѣкоторой осторожности эта операція удается очень легко.

#### д) Опредѣленіе ванадіевоі кислоты.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора іода} = \frac{V_2O_5}{20} = \frac{182 \cdot 4}{20} = 9 \cdot 12 \text{ гр. } V_2O_5.$$

При кипяченіи ванадіевоі кислоты или ея солей съ концентрированной соляной кислотой происходитъ возстановленіе, сопровождающееся выдѣленіемъ хлора, ванадіевоі кислоты въ низшія степени окисленія. Къ сожалѣнію, это свойство ванадіевоі кислоты не можетъ быть использовано для ея опредѣленія, потому что, смотря по концентраціи раствора ванадіевоі и соляной кислотъ, выдѣляются различныя количества хлора. Ванадіевая кислота не возстановляется въ опредѣленный окисель, между тѣмъ какъ, по *Holverschaidl'у*,<sup>1)</sup> бромистоводородная кислота производитъ полное возстановленіе ея въ синюю соль ванадила, согласно уравненію:



Если освобожденный бромъ собрать въ іодистомъ калии и оттитровать выдѣлившейся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватисто-кислаго натрія, 1 к. см. котораго отвѣчаетъ 0.00912 гр.  $V_2O_5$ , то ванадій можетъ быть опредѣленъ съ большою точностью. Для производства опредѣленія вносятъ 0.3—0.5 гр. ванадіевокислой соли вмѣстѣ съ 1.5—2 гр. бромистаго калия въ колбу для разложенія *Bunsen'*овскаго аппарата (рис. 84, стр. 487), прибавляютъ 30 к. см. концентрированной соляной кислоты и поступаютъ, какъ при предыдущемъ методѣ. Разложеніе считаютъ законченнымъ, когда растворъ становится чисто *синимъ*.

При замѣнѣ бромистаго водорода іодистымъ водородомъ для разложенія ванадіевоі кислоты, послѣдняя возстановляется еще далѣе, почти до  $V_2O_3$ .<sup>2)</sup> Вполнѣ до  $V_2O_3$  ванадіевая кислота возстановляется, если ее до тѣхъ поръ подвергаютъ дестилляціи въ *Bunsen'*овскомъ аппаратѣ въ присутствіи іодистаго калия, концентрированной соляной кислоты и 1—2 к. см. сиропообразной фосфорной кислоты, пока совершенно не прекратится выдѣленіе паровъ іода, что по *Al. Steffan'у* всегда бываетъ, какъ только жидкость выпарится до  $\frac{1}{3}$  ея первоначальнаго объема.

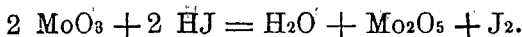
<sup>1)</sup> Dissertation, Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Friedheim und Euler B. B. 28 2067 (1895).

е) **Опредѣленіе молибденовой кислоты.<sup>1)</sup>**

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{MoO}_3}{10} = \frac{144}{10} = 14.4 \text{ гр. MoO}_3.$$

Опредѣленіе основано на томъ, что молибденовая кислота возстанавливается іодистымъ водородомъ въ пятиокись молибдена, причемъ выдѣляется іодъ:



*Примѣчаніе.* Этотъ методъ не имѣетъ никакого практическаго значенія, потому что очень трудно произвести количественно возстановленіе по вышеприведенному уравненію. При перегонкѣ раствора молибденовой кислоты съ іодистымъ калиемъ и концентрированной соляной кислотой въ *Bunsen*'овскомъ аппаратѣ до исчезновенія паровъ іода и появленія *свѣтло-зеленаго окрашиванія* раствора, получаютъ по *Gooch*'у и *Fairbanks*'у<sup>2)</sup> слишкомъ мало іода. Но если перегонку еще продолжать, то возстановленіе пойдетъ дальше, чѣмъ по вышеприведенному уравненію, и получится слишкомъ много іода. *Al. Steffan*,<sup>3)</sup> тщательно провѣрившій этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, вполне подтвердилъ наблюденія *Gooch*'а и *Fairbanks*'а. Бромистымъ водородомъ молибденовая кислота не возстановляется.

г) **Опредѣленіе ванадіевой и молибденовой кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.**

По *Al. Steffan*'у опредѣленіе ванадіевой кислоты наряду съ молибденовой можетъ быть произведено весьма точно слѣдующимъ образомъ. Опредѣляютъ ванадіевую кислоту по *Holwerscheidt*'у путемъ перегонки съ бромистымъ калиемъ и концентрированной соляной кислотой, пропусканіемъ выдѣляющагося брома въ іодистый калий и титрованіемъ выдѣлившагося іода (см. стр. 490). Содержимое колбы для разложенія, состоящее изъ ванадія въ видѣ соли ванадила и молибдена въ видѣ молибденовой кислоты, обрабатываютъ сѣроводородомъ въ бутылкѣ подъ давленіемъ, отфильтровываютъ сѣрнистый молибденъ въ тигель *Gooch*'а, превращаютъ его, какъ указано на стр. 200 а, въ  $\text{MoO}_3$  и взвѣшиваютъ.

Получающіеся по этому методу результаты не оставляютъ желать ничего лучшаго.

Такъ какъ бромистый водородъ не дѣйствуетъ на молибденовую кислоту, іодистымъ же водородомъ, она, напротивъ, возстанавливается, выдѣляя іодъ въ  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , то *Friedheim* и *Euler* дали слѣдующій методъ для опредѣленія ванадіевой и молибденовой кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи. Сначала дестиллируютъ смѣсь обѣихъ кислотъ по *Holwerscheidt*'у съ бромистымъ калиемъ

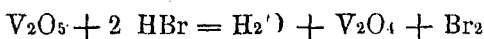
<sup>1)</sup> *Friedheim und Euler*. В. В. 28, 2067 (1895) и В. В. 29, 2981 (1896).

<sup>2)</sup> *Gooch und Fairbanks*, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* XIII, 101 (1897 и XIV, 317).

<sup>3)</sup> *Al. Steffan*, *Inaug. Dissertation*, Zürich 1902.

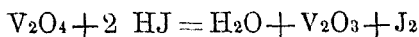


и соляной кислотой, причемъ пятиокись ванадія восстанавливается въ четырехокись:

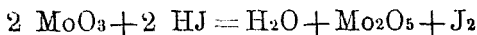


при этомъ выделяются 2 Br, которые опредѣляются іодометрически. Затѣмъ прибавляютъ къ охлажденному остатку послѣ перегонки іодистый калий, соляную кислоту и спровообразную фосфорную кислоту и перегоняютъ продолжаютъ, пока не прекратится выдѣленіе паровъ іода и растворъ не станетъ *свѣтлозеленымъ*.

Этой второй перегонкой четырехокись ванадія должна далѣе восстановиться въ  $V_2O_3$ :



причемъ должно освободиться столько же іода, сколько освобождается его при восстановленіи  $V_2O_5$  въ  $V_2O_4$ . Кроме того, молибденъ долженъ восстановиться въ  $Mo_2O_5$ :



Такимъ образомъ, если вычестъ изъ іода, полученнаго по прибавленіи іодистаго калия, то количество іода, которое получается при перегонкѣ съ бромистоводородной кислотой, то разность должна отвѣчать молибденовой кислотѣ. Однако, какъ это доказали *Gooch* и *Fairbanks*,<sup>1)</sup> дѣло обстоитъ не такъ.

Ошибка этого метода состоитъ въ томъ, что ванадіевая кислота только тогда вполне восстанавливается въ  $V_2O_3$ , когда растворъ отогнанъ до  $\frac{1}{3}$  его объема. При этомъ, однако, восстановленіе молибденовой кислоты не останавливается на  $Mo_2O_5$ : оно идетъ далѣе; выдѣляется слишкомъ много іода и получаются слишкомъ большія величины для молибденовой кислоты. Но если перегонку послѣ прибавленія іодистаго калия вести только до исчезновенія паровъ іода и появленія *свѣтлозеленаго* окрашиванія раствора, то ванадій не восстанавливается въ  $V_2O_3$  и тогда получаютъ слишкомъ малыя величины для молибденовой кислоты.

### g) Опредѣленіе хлоратовъ (солей хлорноватой кислоты)

производится точно такъ, какъ и опредѣленіе пиролюзита ( $MnO_2$ ) (см. стр. 488):



$$\frac{1}{10} \text{ граммъ-атома іода} = 1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора } Na_2S_2O_3 = \frac{KClO_3}{60} = \frac{122.6}{60} = 2.0433 \text{ гр. } KClO_3.$$

Многія окисляющія вещества могутъ быть опредѣлены іодометрическимъ путемъ, безъ предварительной перегонки съ соляной кислотой.

<sup>1)</sup> Наблюденія *Gooch'a* и *Fairbanks'a* подтверждены во всѣхъ отношеніяхъ *Al. Steffan'омъ* въ лабораторіи Цюрихскаго политехникума.

## 8. Определе́ніе растворимыхъ хроматовъ (хромовокислыхъ солей).

Къ кислому концентрированному раствору іодистаго калия прибавляютъ растворъ отвѣшеннаго хромата, разбавляютъ водой и титруютъ выдѣлившейся іодъ. Срав. установка титра раствора сѣрноватистоокислаго натрія двухромовокислымъ калиемъ (стр. 477).

## 9. Определе́ніе хлорноватистой кислоты.

Это определе́ніе примѣняется при анализѣ хлорной извести.

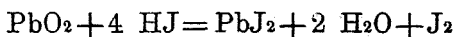
*Производство опредѣленія.* Въ тарированный стаканчикъ для взвѣшиванія всыпаютъ около 5 гр. хлорной извести, закрываютъ стаканчикъ и взвѣшиваютъ. Содержимое стаканчика смываютъ водой въ фарфоровую чашку, пестикомъ растираютъ до образованія равномерной кашицы, переливаютъ безъ потери ея черезъ воронку въ  $\frac{1}{2}$ -литровую колбу, дополняютъ послѣднюю водой до черты и тщательно взбалтываютъ. Къ 10 к. см десятипроцентнаго раствора іодистаго калия приливаютъ 20 к. см. полученнаго мутнаго раствора, подкисляютъ соляной кислотой и титруютъ выдѣлившейся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Результатъ выражаютъ въ процентахъ хлора.

*Примѣчаніе.* Если хлорная известь содержитъ хлорноватокислый кальцій, то послѣдній, при обработкѣ іодистымъ калиемъ и соляной кислотой, частью возстаивается, освобождая іодъ, который, понятно, оттитровывается и, какъ гипохлоритный хлоръ, (бѣлящій хлоръ) принимается въ расчетъ. Определе́ніе хлора гипохлорита въ присутствіи хлора хлората лучше всего производить хлорметрическимъ путемъ, при помощи мышьяковистой кислоты. См. соотв. мѣсто.

## 10. Определе́ніе перекиси свинца.

По видоизмѣненному *Topf*'омъ *Diehl*'евскому методу.<sup>1)</sup>

Этотъ методъ основанъ на томъ, что перекись свинца съ іодистымъ калиемъ въ уксуснокисломъ растворѣ возстаивается въ присутствіи большого количества уксуснокислой щелочи, выдѣляя іодъ, въ іодистый свинецъ.



Выдѣлившейся іодъ титруютъ по разбавленіи водой  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

*Производство опредѣленія.* Около 0.5 гр. вещества взбалтываютъ до тѣхъ поръ съ 1.2 гр. іодистаго калия, 10 гр. кристаллическаго уксуснокислаго натрія и 5 к. см. 5%-ной уксусной кислоты въ колбѣ Эрленмейера, пока не исчезнутъ темныя частички неразложившейся перекиси свинца. Послѣ этого разбавляютъ водой до 25 к. см. и титруютъ выдѣлившейся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистоокислаго натрія.

<sup>1)</sup> Diehl, Dingl. polyt. Journ. 242, стр. 196 и Topf, Z. f. analyt. Chem. XXVI (1887), стр. 296.

*Примѣчаніе.* Влажная перекась свинца при такой обработкѣ почти моментально разлагается, сильно высушенный матеріаль, напротивъ, требуетъ нѣсколькихъ минутъ для растворенія, поскольку только она растерта въ тончайшій порошокъ и просѣяна. Если же она растерта въ очень грубый порошокъ, то для полного разложенія ей требуется иногда или нѣсколько часовъ или она, вообще, не вполне разлагается.

Далѣе не слѣдуетъ употреблять слишкомъ много іодистаго калия, потому что въ такомъ случаѣ выдѣляется іодистый свинець. Выдѣленіе послѣдняго указываетъ на недостаточное количество уксуснокислаго натрія. Въ этомъ случаѣ прибавляютъ еще 3—5 гр. или еще больше уксуснокислаго натрія, а также нѣсколько кубическихъ сантиметровъ воды, взбалтываютъ до полного растворенія іодистаго свинца и лишь тогда разбавляютъ водой до 25 к. см. При этомъ долженъ получиться совершенно прозрачный растворъ, и слѣды іодистаго свинца не должны оставаться нерастворенными.

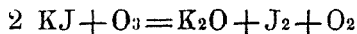
По этому методу можно анализировать также и сурикъ.

### II. Опредѣленіе количества озона въ озонированномъ кислородѣ.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4 \text{ гр. O}_3$$

#### а) По Schönbein'у.

Самый точный методъ опредѣленія озона состоитъ въ томъ что дѣйствуютъ на іодистый калий озонированнымъ кислородомъ причѣмъ выдѣляется іодъ:



который, по подкисленіи раствора разбавленной сѣрной кислотой, оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. сѣрноватистокислымъ натріемъ.

При этомъ не безразлично, дѣйствуетъ ли озонъ на *нейтральный* или *кислый* растворъ іодистаго калия. Въ послѣднемъ случаѣ выдѣляется слишкомъ много іода, въ первомъ, напротивъ, находятъ точно надлежащее количество іода, на что уже въ 1872 г. обратилъ вниманіе *сэръ В. С. Brodie* въ своей дѣйствительно классической работѣ. <sup>1)</sup> *Brodie* контролировалъ свои объемныя опредѣленія путемъ взвѣшиванія употребленнаго озона. На эту работу *Brodie*, кажется, не обратили вниманія, <sup>2)</sup> потому что многіе химики заняты съ тѣхъ поръ опредѣленіемъ озона іодометрическимъ путемъ, причѣмъ одни дѣйствуютъ этимъ газомъ на *кислый*, другіе—на *нейтральный* растворъ іодистаго калия, но никто изъ нихъ не подумалъ провѣрить полученные результаты путемъ взвѣшиванія употребленнаго озона. Лишь въ 1901 году эту задачу разрѣшили весьма просто *R. Ladenburg* и *R. Quasig*, <sup>3)</sup> которые о работѣ *Brodie*

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 162 (1872). S. 435—484.

<sup>2)</sup> R. Zuther и J. K. H. Jnglis, Z. f. physik. Ch. 48 (1903) S. 203.

<sup>3)</sup> В. В. 34 (1901) S. 1184.

ничего не знали. Ихъ методъ состоитъ въ томъ, что небольшіе шары, емкостью приблизительно въ 300—400 к. см., закрывающіеся стеклянными кранами, наполняютъ сначала сухимъ кислородомъ и взвѣшиваютъ, затѣмъ при той же температурѣ и томъ же давленіи кислородъ вытѣсняютъ озонированнымъ кислородомъ и снова взвѣшиваютъ. Увеличеніе вѣса, умноженное на 3, даетъ количество озона.

Чтобы оттитровывать теперь озонъ, *Ladenburg* и *Quasig* вытѣсняютъ газъ изъ шара дистиллированной водой и медленно пропускаютъ его черезъ нейтральный растворъ іодистаго калия, который затѣмъ, по прибавленіи эквивалентнаго количества сѣрной кислоты, оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватисто-кислаго натрія.

Опыты *Ladenburg*'а и *Quasig*'а я, вмѣстѣ съ *E. Anneler*'омъ, <sup>1)</sup> провѣрилъ самымъ тщательнымъ образомъ и вполне подтверждаю ихъ наблюденія. Но мы, по моему мнѣнію, нѣсколько улучшили методъ тѣмъ, что озонированный газъ не пропускаемъ черезъ растворъ іодистаго калия, но производимъ поглощеніе озонированнаго кислорода въ самомъ шарѣ, въ которомъ газъ находится. <sup>2)</sup>

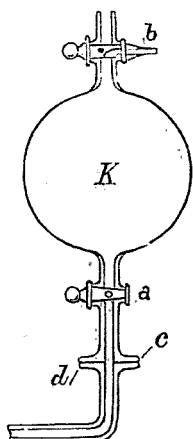


Рис. 85.

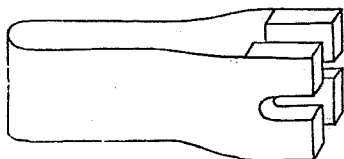


Рис. 86.

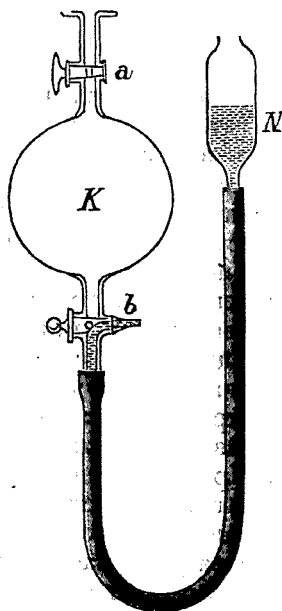


Рис. 87.

<sup>1)</sup> *F. P. Treadwell* und *E. Anneler*, *Z. f. anorg. Ch.* 48 (1905) S. 86.

<sup>2)</sup> Точно такъ поступаютъ *Nic. Techn* (*Z. für analyt. Chem.* 39 (1900), стр. 103) и *O. Brunck* (*Z. für angew. Chem.* 16 (1903), стр. 894).

*Производство опредѣленія.*

Стеклодуву заказываютъ два шара, по возможности равной емкости (около 300—400 к. см.), и, путемъ взвѣшиванія съ водой, устанавливаютъ точно ихъ емкость между обоими кранами а и б (рис. 85), съ внесеніемъ поправокъ, указанныхъ на стр. 377 и слѣд. Пусть объемомъ одного шара будетъ  $V_1$  к. см., объемъ второго —  $V_2$  к. см. и послѣдній пусть будетъ нѣсколько больше перваго.

Объемъ обоихъ шаровъ дѣлаютъ по способу *Bunsen*'а точно равными, для чего въ больший шаръ бросаютъ необходимое количество очень тонкихъ стеклянныхъ палочекъ.

Удѣльный вѣсъ стекла пусть будетъ равенъ 2.5. Такъ какъ второй шаръ больше перваго на  $V_2 - V_1$  к. см., то ко второму шару нужно прибавить  $\frac{V_2 - V_1}{2.5}$  гр. стекла. Такое количество стекла въ

видѣ тонкихъ палочекъ всовываютъ въ шаръ К. Затѣмъ дѣлаютъ шары одинаково тяжелыми. Одинъ шаръ вѣшаютъ на лѣвое, другой — на правое плечо коромысла и уравниваютъ ихъ, прибавляя стекло.

Послѣ этого пропускаютъ снизу вверхъ черезъ оба шара 1) чистый сухой кислородъ; 2) закрываютъ сначала нижній, затѣмъ верхній кранъ и, взвѣсивъ ихъ, убѣждаются въ равновѣсіи шаровъ. Еслибы равновѣсія не было, то снова пропускаютъ непродолжительное время кислородъ и т. д. до тѣхъ поръ, пока не наступитъ равновѣсіе. 3)

Послѣ этого вытѣсняютъ изъ перваго шара кислородъ озонированнымъ кислородомъ, 4) вѣшаютъ оба шара на вѣсы и приводятъ ихъ въ равновѣсіе разновѣсками. *Увеличеніе вѣса, умноженное на 3, даетъ количество озона.*

Для опредѣленія отвѣшеннаго количества озона путемъ титрованія поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Шаръ соединяютъ, какъ указано на рис. 87, посредствомъ каучуковой трубки со стекляннымъ резервуаромъ N, наполняютъ послѣдній дву нормальнымъ растворомъ іодистаго калия; заключенный въ каучуковой трубкѣ воздухъ вытѣсняютъ черезъ трехходовой кранъ b, выпускаютъ, поднимая вверхъ резервуаръ N и повернувъ надлежащимъ образомъ кранъ b, около 20—30 к. см. раствора въ шаръ К, тотчасъ закрываютъ кранъ b и удаляютъ N вмѣстѣ съ каучуковой трубкой. При проникновеніи въ шаръ раствора, послѣдній тотчасъ бурфетъ, и пространство надъ жидкостью выполняется бѣлымъ туманомъ, состоящимъ изъ  $J_2O_3$ . Сильно взбалтываютъ и даютъ постоять  $\frac{1}{2}$  часа; въ теченіе этого времени туманъ исчезаетъ, и поглощеніе озона закончено.

1) Для герметическаго соединенія шаровъ съ газъ приводящими трубками ихъ снабжаютъ тарелочными шлифами *Babo* (рис. 85 d и c), которые придавливаютъ другъ къ другу стальными дужками (рис. 86), снабженными кусками пробки.

2) Опытъ этотъ производятъ въ комнатѣ съ постоянной температурой.

3) Это можетъ быть произведено легко съ точностью до 0.0001—0.0002 гр.

4) Въ качествѣ озонизатора пользуются съ успѣхомъ озонизаторомъ *Berthelot*, примѣняя прерыватель тока *Wehnelt*'а.

Вслѣдъ за этимъ приступаютъ къ титрованію выдѣлившагося іода. Для этой цѣли ставятъ Эрленмейеровскую колбу подъ кранъ b, открываютъ послѣдній и затѣмъ верхній кранъ a. Выпустивъ жидкость, шаръ споласкиваютъ сначала растворомъ іодистаго калия, который вливаютъ черезъ a, <sup>1)</sup> затѣмъ водой. Содержимое Эрленмейеровской колбы подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой <sup>2)</sup> и титруютъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

*Примѣръ.* Емкость обоихъ шаровъ была равна 385·3 к. см., и увеличеніе въ вѣсѣ одного шара, по наполненіи его озонированнымъ кислородомъ, составляло 0·0040 гр. (при 19·9° С и 726·0 мм. давленія), слѣдовательно, въ этомъ шарѣ находилось  $3 \times 0·0040 = 0·0120$  гр. озона. Это количество озона выдѣлило изъ іодистаго калия количество іода, отвѣчающее 4·87 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора сѣрноватистокислаго натрія.

Но такъ какъ 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора сѣрноватистокислаго натрія отвѣчаетъ 0·0024 гр. озона, то затраченные 4·87 к. см. раствора тиосульфата отвѣчаютъ:  $4·87 \times 0·0024$  гр. = 0·0117 гр. озона, вмѣсто 0·0120 гр., найденныхъ путемъ взвѣшивания. Сколько же процентовъ кислорода было превращено въ озонъ?

Шаръ содержалъ при 0° и 760 мм. давленія  $V_0$  к. см. кислорода:

$$V_0 = \frac{385·3 \times 726 \times 273}{760 \times 292·9} = 343·1 \text{ к. см.}$$

Такое количество кислорода вѣситъ:

$$22391 : 32 = 343·1 : x$$

$$x = \frac{32 \times 343·1}{22391} = 0·4903 \text{ гр.}$$

Вѣсъ шара послѣ озонированія увеличился на 0·0040 гр., слѣдовательно, кислородъ + озонъ вѣсилъ  $0·4903 + 0·0040 = 0·4943$  гр., а такъ какъ по пропорціи

$$0·4943 : 0·0120 = 100 : x,$$

то  $x = \frac{1·2}{0·4943} = 2·42\%$  озона

Путемъ титрованія было найдено 0·0117 гр. озона, что отвѣчаетъ 2·37% озона, т. е. получилось почти то же самое число.

Въ одномъ богатомъ озонномъ газѣ путемъ *взвѣшивания* было найдено 8·92% и титрованіемъ 8·96% озона.

Этотъ методъ, какъ это доказали *Ladenburg* и *Quasig*, не оставляетъ желать ничего лучшаго.

<sup>1)</sup> Для вливанія раствора іодистаго калия прикрѣпляютъ на верхній конецъ шара короткую трубку съ тарелочнымъ шлифомъ и соединяютъ первую посредствомъ каучуковой трубки съ небольшою воронкой.

<sup>2)</sup> *Ladenburg* и *Quasig* совѣтуютъ прибавлять количество сѣрной кислоты точно эквивалентное имѣющемуся количеству іодистаго калия и избѣгать избытка сѣрной кислоты. Мы получали всегда одни и тѣ же результаты, независимо отъ того, брали ли мы вычисленное количество сѣрной кислоты или большой избытокъ ея.

Определение озона путем *взвѣшиванія* для практики оказывается слишкомъ сложнымъ, особенно въ виду того, что отмѣриваніе и взвѣшиваніе газа должно производиться въ помѣщеніи съ постоянной температурой, каковое условіе съ трудомъ выполнимо на фабрикахъ. Но такъ какъ титрованіе даетъ точно такіе же прекрасные результаты, то мы приводимъ слѣдующій

*Практическій методъ опредѣленія озона.*

Наполняютъ одинъ изъ вышеописанныхъ шаровъ, определенной емкости, дистиллированной водой, соединяютъ его посредствомъ тарелочнаго шлифа съ газоотводной трубкой озонизатора, вытѣсняютъ воду, которая, впрочемъ, озона почти не абсорбируетъ,<sup>1)</sup> озонированнымъ кислородомъ, закрываютъ сначала нижній кранъ, спустя нѣсколько секундъ — верхній кранъ. Затѣмъ, разъединивъ шаръ съ озонизаторомъ, быстро открываютъ верхній кранъ, чтобы установить въ шарѣ атмосферное давленіе, абсорбируютъ озонъ растворомъ іодистаго калия и титруютъ, какъ выше указано.

Вычисленіе производятъ слѣдующимъ образомъ:

Емкость шара =  $V$  к. см.

Титрованіемъ найдено  $p$  гр. озона.

Температура =  $t^{\circ}\text{C.}$ , высота барометра =  $B$  и упругость паровъ =  $w$ .

Количество кислорода составляетъ:  $V_0 = \frac{V \times (B - w) \times 273}{760 \times (273 + t)}$

и вѣсъ его:  $\frac{32 \times V_0}{22391}$  гр.

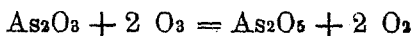
Количество кислорода + озонъ составляетъ:  $\frac{32 \times V_0}{22391} + \frac{p}{3}$

и процентное содержаніе озона въ смѣси:  $\left( \frac{32 \times V_0}{22391} + \frac{p}{3} \right) : p = 100 : x$

$x = \frac{100 \cdot p}{\frac{32 \times V_0}{22391} + \frac{p}{3}} = \frac{6717300 \cdot p}{96 V_0 + 22391 p} = \% \text{ озона.}$

*b) По Soret-Thénard'y.*<sup>2)</sup>

Озонъ абсорбируется количественно растворомъ мышьяковистой кислоты, согласно уравненію:



но по *Ladenburg'y*<sup>3)</sup> абсорбированіе происходитъ значительно медленнѣе, чѣмъ при іодистомъ калии, такъ что при *пропусканіи* озо-

<sup>1)</sup> По *R. Luther'y* и *I. K. H. Inglis'y* (loc. cit.) озонъ поглощается водою очень медленно, но въ значительной степени

<sup>2)</sup> *Compt. rend* 38 (1854), стр. 445, и 75 (1872), стр. 174.

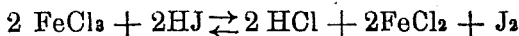
<sup>3)</sup> *B. V.* 36 (1903), стр. 115.

нированного кислорода через такой растворъ получаютъ большею частью слишкомъ малыя числа. Но если абсорбированіе производить въ шарѣ, то получаютъ очень хорошіе результаты. Такъ, *E. Anneler* нашелъ послѣ воздѣйствія въ теченіе 1 часа озонированнаго кислорода, содержавшаго 7.98% озона, на  $\frac{1}{10}$  н. растворъ мышьяковистой кислоты, при обратномъ титрованіи  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ іода 7.94% озона и въ смѣси, болѣе бѣдной озономъ, 2.83% озона, вмѣсто 2.61% дѣйствительнаго количества, найденнаго путемъ взвѣшиванія

Озонъ также поглощается кислой сѣрнистокислой щелочью <sup>1)</sup> и можетъ быть опредѣленъ путемъ абсорбированія его титрованнымъ растворомъ такой соли и обратнымъ титрованіемъ избытка кислой сѣрнистокислой соли іодомъ. Этотъ методъ, однако, по *Ladenburg*'у <sup>2)</sup> не настолько точенъ, какъ іодистокалиевый методъ, поэтому я не останавливаюсь на подробномъ описаніи его и ограничиваюсь лишь упоминаніемъ о немъ.

## 12. Опредѣленіе желѣза.

Этотъ впервые предложенный *Karl Mohr*'омъ <sup>3)</sup> методъ основывается на слѣдующей реакціи:



Такъ какъ эта реакція обратима, то, чтобы реакція протекала количественно по уравненію въ направленіи слѣва направо, необходимо присутствіе всегда *большою избытка* іодистоводородной кислоты

*Производство опредѣленія* Солянокислый растворъ отвѣшеннаго количества соли окиси желѣза вливаютъ въ бутылку, емкостью около 300 к см., съ притертой пробкой, нейтрализуютъ большую часть кислоты растворомъ ѣдкаго натра и вытѣсняютъ воздухъ, пропуская двуокись углерода. Прибавивъ затѣмъ около 5 гр. іодистаго калия, закрываютъ бутылку, взбалтываютъ и оставляютъ ее на холоду въ теченіи 20 минутъ. Послѣ этого оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія Какъ только исчезнетъ синее окрашиваніе, <sup>4)</sup> пропускаютъ еще CO<sub>2</sub>, закрываютъ и наблюдаютъ, не произойдетъ ли черезъ нѣсколько минутъ посинѣніе раствора. Если таковое появляется, то обезцвѣчиваютъ растворъ дальнѣйшимъ прибавленіемъ раствора тиосульфата, закрываютъ бутылку и смотрятъ снова, не вернется ли опять синее окрашиваніе. Появленіе послѣдняго служитъ признакомъ того, что растворъ содержитъ слишкомъ мало іодистаго калия. Опытъ повторяютъ, увеличивъ количество этой соли на 1—2 гр. При достаточномъ количествѣ іодистаго кали и лишь небольшомъ количествѣ свободной соляной

<sup>1)</sup> Нейтральная сѣрнистокислая щелочь для этого не годится, потому что она быстро окисляется уже однимъ чистымъ кислородомъ.

<sup>2)</sup> Loc. cit.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, стр. 53.

<sup>4)</sup> Прибавляютъ всегда крахмаль.

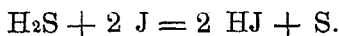


кислоты реакцію можно съ увѣренностью считать законченной черезъ 20 минутъ, при обыкновенной температурѣ. Результаты очень хороши.

### 13. Опредѣленіе сѣрнистаго водорода.

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{H}_2\text{S}}{20} = \frac{34 \cdot 076}{20} = 1 \cdot 7038 \text{ гр. H}_2\text{S.}$$

При прибавленіи къ сѣроводородной водѣ раствора іода  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется, причемъ выдѣляется сѣра:



Если необходимо опредѣлить количество сѣроводорода въ сѣроводородной водѣ, то отмѣренный пипеткой объемъ ея приливаютъ къ избытку  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода и титруютъ обратно избытокъ послѣдняго сѣрноватокислымъ натріемъ.

При не очень большомъ количествѣ сѣроводорода получаютъ непосредственно правильные результаты. Напротивъ, при большомъ количествѣ  $\text{H}_2\text{S}$ , выдѣлившаяся сѣра легко обволакиваетъ часть іода, что, впрочемъ, узнается по бурой окраскѣ сѣры; эта часть іода не оттитровывается тиосульфатомъ. Послѣ титрованія раствора сѣрноватокислымъ натріемъ, стеклянной палочкой снимаютъ сѣру, которая, если ея много, плаваетъ на поверхности въ видѣ кожицы, переносятъ ее въ небольшой цилиндръ съ пришлифованной пробкой, прибавляютъ 1—2 к. см. сѣрнистаго углерода и взбалтываютъ, отчего іодъ растворяется въ сѣроуглеродѣ съ фіолетовымъ окрашиваніемъ. Послѣ этого прибавляютъ по каплямъ  $\frac{1}{10}$  н. растворъ сѣрноватокислаго натрія и взбалтываютъ до исчезновенія фіолетовой окраски.<sup>1)</sup> Если все общее количество израсходованнаго тиосульфата вычесть изъ взятаго количества іода, то по разности можно вычислить количество  $\text{H}_2\text{S}$ , имѣющееся въ изслѣдуемой водѣ.<sup>2)</sup>

*Примѣчаніе.* Этотъ методъ можетъ быть съ успѣхомъ примененъ для опредѣленія сѣры въ растворимыхъ сульфидахъ. Сульфиды разлагаютъ, какъ указано на стр. 3, кислотой, выдѣляющійся  $\text{H}_2\text{S}$  пропускаютъ въ отмѣренное количество  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода и оттитровываютъ обратно, какъ выше указано, остав-

<sup>1)</sup> Выдѣленія сѣры въ видѣ сплошной пленки можетъ быть избѣгнуто даже и при большихъ количествахъ сѣры тѣмъ, что растворъ іода соответственно разбавляютъ водой, лишенной воздуха. *O. Brunk (Z. f. analyt. Ch. 45 (1906), стр. 541)* рекомендуетъ поэтому для титрованія сѣроводорода примѣнять, вмѣсто  $\frac{1}{10}$  нормальнаго,  $\frac{1}{100}$  нормальный растворъ іода, что дѣйствительно можно рекомендовать, если только вмѣются *небольшія* количества сѣроводорода, какъ, напр., въ минеральныхъ водахъ. Но если рѣчь идетъ объ опредѣленіи большихъ количествъ сѣроводорода въ сульфидахъ, разлагаемыхъ кислотами, причемъ  $\text{H}_2\text{S}$ —газъ долженъ быть пропускаемъ въ растворъ іода (см стр 247), то предпочтительнѣе работать съ  $\frac{1}{10}$  норм. растворомъ, потому что, въ противномъ случаѣ, придется либо употреблять очень большія количества жидкости для поглощенія сѣроводорода, либо исходить изъ очень малыхъ количествъ вещества, что только послужитъ во вредъ точности самого опредѣленія.

<sup>2)</sup> При непосредственномъ титрованіи сѣроводорода іодомъ получаютъ всегда невѣрные результаты. См. *O. Brunk, loc. cit.*

шее количество іода. При опредѣленіи сѣрнистыхъ щелочей растворъ послѣднихъ сильно разбавляютъ прокипяченной водой, слабо подкисляютъ уксусной кислотой, прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода и обратно титруютъ неизрасходованный іодъ.

#### Опредѣленіе сѣрводорода въ минеральныхъ водахъ.

Въ высокій литровый цилиндръ вливаютъ въ отмѣренное количество  $\frac{1}{100}$  н. раствора іода, бросаютъ 2 гр. іодистаго калия и приливаютъ 1000 к. см. воды. Взболтавъ, оттитровываютъ обратно избытокъ іода  $\frac{1}{100}$  н. растворомъ сѣрноватокислой соли. Для установки титра раствора іода отмѣриваютъ 10 к. см.  $\frac{1}{100}$  н. раствора іода, дополняютъ до литра прокипяченной водой, прибавляютъ 2 гр. іодистаго калия и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ тиосульфата.

#### 14. Определеніе мышьяковистой кислоты.

Производятъ титрованіе, какъ указано при установкѣ титра  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода (срав. стр. 478), т. е. въ щелочномъ растворѣ.<sup>1)</sup>

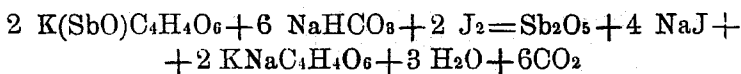
#### Опредѣленіе соединеній трехокси сурьмы.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода  $= \frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{40} = 7.21$  гр.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Sb}}{20} = 6.01$  гр. Sb.

Титрованіе производятъ точно такъ, какъ при мышьяковистой кислотѣ (см. стр. 478), съ той только разницей, что къ раствору необходимо прибавлять растворъ сегнетовой соли, чтобы воспрепятствовать осажденію сурьмянистой кислоты.

*Примѣръ. Определеніе сурьмы въ рвотномъ камнѣ* ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).

Если къ одному раствору рвотнаго камня въ присутствіи раствора крахмала приливать по каплямъ  $\frac{1}{10}$  н. растворъ іода, то первая капля вызываетъ остающееся синее окрашиваніе. Но если къ раствору прибавить двууглекислый натрій, то  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  количественно окислится въ  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ :



1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода  $= \frac{\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}{20} = \frac{332.390}{20} = 16.6195$  гр.

Растворяютъ 8.3098 гр. рвотнаго камня въ водѣ, доводятъ до  $\frac{1}{2}$  литра, отбираютъ 20 к. см. пипеткой, разбавляютъ въ стаканѣ водой до 100 к. см., прибавляютъ 20 к. см. раствора двууглекислаго натрія (20 гр. въ 1 литрѣ), затѣмъ немного раствора крах-

<sup>1)</sup> О титрованіи мышьяковистой кислоты въ *кисломъ* растворѣ см. *Györy Zeitschr. f. anal. Ch.* 32 1893, стр. 415.

мала и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ іода до синей окраски. Предположимъ, что для этого было затрачено  $t$  к. см. Процентное содержаніе чистаго рвотнаго камня въ соли вычисляется по уравненію:

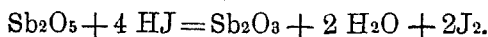
$$x = \frac{1.66195 \cdot 25 \cdot t}{8.3098} = 5 \cdot t = \% \text{ рвотнаго камня, процентное же}$$

содержаніе сурьмы въ соли =  $1.809 \cdot t = \% \text{ сурьмы.}$

Если имѣется кислый растворъ треххлористой сурьмы, то прибавляютъ къ нему винной кислоты, затѣмъ каплю фенолфталина, послѣ чего приливаютъ растворъ ѣдкаго натра до красной окраски, обезцвѣчиваютъ каплей соляной кислоты, прибавляютъ на каждыя 100 к. см. 20 к. см. раствора двууглекислаго натрія и титруютъ, какъ выше указано.

### 15. Опредѣленіе соединеній пятиокси сурьмы по A. Weller'y.<sup>1)</sup>

При нагрѣваніи пентавалентнаго соединенія сурьмы въ *Bunsen*-овскомъ аппаратѣ (рис. 84, стр. 487) съ іодистымъ калиемъ и концентрированной соляной кислотой сурьмяная кислота возстаетъ въ сурьмянистую кислоту, выдѣляя іодъ:

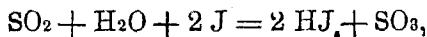


Іодъ перегоняютъ, собираютъ въ іодистомъ калии и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Методъ хорошъ.

### 15. Опредѣленіе сѣрнистой кислоты.

$$1000 \text{ ж. см. } \frac{1}{10} \text{ н. раствора іода} = \frac{\text{SO}_2}{20} = \frac{64.06}{20} = 3.203 \text{ гр. SO}_2.$$

Это опредѣленіе основано на слѣдующей реакціи:



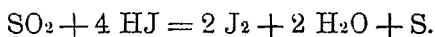
т. е. на окисленіи сѣрнистой кислоты іодомъ въ сѣрную кислоту. Если къ раствору сѣрнистой кислоты въ присутствіи крахмала приливать титрованный растворъ іода, то послѣ полнаго превращенія  $\text{SO}_2$  въ  $\text{SO}_3$  появляется синее окрашиваніе раствора. Но эта реакція, впервые примѣненная *Dupasquier* для опредѣленія іода, какъ доказалъ *Bunsen* (1854), только тогда протекаетъ количественно по вышеприведенному уравненію, когда растворъ сѣрнистой кислоты содержитъ не болѣе 0.04 вѣсовыхъ процента  $\text{SO}_2$ . При большей концентраціи сѣрнистой кислоты получаютъ весьма колеблющія числа. Эту неравномѣрность приписывали обратимости вышеприведенной реакціи, которую пытались устранить, производя титрованіе въ щелочномъ растворѣ<sup>2)</sup> и такимъ образомъ удаляя выдѣляющійся іодистый водородъ тотчасъ при его образованіи. Но и въ этомъ случаѣ также получаютъ невѣрные ре-

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm. 213, стр. 264.†

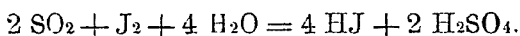
<sup>2)</sup> Прибавленіе углекислаго магнія и двууглекислаго натрія (*Fordos* и *Gelis*).

зультаты.<sup>1)</sup> *Finkener*<sup>2)</sup> доказываетъ, что вѣрные результаты получаются тогда, когда сѣрную кислоту приливаютъ къ раствору іода.

*J. Volhard*<sup>3)</sup> подтвердилъ наблюдение *Finkener*'а и, въ свою очередь, доказалъ, что ненормальности при титрованіи сѣрнистой кислоты растворомъ іода основаны не на обратимости реакціи, такъ какъ непосредственное прибавленіе 20% сѣрной кислоты не оказываетъ никакого дѣйствія на реакцію; неполное окисленіе двуокиси сѣры обусловливается скорѣе тѣмъ, что іодистый водородъ возстаивляетъ часть двуокиси сѣры въ сѣру:<sup>4)</sup>



Если сѣрнистую кислоту (разбавленную или концентрированную) приливать при постоянномъ помѣшиваніи къ раствору іода, то происходитъ полное окисленіе ея:



Напротивъ, при приливаніи раствора іода къ сѣрнистой кислотѣ происходятъ оба эти процесса:



Но и это объясненіе *Volhard*'а, по мнѣнію *Raschig*'а<sup>6)</sup> столь же мало выдерживаетъ критику, какъ и объясненіе *Bunsen*'а, такъ какъ при дѣйствіи іода на двуокись сѣры въ *разбавленномъ* растворѣ никогда не происходитъ выдѣленія сѣры. *Raschig* относитъ тѣ неправильности, которыя имѣютъ мѣсто при приливаніи раствора іода къ сѣрнистой кислотѣ, скорѣе къ потерѣ  $\text{SO}_2$ , происходящей вслѣдствіе улетучиванія.

*Такимъ образомъ, вѣрные результаты получаютъ всегда, если сѣрнистую кислоту приливать при постоянномъ помѣшиваніи къ раствору іода до обезцвѣчиванія.*

*При анализѣ сульфитовъ растворъ ихъ приливаютъ къ раствору іода, подкисленному соляной кислотой.*

## 17. Опредѣленіе формальдегида (формалина) по *G. Romijn*'у.<sup>7)</sup>

$$1000 \text{ н. см. } \frac{1}{4} \text{ н. раствора іода} = \frac{\text{COH}_2}{2} = \frac{30 \cdot 016}{2} = 15 \cdot 008 \text{ гр.}$$

<sup>1)</sup> По *E. Rupp*'у (*B. V.* 35 [1902], стр. 3694) полученіе правильныхъ результатовъ, всетаки, возможно по методу *Fordos* и *Gelis*'а, если сѣрнистая кислота будетъ дѣйствовать на *избытокъ раствора іода* въ присутствіи двууглекислаго натрія, по меньшей мѣрѣ,  $\frac{1}{4}$  часа, и если затѣмъ оттитровать избытокъ іода сѣрноватисто-вислымъ натріемъ.

<sup>2)</sup> *Finkener-Rose: Quantitative Analyse, VI Auflage, стр. 937 (1871).*

<sup>3)</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 242, 94.

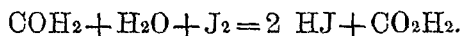
<sup>4)</sup> Если медленно приливать растворъ іода къ *не очень разбавленному* раствору  $\text{SO}_2$ , то очень скоро начинается выдѣленіе сѣры.

<sup>5)</sup> HJ дѣйствуетъ здѣсь, по *Volhard*'у, каталитически.

<sup>6)</sup> *Zeitschr. f. angew. Ch.* (1904), стр. 580.

<sup>7)</sup> *Zeitschr. f. anal. Chem.* 36 (1897), стр. 19.

*Принципъ.* Формальдегидъ (альдегидъ муравьиной кислоты) окисляется количественно іодомъ въ теченіе короткаго времени въ щелочномъ растворѣ въ муравьиную кислоту:



Формальдегидъ

Муравьиная кислота

*Производство опредѣленія.* Водный растворъ формальдегида, называемый въ продажѣ *формалиномъ*, содержитъ около 40% формальдегида. Для анализа разбавляютъ 10 *к. см.* формалина до 400 *к. см.* и такого приблизительно 1%-наго раствора берутъ 5 *к. см.* (=0.125 *к. см.* первоначальнаго раствора). Къ 5 *к. см.* разбавленнаго раствора формалина прибавляютъ 40 *к. см.*  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода и тотчасъ затѣмъ по каплямъ крѣпкаго раствора йдкаго натра до тѣхъ поръ, пока окраска не перейдетъ въ блѣдножелтый цвѣтъ, послѣ чего оставляютъ на 10 минутъ въ сторону. Подкисливъ затѣмъ соляной кислотой, обратно оттитровываютъ неизрасходованный іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

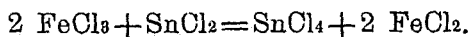
1 *к. см.*  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода = 0.0015008 *гр.* формальдегида.

### Методы возстановленія.

#### Опредѣленіе окиснаго желѣза по Fresenius'у. <sup>1)</sup>

По методамъ, до сихъ поръ описаннымъ, опредѣленію окиснаго желѣза должно было предшествовать возстановленіе его въ закисное желѣзо. Слѣдующій методъ, впервые намѣченный *Penny* и *Wallace'*омъ, <sup>2)</sup> но затѣмъ практически разработанный *Fresenius'*омъ, даетъ возможность опредѣлять желѣзо въ окисной формѣ съ большой точностью и скоростью.

Къ горячему солянокислому раствору хлорнаго желѣза прибавляютъ титрованный растворъ хлористаго олова до обезцвѣчиванія жидкости. При этомъ соль окиси желѣза возстановливается въ соль закиси желѣза:



Но такъ какъ конецъ реакціи непосредственно не легко подмѣчается, потому что возстановленіе послѣднихъ частицъ соли окиси желѣза протекаетъ медленно, то титрованіе производятъ большею частью нѣсколько поспѣшно и произвольно прибавляютъ нѣкоторый излишекъ хлористаго олова. Чтобы совершенно отчетливо устанавливать конецъ реакціи, *Fresenius* титруетъ обратно небольшой избытокъ хлористаго олова.

*Для этого опредѣленія необходимы:*

1. *Эмпирический растворъ хлорнаго желѣза опредѣленнаго содержания.* Его готовятъ, растворивъ въ соляной кислотѣ точно 10.03 *гр.* очищенной до-бѣла фортеціанной проволоки въ наклонно

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1, стр. 26, und Lehrbuch, VI, Auflage, Bd. II, s. 288.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. 149, S. 440.

поставленной колбѣ съ длинной шейкой, окисливъ хлорноватокислымъ калиемъ и вытѣснивъ избытокъ хлора продолжительнымъ кипяченіемъ. Полученное такимъ путемъ хлорное желѣзо смываютъ въ литровую колбу и дополняютъ точно до мѣтки водой. 50 к. см. этого раствора содержать 0.5 гр. чистаго желѣза.

2. *Растворъ хлористаго олова.* Нагрѣваютъ 25 гр. оловянной фольги (станніоля), прибавивъ нѣсколько капель платино-хлористоводородной кислоты, съ 50 к. см. соляной кислоты, уд. вѣса 1.134, въ закрытой часовымъ стекломъ фарфоровой чашкѣ въ теченіе 2 часовъ на водяной банѣ, прибавляютъ 150 к. см. соляной кислоты и столько же воды, фильтруютъ и разбавляютъ до 1 литра.

Такъ какъ растворъ хлористаго олова измѣняется на воздухѣ, то его сохраняютъ въ бутылкѣ, которая, съ одной стороны, соединена, какъ на рис. 78, стр. 412, съ бюреткой, съ другой—съ аппаратомъ Кирр'а для выдѣленія двуокиси углерода.

3. *Растворъ іода.* Приблизительно  $\frac{1}{10}$  н. растворъ, который не долженъ быть точно установленъ.

#### *Производство опредѣленія.*

Сначала точно устанавливаютъ соотношеніе между хлористымъ оловомъ и растворомъ іода. Отмѣриваютъ изъ бюретки 2 к. см. раствора хлористаго олова, разбавляютъ приблизительно до 60—70 к. см., прибавляютъ немного раствора крахмала и оттитровываютъ растворомъ іода до появленія сянго окрашиванія.

*Установка титра раствора хлористаго олова.* 50 к. см. раствора хлорнаго желѣза (=0.5 гр. желѣза) нагрѣваютъ до кипѣнія въ колбѣ, емкостью въ 200 к. см., прибавляютъ хлористаго олова до обезцвѣчиванія раствора, быстро охлаждають, вставивъ колбу въ холодную воду, прибавляютъ немного крахмала и затѣмъ растворъ іода до сянго окрашиванія.

#### *Опредѣленіе желѣза:*

50 к. см. солянокислаго раствора хлорнаго желѣза съ неизвѣстнымъ содержаніемъ желѣза титруютъ растворомъ хлористаго олова.

*Примѣръ. Опредѣленіе желѣза въ красномъ желѣзнякѣ.* 5 гр. растертой въ тонкій порошокъ руды прокалываютъ для разрушенія могущихъ въ ней находиться органическихъ веществъ, затѣмъ до тѣхъ поръ слабо кипятятъ въ колбѣ съ длинной шейкой съ концентрированной соляной кислотой, прибавивъ немного хлорноватокислаго калия, пока не растворится вся окись желѣза и останется бѣлый песокъ. Послѣ этого прибавляютъ 20 к. см. соляной кислоты и продолжаютъ кипятить, одновременно пропуская воздухъ до тѣхъ поръ, пока весь хлоръ не будетъ вытѣсненъ и пары уже не будутъ больше окрашивать іодно-калиеваго крахмала въ синій цвѣтъ.

Полученную такимъ путемъ жидкость точно разбавляютъ до 500 к. см., и 50 к. см. употребляютъ для анализа.

*Примѣръ.*

1. Установка титра раствора хлористаго олова.

А. 2 к. см. раствора хлористаго олова потребовали 7·2 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода.

1 к. см. раствора іода = 0·278 к. см.  $\text{SnCl}_2$

В. 50 к. см. раствора хлорнаго желѣза = 0·5 гр. желѣза потребовали до обезцвѣчиванія раствора . . . 30·34 к. см.  $\text{SnCl}_2$  и для обратнаго титрованія 0·51 к. см. раствора іода =

$$= 0·51 \times 0·28 = \frac{0·14 \text{ к. см. } \text{SnCl}_2}{\phantom{0·14 \text{ к. см. } \text{SnCl}_2}}$$

50 к. см. раств. хлорнаго желѣза = 0·5 гр. желѣза  
отвѣчаютъ = 30·20 к. см.  $\text{SnCl}_2$

$$1 \text{ к. см. } \text{SnCl}_2 = \frac{0·5}{30·20} = 0·01656 \text{ гр. желѣза.}$$

2. Титрованіе раствора руды.

50 к. см. = 0·5 гр. руды потребовали . . . . . 18·96 к. см.  $\text{SnCl}_2$  и для обратнаго титрованія 0·64 к. см. раствора іода =

$$= 0·64 \times 0·28 = \frac{0·18 \text{ к. см. } \text{SnCl}_2}{\phantom{0·18 \text{ к. см. } \text{SnCl}_2}}$$

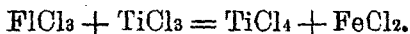
0·5 гр. руды отвѣчаютъ = 18·78 к. см.  $\text{SnCl}_2$  и содержатъ поэтому  $18·78 \times 0·01656 = 0·3110$  гр. Fe или въ процентахъ:

$$\begin{aligned} 0·5 : 0·3110 &= 100 : x \\ x &= 62·20\% \text{ желѣза.} \end{aligned}$$

**Опредѣленіе окиснаго желѣза по К. Knecht'у и Е. Hibbert'у <sup>1)</sup> посредствомъ хлористаго титана.**

$$\begin{aligned} 1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{TiCl}_3 &= \frac{0}{20} = 0·8 \text{ гр. кислорода} = \frac{\text{Fe}}{10} = \\ &= 5·59 \text{ гр. Fe.} \end{aligned}$$

*Принципъ метода.* Кислый растворъ соли окиси желѣза при дѣйствіи на холоду хлористаго титана тотчасъ возстановляется въ соль закиси желѣза:



*Приготовленіе раствора хлористаго титана.* Для этого употребляютъ концентрированный растворъ хлористаго титана, получаемый путемъ электролиза  $\text{TiCl}_4$  и имѣющійся въ настоящее время въ продажѣ. Такой концентрированный растворъ кипятятъ съ равнымъ объемомъ концентрированной соляной кислоты,<sup>2)</sup> послѣ чего разбавляютъ 10-кратнымъ объемомъ прокипяченной дистиллированной воды.

Чтобы предохранить растворъ отъ измѣненія, его сохраняютъ въ атмосферѣ водорода или двуокиси углерода. Для этого стеклянку

<sup>1)</sup> В. В. 36, стр. 1551.

<sup>2)</sup> Кипяченіе имѣетъ цѣлю вытѣсненіе быть можетъ присутствующаго водорода.

съ запасомъ раствора, которая съ одной стороны соединена съ бюреткой (рис. 78. стр. 412), соединяють съ другой стороны, не съ натронно-известковой трубкой N, какъ указано на рисункѣ, а съ Кірр'овскимъ аппаратомъ для выдѣленія водорода или съ аппаратомъ для выдѣленія двуокиси углерода.

### *Установка титра раствора хлористаго титана.*

Отмѣряють въ стаканѣ 50 к. см. эмпирическаго раствора хлорнаго желѣза (см. стр. 504<sup>1)</sup>) и при непрерывномъ помѣшываніи приливають растворъ хлористаго титана, пропуская постоянную струю двуокиси углерода въ стаканъ. Послѣ того какъ растворъ почти обезцвѣтится, прибавляютъ каплю раствора роданистаго калия и снова титруютъ до исчезновенія красной окраски.

Для производства опредѣленія желѣзи поступаютъ точно такъ же, какъ и при установкѣ титра.

### **Опредѣленіе закиснаго и окиснаго желѣза по титановому методу.**

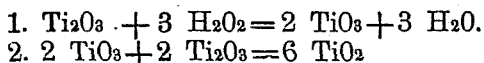
Сначала титруютъ закисное желѣзо растворомъ марганцовокислаго калия по прибавленіи сѣрнокислой соли закиси марганца (см. стр. 452) и затѣмъ все желѣзо хлористымъ титаномъ, какъ выше описано.

Этотъ методъ даетъ возможность весьма быстро производить опредѣленія и даетъ точные результаты; поэтому я его очень рекомендую.

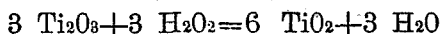
### **Опредѣленіе перекиси водорода.\*<sup>1)</sup>**

Если къ кислому раствору перекиси водорода приливать растворъ хлористаго титана, то растворъ окрашивается сначала въ желтый, затѣмъ въ темно-оранжевый, и, какъ только окраска достигнетъ максимальной интенсивности, дальнѣйшее прибавленіе хлористаго титана вызываетъ ослабленіе и, наконецъ, полное обезцвѣчиваніе раствора, что служитъ признакомъ конца возстановленія.

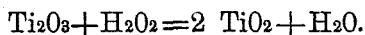
Реакція протекаетъ въ двухъ фазахъ; сначала образуется надтитановая кислота, которая затѣмъ возстановляется въ двуокись титана:



Слѣдовательно, вся реакція выразится уравненіемъ:



или



Вслѣдствіе измѣняемости титра раствора хлористаго титана, его устанавливаютъ передъ каждымъ опытомъ, какъ выше указано, по раствору хлорнаго желѣза и выражаютъ титръ въ грамахъ желѣза.

<sup>1)</sup> Knecht und Hibbert, В. В. 38 (1905), стр. 3324.



Предположимъ, что для восстановления 1 к. см. перекиси водорода потребовалось t к. см. раствора хлористаго титана, 1 к. см. котораго =  $\alpha$  гр. желѣза, отсюда

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 &= \alpha t : x \\ 55.9 : 17.008 &= \alpha t : x \\ x &= \frac{17.008. \alpha t}{55.9} \text{ гр. H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

и въ процентахъ:

$$30.407. \alpha t = \% \text{ H}_2\text{O}_2$$

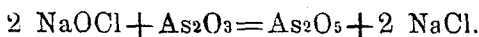
Если хотятъ результатъ выразить въ объемныхъ процентахъ активнаго кислорода (см. стр. 461), то получаютъ  $10013.86. \alpha t = \text{объемн. } \% \text{ кислорода.}$

Посредствомъ хлористаго титана можно также по *Knecht*'у и *Hibbert*'у опредѣлить и *надсприую кислоту*.<sup>1)</sup> Къ раствору персульфата прибавляютъ избытокъ хлористаго титана и оттитровываютъ избытокъ послѣдняго въ атмосферѣ двуокиси углерода растворомъ хлорнаго желѣза.

### Опредѣленіе хлорноватистой кислоты посредствомъ мышьяковистой кислоты.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  п.  $\text{As}_2\text{O}_3 = 3.545$  гр. хлора.

При дѣйствіи на растворъ соли хлорноватистой кислоты мышьяковистой кислотой, послѣдняя окисляется въ мышьяковую кислоту, хлорноватистоокисная же соль восстанавливается въ хлоридъ:



Конецъ реакціи узнается по появленію снѣга окрашиванія при дѣйствіи капли раствора на іодисто-калиево-крахмальную бумагу.

По этому методу анализируютъ хлорноватистоокислыя соли щелочныхъ металловъ и хлорную известь, причемъ результаты получаются болѣе надежныя, чѣмъ при іодометрическомъ методѣ, описанномъ на стр. 493, потому что на результатъ анализа не имѣетъ никакого вліянія присутствіе хлоратовъ, чего нельзя сказать о іодометрическомъ методѣ.

## Методы осажденія.

### 1. Опредѣленіе серебра по Gay-Lussac'у.

Этотъ въ высшей степени точный методъ, главнымъ образомъ, широко примѣняемый при изслѣдованіяхъ серебряныхъ сплавовъ, основанъ на осажденіи серебра изъ азотнокислаго раствора въ видѣ хлористаго серебра. Въ качествѣ осадителя употребляютъ растворъ поваренной соли.

<sup>1)</sup> *Knecht und Hibbert*, тамъ-же.

*Для этого метода опредѣленія необходимы:*

1. *Эмпирической нормальный растворъ поваренной соли.* 1000 к. см. раствора должны точно отвѣчать 5 гр. серебра и должны поэтому содержать точно эквивалентное этому количеству количество поваренной соли, т. е. 2·710 гр. Болѣе практично, какъ это мы ниже увидимъ, растворъ поваренной соли приготавливать нѣсколько болѣе слабымъ, приблизительно такимъ, чтобы 1001 к. см. его отвѣчали 5 гр. серебра. Поэтому растворяютъ 2·700 гр. химически чистой поваренной соли въ дистиллированной водѣ и доводятъ растворъ до 1 литра.

2. *Десятичный растворъ поваренной соли.* 100 к. см. вышеприведеннаго раствора разбавляютъ дистиллированной водой до 1 литра. Оба раствора поваренной соли приготавливаютъ въ лабораторіяхъ, въ которыхъ часто производятся опредѣленія серебра, въ большихъ количествахъ, и сохраняютъ ихъ въ стеклянкахъ, подобно изображенной на рис. 78, стр. 412. Стеклянка съ эмпирически нормальнымъ растворомъ соединена съ шпепткой, емкостью въ 100 к. см., а стеклянка съ десятичнымъ растворомъ поваренной соли—съ бюреткой.

*Установка титра раствора поваренной соли.*

Отвѣшиваютъ точно 0·5 гр. чистаго серебра <sup>1)</sup> (=  $\frac{1000}{1000}$ ), опускаютъ въ бутылку, емкостью въ 200 к. см., съ хорошо притертой суженной внизу стеклянной пробкой и растворяютъ его въ 10 к. см. не содержащей хлора азотной кислотѣ, уд. вѣса 1·2. Раствореніе ускоряютъ нагрѣваніемъ на песчаной банѣ. Когда серебро растворится, нагрѣваютъ до кипѣнія, чтобы разложить образовавшуюся азотистую кислоту. Сбравшіеся въ бутылкѣ бурые пары удаляютъ посредствомъ продуванія черезъ стеклянную, загнутую подъ прямымъ угломъ, трубку. Какъ только прекратится образованіе бурыхъ паровъ (что служатъ признакомъ полнаго разложенія азотистой кислоты), снимаютъ бутылку съ песчаной бани и даютъ ей охладиться. Послѣ охлажденія прибавляютъ точно 100 к. см. нормального раствора поваренной соли, закрываютъ пробкой и сильно взбалтываютъ до тѣхъ поръ, пока хлористое серебро не соберется въ комки и жидкость надъ осадкомъ не станетъ совершенно прозрачной.

Такъ какъ нормальный растворъ поваренной соли приготовленъ нѣсколько слабымъ, то осажденіе серебра бываетъ не совсемъ полное и его заканчиваютъ десятичнымъ растворомъ поваренной соли. Для этого изъ бюретки съ десятичнымъ растворомъ поваренной соли выпускаютъ вдоль стѣнки бутылки на поверхность жидкости  $\frac{1}{2}$  к. см., причемъ должно образоваться замѣтное облако хлористаго серебра. Жидкость снова взбалтываютъ, при-

<sup>1)</sup> Чистое серебро можно получать изъ мастерскихъ для отдѣленія золота и серебра отъ примѣсей въ Франкфуртѣ на Майнѣ, въ видѣ листового серебра. Чтобы точно отвѣсить 0·5 гр., серебра, отрѣзаютъ ножницами кусокъ, вѣсящій нѣсколько болѣе 0·5 гр. и путемъ тщательной обработки краевъ напильникомъ доводятъ его точно до 0·5 гр.

бавляютъ, послѣ ея проясненія, снова  $\frac{1}{2}$  к. см. десятичнаго раствора поваренной соли и смотрятъ, не образуется ли опять на поверхности облако хлористаго серебра. Если послѣднее образуется, то, послѣ взбалтыванія и проясненія жидкости, опять приливаютъ  $\frac{1}{2}$  к. см. раствора поваренной соли и повторяютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока образованіе хлористаго серебра уже больше не будетъ замѣчаться. Послѣдняя  $\frac{1}{2}$  к. см. въ расчетъ не принимается.

*Примѣръ.* 0·5 гр. (=1000) чистаго серебра потребовали для своего осажденія 100 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли +1 к. см. десятичнаго раствора поваренной соли, т. е. 100·1 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли отвѣчаютъ 1000 серебра; <sup>1)</sup> это и есть титръ раствора

*Производство опредѣленія серебра.* Чтобы получить вполне точные результаты, необходимо для анализа употреблять такое количество сплава, которое содержитъ столько же серебра, сколько было употреблено для установки титра, т. е. 0·5 гр. Поэтому приблизительное содержаніе серебра должно быть опредѣлено путемъ предварительнаго испытанія, и, на основаніи этого опредѣленія, вычисляютъ навѣску сплава, которую необходимо взять для анализа. Опредѣленіе приблизительнаго содержанія серебра можетъ быть произведено путемъ купелляціи или объемнымъ путемъ по нижеприводимому методу *Volhard'a*.

*Примѣръ.* Путемъ купелляціи было найдено, что изслѣдуемый сплавъ содержитъ  $\frac{800}{1000}$  чистаго серебра; такимъ образомъ, необходимо для титрованія отвѣсить такое количество сплава, которое содержитъ 0·5 гр. серебра; по пропорціи мы имѣемъ:

$$1:0\cdot8=x:0\cdot5$$

$$x=0\cdot625 \text{ гр.}$$

поэтому мы отвѣшиваемъ 0·625 гр. (=1250)<sup>2)</sup> сплава и поступаемъ точно такъ, какъ при установкѣ титра.

Для 1250 частей сплава требовали для осажденія серебра: 100 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли +3 к. см. десятичнаго раствора, т. е. содержащееся въ 1250 частяхъ сплава серебро было осаждено 100·3 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли. Такъ какъ по установленному титру 100·1 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли отвѣчаютъ 1000 частей серебра, то

$$100\cdot1:1000=100\cdot3:x$$

$$x=\frac{1000 \times 100\cdot3}{100\cdot1}=1002\cdot0 \text{ частей серебра}$$

въ 1250 частяхъ сплава, слѣдовательно, 1000 частей сплава содержатъ:

$$1250:1002\cdot0=1000:x$$

$$x=801\cdot6 \text{ частей чистаго серебра.}$$

<sup>1)</sup> Чтобы, по возможности, упростить вычисленіе, пробиреръ обозначаетъ навѣску въ 0·5 гр. числомъ 1000, 0·25 гр.—500, 0·1 гр.—200 и т. д.

<sup>2)</sup> Такъ какъ 0·5 гр.=1000, то  
 $0\cdot5:1000=0\cdot625:x$   
 $x=1250$

Этотъ способъ опредѣленія называютъ *французскимъ*, въ противоположность *нѣмецкому* или *голландскому методу*, по которому всегда отвѣшиваютъ 0.5 гр. (=1000) сплава и недостающее до 1000 частей серебра прибавляютъ. По послѣднему методу, приходится, правда, производить однимъ взвѣшиваніемъ больше, но зато расчетъ получается болѣе простой.

*Примѣръ.* Содержаніе серебра въ сплавѣ, опредѣленное купелицей =  $\frac{800}{1000}$ . Чтобы количество серебра довести до 1000, необходимо прибавить еще 200 чистаго серебра. Мы отвѣшиваемъ поэтому 0.5 гр. сплава и 0.1 гр. чистаго серебра (=200), растворяемъ въ азотной кислотѣ и титруемъ растворомъ поваренной соли.

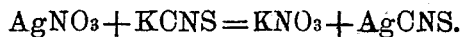
При титрованіи было израсходовано 100.25 к. см. нормальнаго раствора поваренной соли . . . . = 1002.5 к. см. десятичнаго раствора поваренной соли, а для титрованія 1000 чистаго серебра (=0.5 гр) . . = 1001.0 к. см.  
Разность = 1.5 к. см.

Такъ какъ 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора поваренной соли отвѣчаетъ  $\frac{1}{1000}$  <sup>1)</sup> серебра, то 1.5 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора поваренной соли отвѣчаетъ  $\frac{1.5}{1000}$  серебра. Поэтому, если это количество прибавить къ *принятому содержанію серебра* въ сплавѣ (въ данномъ случаѣ = 800), то получаютъ дѣйствительное содержаніе, т. е.  $800 + 1.5 = 801.5$  чистаго серебра.

## 2. Опредѣленіе серебра по Volhard'y.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. KCNS} = \frac{\text{Ag}}{10} = \frac{107.93}{10} = 10.793 \text{ гр. Ag.}$$

Если къ раствору серебра прибавить растворъ не содержащихъ хлора желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и азотной кислоты до исчезновенія бурой окраски соли желѣза и затѣмъ растворъ роданистой щелочи, то выпадаетъ бѣлое нерастворимое роданистое серебро:



Какъ только заканчивается осажденіе серебра, слѣдующая капля раствора роданистой щелочи образуетъ исчезающую красную окраску раствора (родановое желѣзо), что служитъ признакомъ конца реакціи.

*Для этого опредѣленія необходимы:*

1.  $\frac{1}{10}$  н. растворъ серебра. Растворяютъ 10.793 гр. чистаго серебра въ азотной кислотѣ, не содержащей хлора, кипятятъ до полного разложенія азотистой кислоты и разбавляютъ дистиллированной водой до 1 литра.

2.  $\frac{1}{10}$  н. растворъ роданистаго калия или роданистаго аммонія. Такъ какъ обѣ эти соли гигроскопичны и безъ разложенія не

<sup>1)</sup> Такъ какъ 1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора поваренной соли = 0.5 гр. серебра =  $\frac{1000}{1000}$  то 1 к. см. . . . . =  $\frac{1}{1000}$ .

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 190, стр. 23.

могутъ быть высушены, то нормальные растворы ихъ не могутъ быть приготовлены прямымъ отвѣшиваніемъ. Поэтому отвѣшиваютъ приблизительно теоретическое количество (около 10 гр. KCN или 9 гр.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ), растворяютъ до литра и устанавливаютъ титръ раствора  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ серебра.

3. *Растворъ желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ.* Къ насыщенному на холоду раствору желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ прибавляютъ азотной кислоты до исчезновения бурой окраски раствора. Приблизительно одно и то же количество этого индикатора употребляютъ при всѣхъ титрованіяхъ, а именно, на каждые 100 к. см. раствора около 1—2 к. см. раствора квасцовъ.

Для установки титра раствора роданистой щелочи 20 к. см. раствора серебра вливаютъ въ стаканъ, разбавляютъ приблизительно до 50 к. см. водой, прибавляютъ 1 к. см. раствора желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и приливаютъ изъ бюретки растворъ роданистой соли, при постоянномъ помѣшиваніи, пока не появится остающаяся розовая окраска жидкости.

### Опредѣленіе содержанія серебра въ серебряномъ сплавѣ.

Растворяютъ около 0.5 гр. очищеннаго до блеска сплава въ азотной кислотѣ, уд. вѣса 1.2, кипятятъ до разложенія азотной кислоты, разбавляютъ холодной водой приблизительно до 50 к. см., прибавляютъ 1—2 к. см. желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и далѣе поступаютъ точно такъ, какъ при установкѣ титра. Присутствіе металловъ, соли которыхъ безцвѣтны, не вліяетъ на точность метода. Только *ртутныя соли* не должны присутствовать, потому что роданистая и родановая ртуть нерастворимы. Также въ присутствіи металловъ, соли которыхъ окрашены, какъ никкель, кобальтъ, мѣдь, можно производить опредѣленіе серебра по этому методу, при условіи, чтобы содержаніе мѣди въ сплавѣ не превышало 60%. Но и въ богатыхъ мѣдью сплавахъ серебро можетъ быть опредѣлено слѣдующимъ образомъ. Его осаждаютъ небольшимъ избыткомъ роданистой щелочи, фильтруютъ, промываютъ вполнѣ водой, воронку вставляютъ въ колбу Эрленмейера, прокалываютъ фильтръ, содержимое послѣдняго смываютъ концентрированной азотной кислотой (удѣльный вѣсъ 1.4) въ колбу и  $\frac{3}{4}$  часа слабо кипятятъ. Такъ какъ образовавшаяся сѣрная кислота нѣсколько затрудняетъ титрованіе серебра, то къ раствору прибавляютъ послѣ разбавленія его водой приблизительно до 100 к. см., по каплямъ, концентрированнаго раствора азотнокислаго барія, до полного осажденія сѣрной кислоты, и оттитровываютъ затѣмъ серебро, не отфильтровывая сѣрнокислаго барія, какъ выше указано.

*Примѣчаніе.* Результаты, получающіеся по методу *Volhard'a*, всегда показываютъ нѣсколько больше серебра, приблизительно на 0.4%, чѣмъ слѣдуетъ ожидать по теоріи. Поэтому этотъ методъ не пригоденъ для изслѣдованія сплавовъ серебра въ пробирномъ искусствѣ.

Доказательствомъ этого можетъ служить слѣдующее. *Osann* опредѣлялъ самымъ тщательнымъ образомъ въ лабораторіи Цю-

рихскаго Политехникума содержаніе серебра въ швейцарскихъ двухфранковыхъ монетахъ, приче́мъ опредѣленія производились какъ по методу *Gay-Lussac'a* и *Volhard'a*, такъ и по методу купелляціи.

Славъ содержитъ въ тысячахъ частяхъ по

Gay-Lussac'у среднее изъ 113 опредѣленій	методу купелляціи среднее изъ 59 опредѣленій	Volhard'у <sup>1)</sup> среднее изъ 182 опредѣленій
835.6	834.9	839.2

Упомяну еще, что, при опредѣленіи серебра по *Volhard'* овскому методу, поступали точно такъ, какъ было описано при *Gay-Lussac'* овскомъ методѣ (срав. стр 508), т. е. исходили изъ 1000 частей серебра, большую часть серебра осаждали 100 кубическихкими сантиметрами эмпирически-нормального раствора роданистаго калия и кончали титрованіе десятичнымъ нормальнымъ растворомъ роданистаго калия.

Количество расходуемаго роданистаго калия всегда очень велико. Какъ показываютъ опыты *C. Hoitsema*, <sup>2)</sup> кажется, что свѣже-осажденное роданистое серебро обладаетъ способностью поглощать значительныя количества роданистаго калия.

### 3. Опредѣленіе хлора.

#### а) По *Volhard'*у.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{10}$   $\text{Cl} = 3.545$  гр. хлора.

Къ раствору хлорида прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра и излишекъ послѣдняго оттитровываютъ, по прибавленіи желѣзно-аммоніевыхъ квасцовъ и азотной кислоты, роданистымъ калиемъ. По затраченному количеству серебра вычисляютъ количество хлора.

#### б) По *Fr. Mohr'*у.

Если къ нейтральному раствору хлористаго щелочного или щелочно-земельнаго металла прибавить нѣсколько капель нейтральнаго раствора хромовокислаго калия <sup>3)</sup> и затѣмъ прилить растворъ серебра, то въ мѣстѣ паденія капель образуется красный осадокъ хромовокислаго серебра, который при взбалтываніи тотчасъ исчезаетъ, такъ какъ между хромовокислымъ серебромъ и хлори-

<sup>1)</sup> Считаю необходимымъ указать, что эти три параллельныхъ опредѣленія производились всегда съ одной и той же монетой.

<sup>2)</sup> *Z. f. angew. Ch.* (1904), стр. 647.

<sup>3)</sup> *Lunge* совѣтуетъ употреблять въ качествѣ индикатора мышьяковокислый натрій. Это весьма цѣлесообразно, такъ какъ переходъ безцвѣтнаго раствора въ бурый очень легко можетъ быть замѣченъ.

стой щелочью происходит обменное разложение, причем образуются хлористое серебро и хромовокислая щелочь:



Но какъ только весь хлоръ превратится въ хлористое серебро, такъ послѣдующая капля раствора серебра окраситъ жидкость въ остающійся красноватый цвѣтъ. Этотъ методъ даетъ прекрасные результаты при небольшихъ количествахъ хлора въ концентрированномъ растворѣ. Если же титруемое количество жидкости очень велико, то получающіеся результаты не очень точны. Во всякомъ случаѣ, необходимо путемъ параллельнаго опыта опредѣлить, сколько раствора серебра нужно прибавить, чтобы вызвать красное окрашивание раствора, и найденное такимъ образомъ количество вычесть изъ количества, опредѣленнаго при действительномъ изслѣдованіи.

#### 4. Опредѣленіе брома.

##### а) По Volhard'y.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{10}$  Br = 7.996 гр. брома.

Поступаютъ точно такъ, какъ при опредѣленіи хлора.

##### б) По Fr. Mohr'y.

Поступаютъ точно такъ, какъ при опредѣленіи хлора.

#### 5. Опредѣленіе іода по Volhard'y.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{10}$  J = 12.697 гр. іода.

При образованіи іодистаго серебра въ растворѣ іодистой соли первое всегда обволакиваетъ измѣримое количество растворимаго іодида или азотнокислаго серебра, такъ что титрованіе не можетъ быть произведено непосредственно, какъ при хлорѣ или бромѣ.

Напротивъ, по Volhard'y получаютъ весьма точные результаты слѣдующимъ образомъ. Растворъ іодида вливаютъ въ бутылку съ притертой пробкой, разбавляютъ до 200 — 300 к. см. и прибавляютъ, при частомъ взбалтываніи, растворъ серебра до тѣхъ поръ, пока желтый осадокъ не соберется въ комки и жидкость надъ нимъ не станетъ прозрачною. До тѣхъ поръ, пока растворъ сохраняетъ молочнo-мутный видъ, осажденіе іода считается незаконченнымъ, поэтому въ такихъ случаяхъ прибавляютъ еще немного азотнокислаго серебра и снова взбалтываютъ, чтобы разложить іодидъ, который можетъ быть увлеченъ осадкомъ. Лишь послѣ этого прибавляютъ желѣзно-аммоніевые квасцы,<sup>1)</sup> обратно оттитровываютъ избытокъ серебра роданистымъ калиемъ и вычисляютъ іодъ по затраченному количеству серебра.

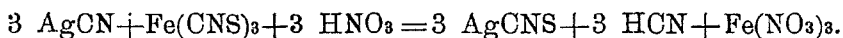
<sup>1)</sup> Соль окиси желѣза не должна быть прибавлена до полнаго осажденія іода въ видѣ іодистаго серебра, потому что она въ кислотномъ растворѣ дѣйствуетъ окисляюще на іодистый водородъ, выдѣляя іодъ. Іодистое же серебро не оказываетъ никакого дѣйствія на соль окиси желѣза.

## 6. Опредѣленіе ціана.

### а) По Volhard'y.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н.  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{10}$  CN = 2.601 гр. CN.

Если къ раствору ціанистаго калия прибавить избытокъ раствора серебра и затѣмъ оттитровать неизрасходованное серебро роданистымъ калиемъ, примѣняя въ качествѣ индикатора соль окиси желѣза, то отчетливый конецъ реакціи не получится, такъ какъ ціанистое серебро дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ на родановое желѣзо:

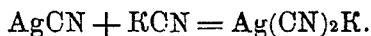


Красный цвѣтъ будетъ всегда исчезать при малѣйшемъ взбалтываніи. Если же къ нейтральному раствору ціанистой соли прибавить избытокъ раствора серебра, слабо подкислить азотной кислотой, довести въ измѣрительной колбѣ, подходящей емкости, водой до мѣтки и отфильтровать черезъ другой фильтръ, то можно въ отмѣренной части фильтрата обратно оттитровать избытокъ серебра роданистымъ калиемъ.

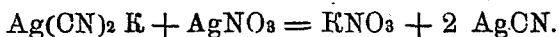
### б) По Liebig'y.<sup>1)</sup>

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{6}$  CN = 5.202 гр. CN.

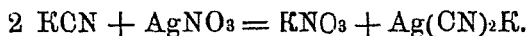
При прибавленіи къ нейтральному или щелочному раствору ціанистой щелочи по каплямъ раствора азотнокислаго серебра, образуется въ мѣстѣ паденія капель бѣлый осадокъ ціанистаго серебра, тотчасъ исчезающій при легкомъ помѣшиваніи жидкости, такъ какъ ціанистое серебро растворяется въ имѣющемся избыткѣ ціанистой щелочи, съ образованіемъ серебряносинеродистаго калия:



Какъ только весь ціанъ превратится въ серебряносинеродистый калий, слѣдующая за этимъ капля раствора даетъ неисчезающую муть:



Поэтому вся реакція можетъ быть выражена уравненіемъ:



Такимъ образомъ 1 Ag отвѣчаетъ 2 CN, и конецъ реакціи указывается образованіемъ неисчезающей мути.

Для производства титрованія вливаютъ въ стаканъ растворъ ціанистаго щелочнаго металла, прибавляютъ немного ѣдкаго кали и разбавляютъ приблизительно до 100 к. см. Стаканъ ставятъ на кусокъ черной глянцевитой бумаги и титруютъ при постоянномъ помѣшиваніи до образованія остающейся мути.

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 77, стр. 102.



Если титрованію подлежатъ свободная синильная кислота, то растворъ пересыщаютъ ѣдкимъ кали и далѣе поступаютъ, какъ выше указано.

### Опредѣленіе хлора и ціана при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Сначала опредѣляютъ по *Liebig*'у содержаніе ціана, затѣмъ прибавляютъ достаточное количество раствора серебра для превращенія всего ціана и хлора въ серебряную соль, подкисляютъ азотной кислотой, разбавляютъ водой въ измѣрительной колбѣ, подходящей емкости до опредѣленнаго объема, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и обратно оттитровываютъ избытокъ серебра въ аликвотной части фильтрата роданистымъ калиемъ по *Volhard*'у. Способъ вычисленія ціана и хлора можетъ быть данъ слѣдующимъ примѣромъ.

Чтобы оттитровать ціанъ по *Liebig*'у, на 10 к. см. раствора затрачено было  $t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра. Затѣмъ былъ прибавленъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра (въ общемъ было прилито  $T$  к. см. раствора серебра), подкислено азотной кислотой, растворъ разбавленъ до 200 к. см.,<sup>1)</sup> отфильтровано черезъ сухой фильтръ и опредѣленъ избытокъ серебра въ 100 к. см. фильтрата  $t_1$  кубическими сантиметрами роданистаго калия. Такимъ образомъ, количество ціана составляетъ:  $t \cdot 0.005202$  гр., и хлора  $[T - 2(t + t_1)] \cdot 0.003545$  гр.

### 7. Определеніе роданистоводородной кислоты по *Volhard*'у.

1000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $\text{AgNO}_3 = \frac{1}{10} \cdot \text{HCNS} = 5.9078$  гр.  $\text{HCNS}$ .

Это опредѣленіе противоположно опредѣленію серебра (срав. стр. 511). Къ раствору прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра, подкисляютъ азотной кислотой, прибавляютъ желѣзно-аммоніевые квасцы и обратно титруютъ излишекъ серебра  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ роданистаго калия.

### Опредѣленіе роданистоводородной и ціанистоводородной кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Къ раствору прибавляютъ немного ѣдкаго кали, прибавляютъ приблизительно до 100 к. см. и оттитровываютъ ціанъ по *Liebig*'у (стр. 515). Затѣмъ приливаютъ избытокъ раствора серебра, подкисляютъ азотной кислотой, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и въ аликвотной части фильтрата обратно оттитровываютъ излишекъ серебра роданистымъ калиемъ по *Volhard*'у.

### Опредѣленіе хлористоводородной, ціанистоводородной и роданистоводородной кислотъ при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Въ одной пробѣ опредѣляютъ ціанъ по *Liebig*'у. Ко второй пробѣ прибавляютъ избытокъ  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра, подкисляютъ азот-

<sup>1)</sup> Эту операцію производятъ въ измѣрительной колбѣ. Послѣ подкисленія раствора послѣдній разбавляютъ водой до мѣтки, перемѣшиваютъ и фильтруютъ.

ной кислотой, фильтруютъ, промываютъ осадокъ водой и опредѣляютъ въ фильтратѣ избытокъ серебра по *Volhard*'у. Промытый осадокъ смываютъ, проколовъ фильтръ, концентрированной азотной кислотой въ колбу и кипятятъ  $\frac{3}{4}$  часа. При этомъ роданистое и цианистое серебро растворяются, а хлористое серебро остается нерствореннымъ. Разбавивъ затѣмъ растворъ приблизительно до 100 к. см., прибавляютъ достаточное количество азотнокислаго барія для осаждения сѣрной кислоты и, не отфильтровавъ хлористаго серебра и сѣрнокислаго барія, оттитровываютъ цианистое и роданистое серебро  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ роданистаго калия, по *Volhard*'у.

Вычисленіе производятъ слѣдующимъ образомъ: Чтобы оттитровать цианъ въ *щелочномъ* растворѣ, было израсходовано  $t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра и для осажденія того же самаго количества циана въ кислотомъ растворѣ потребовалось  $2 t$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра.

Чтобы осадить хлоръ + цианъ + роданъ въ кислотомъ растворѣ, было израсходовано  $T$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора серебра.

Для осажденія цианистаго серебра + роданистое серебро затрачено было  $t_1$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора  $KCNS$ .

Поэтому мы имѣемъ:

$$\text{цианъ} = t \times 0.005202 \text{ гр. CN.}$$

$$\text{роданъ} = (t_1 - 2t) \times 0.00581 \text{ гр. CNS.}$$

$$\text{хлоръ} = (T - t_1) \times 0.003545 \text{ гр. Cl.}$$

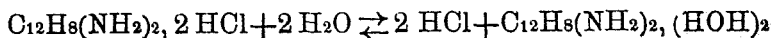
### Опредѣленіе сѣрной кислоты по *Raschig*'у \*<sup>1)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. NaOH} = \frac{H_2SO_4}{20} = \frac{98.076}{20} = 4.9038 \text{ гр. } H_2SO_4.$$

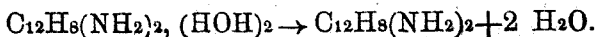
Этотъ методъ, являющійся развитіемъ метода *Wolf*'а *Müller*'а,<sup>2)</sup> основанъ на слѣдующихъ фактахъ:

1. На чрезвычайно малой растворимости сѣрнокислаго бензидина  $C_{12}H_8(NH_2)_2$ ,  $H_2SO_4$  и

2. На томъ обстоятельстве, что бензидинъ, какъ слабое основаніе, образуетъ съ сильными кислотами соли, которыя въ водномъ растворѣ сильно гидролитически расщепляются на свободную кислоту и нейтрально реагирующій по отношенію къ фенолфталеину бензидинъ. Такъ, хлоргидратъ бензидина распадается согласно уравненію:



на соляную кислоту и бензидингидратъ, который, какъ очень слабое основаніе, подвергается дальнѣйшему распаденію:

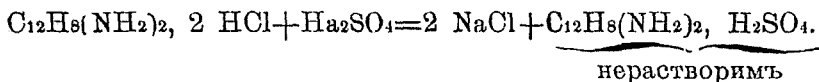


<sup>1)</sup> *F. Raschig*, *Zeitschr. f. angew. Ch.* 1903, стр. 617 и 818.

<sup>2)</sup> *Wolf Müller*, *B. B.* 35 (1902), стр. 1587 и *Wolf Müller* и *Dürkes*, *Zeitschr. f. analyt. Ch.* 42 (1903), стр. 477.

Поэтому водный раствор хлоргидрата бензидина относится как раствор соляной кислоты и бензидина, и такъ какъ послѣдній нейтраленъ относительно фенолфталеина, то все количество соляной кислоты можетъ быть оттитровано ѣдкой щелочью въ присутствіи этого индикатора.

Если къ раствору хлоргидрата бензидина, титръ котораго извѣстенъ,<sup>1)</sup> прибавить нейтральный сульфатъ щелочнаго металла, то образуется, согласно уравненію:



хлористый натрій, причемъ выдѣляется сульфатъ бензидина; другими словами, *исчезаетъ количество соляной кислоты, эквивалентное сѣрной кислотѣ*. Это количество *Wolf Müller* измѣряетъ, отфильтровавъ осадокъ путемъ титрованія оставшейся кислоты и вычитаніемъ полученнаго результата изъ первоначально имѣвшейся соляной кислоты.

Если сѣрная кислота связана съ *тяжелыми* металлами, то послѣдніе должны быть удалены передъ титрованіемъ оставшейся кислоты. *Raschig* избавляетъ себя отъ этого труда тѣмъ, что онъ отфильтровываетъ сѣрнокислый бензидинъ, промываетъ и суспендирующий сульфатъ бензидина въ водѣ *непосредственно* оттитровываетъ при 50°  $\frac{1}{10}$  н. ѣдкаго натра.

Необходимый для осажденія сѣрной кислоты реактивъ готовится по *Raschig*'у слѣдующимъ образомъ: тщательно растираютъ 40 гр. бензидина съ 40 к. см. воды; кашицу смываютъ въ литровую колбу приблизительно  $\frac{3}{4}$  литра воды, прибавляютъ 50 к. см. концентрированной соляной кислоты ( $d = 1.19$ ), дополняютъ до марки водой и взбалтываютъ. Въ короткое время все растворяется съ образованіемъ бурой жидкости, которую, если нужно, отфильтровываютъ. Разбавивъ этотъ растворъ въ 20 разъ, получаютъ необходимый реактивъ для осажденія сѣрной кислоты.

#### *Производство опредѣленія.*

Приливаютъ, помѣшивая, на холоду нейтральный или очень слабокислый растворъ сульфата къ раствору бензидина, причемъ для осажденія 0,1 гр. сѣрной кислоты примѣняютъ 150 к. см. разбавленнаго раствора хлоргидрата бензидина. Тотчасъ выдѣляется сѣрнокислый бензидинъ въ видѣ кристаллическаго осадка, который отфильтровываютъ черезъ пять минутъ слѣдующимъ образомъ.

Въ воронку емкостью въ 200 к. см., вставленную посредствомъ резиновой пробки въ колбу для фильтрованія подъ давленіемъ, кладутъ сѣтчатую фарфоровую пластинку *Witt*'а, верхній диаметръ которой 40 мм., а нижній—35 мм. На эту пластинку накладываютъ два влажныхъ бумажныхъ фильтра, диаметръ кото-

<sup>1)</sup> Прозрачный растворъ хлоргидрата бензидина въ водѣ не можетъ быть полученъ, вслѣдствіе отщепленія нерастворимаго бензидина; поэтому прибавляютъ немного соляной кислоты до проясненія раствора.

рыхъ 46 мм.; бумажные фильтры плотно присасываютъ къ пластинкѣ посредствомъ насоса, а выступающую вокругъ пластинки бумажную полоску шириной въ 3 мм. загибаютъ посредствомъ ребра сплющенной стеклянной палочки въ складку. Черезъ такой фильтръ сливаютъ жидкость съ осадка, послѣдній смываютъ на фильтрѣ посредствомъ маточнаго раствора и отсасываютъ его, насколько возможно; теперь промываютъ 10—15 к см воды въ нѣсколько приемовъ, каждый разъ тщательно отсасывая.

Осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ, но безъ фарфоровой пластинки, переносятъ въ эрленмейеровскую колбу, прибавляютъ 50 к. см. воды, закрываютъ резиновой пробкой, сильно взбалтываютъ до разрыва бумаги на волокна и до превращенія сѣрно-кислаго бензидина въ мелкораздробленное состояніе. Вынувъ затѣмъ пробку, смываютъ ее, а также и шейку колбы, прибавляютъ 1 каплю фенолфталеина, нагреваютъ приблизительно до 50° и титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. ѣдкаго натра. Какъ только появится исчезающая красная окраска, нагреваютъ до кипѣнія, чтобы быть вполне увѣреннымъ, что не осталось частицъ неразложившагося сѣрнокислаго бензидина; если при кипяченіи наступаетъ обезцвѣчиваніе, то дотитровываютъ ѣдкимъ натромъ.

*Примѣчаніе.* По этому методу можно точно опредѣлять свободную и связанную сѣрную кислоту, при условіи отсутствія солей окиси желѣза. Сѣрнокислая соль окиси желѣза оклюдируется сѣрнокислымъ бензидиномъ, что дѣлаетъ невозможнымъ точное титрованіе. Такъ какъ закисное желѣзо не влияетъ на эту реакцію, то *Ruschig* восстанавливаетъ могущую присутствовать окись желѣза солянокислымъ гидратомъ, послѣ чего производитъ осажденіе и титрованіе, какъ выше описано. Интересующихся подробностями я отсылаю къ оригинальной работѣ *Ruschig*'а.<sup>1)</sup>

## 8. Опредѣленіе сѣрной кислоты по Andrews'у.<sup>2)</sup>

$$1000 \text{ к. см. } \frac{1}{10} \text{ н. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{30} = \frac{98.076}{30} = 3.2692 \text{ гр. H}_2\text{SO}_4.$$

Къ раствору сульфата прибавляютъ избытокъ солянокислаго раствора хромовокислаго барія, причемъ выпадаетъ сѣрнокислый барій, между тѣмъ какъ освобождается эквивалентное сѣрной кислоты количество хромовой кислоты. Если затѣмъ растворъ нейтрализовать амміакомъ или углекислымъ кальціемъ, то выпадаетъ избытокъ хромовокислаго барія, который отфильтровываютъ вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ. Въ фильтратѣ опредѣляютъ освобожденную сѣрной кислотой хромовую кислоту іодометрическимъ пу-

<sup>1)</sup> Методъ *Ruschig*'а заслуживаетъ безусловно вниманія. *V. Knorre* примѣнилъ его для опредѣленія сѣры въ пиридахъ и пришелъ къ тому заключенію, что бензидиновый методъ *превосходитъ* по точности вѣсовой методъ опредѣленія сѣры въ пиридахъ, который, какъ извѣстно, даетъ большія ошибки (см. *Chem. Industr.* 28, 2 (1905)). *Ruschig* примѣняетъ свой методъ съ успѣхомъ для опредѣленія такихъ малыхъ количествъ сѣрной кислоты, какія встрѣчаются въ питьевыхъ водахъ. (см. *Z. f. angew. Ch.* 19 3 (1906)).

*Прим. переводчика.*

<sup>2)</sup> *Amer. Chem. Journ.* 2, стр. 567.

темъ, для чего подкисляютъ соляной кислотой, прибавляютъ іодистый калий и выдѣлившійся іодъ оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистоокислаго натрія.

Употребляемый при этомъ методъ хромовокислый барій долженъ быть свободенъ отъ растворимыхъ хроматовъ и не долженъ содержать ни растворимыхъ баріевыхъ солей, ни углекислаго барія; присутствіе сѣрнокислаго барія не имѣетъ никакого значенія.

Лучше всего самому приготовить хромовокислый барій путемъ осажденія кипящаго раствора хлористаго барія хромовокислымъ калиемъ. Полученная такимъ образомъ соль промывается сначала кипящей водой, содержащей уксусную кислоту, затѣмъ чистой водой, послѣ чего сушится. Необходимый для осажденія сѣрной кислоты солянокислый растворъ хромовокислаго барія получаютъ, растворивъ 2—4 гр. сухой соли въ 1 литръ нормальной соляной кислоты.

#### *Производство опредѣленія.*

Растворъ сульфата, который не долженъ содержать болѣе 2%  $SO_3$ , приблизительно нейтрализуютъ, если онъ показываетъ кислую реакцію, ѣдкимъ кали, осаждаютъ при температурѣ кипѣнія избыткомъ солянокислаго раствора хромовокислаго барія и продолжаютъ кипятить въ теченіе 1 минуты. Если первоначальный растворъ содержитъ карбонаты, то кипятятъ въ продолженіе 5 минутъ. Такъ какъ сѣрнокислый барій всегда захватываетъ съ собою немного хромовокислаго барія, то осадокъ окрашенъ въ желтый цвѣтъ.

Теперь прибавляютъ къ кипящей жидкости небольшими порціями углекислый кальцій, не содержащій углекислой щелочи, до тѣхъ поръ, пока выдѣленіе двуокиси углерода уже больше не будетъ замѣчено. Жидкость еще горячей фильтруютъ и промываютъ осадокъ, по возможности, малымъ количествомъ горячей воды.

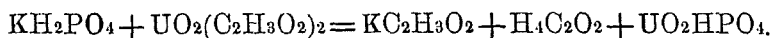
Послѣ охлажденія прибавляютъ достаточное количество іодистаго калия и на каждые 100 к. см. жидкости—5 к. см. дымящейся соляной кислоты, а затѣмъ оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ по стр. 477.

*Примѣчаніе.* Въ присутствіи солей желѣза, никкеля или цинка нейтрализація кислаго раствора не должна производиться углекислымъ кальціемъ, потому что соли окиса желѣза, никкеля и цинка при кипяченіи съ растворимой хромовокислой солью и углекислымъ кальціемъ образуютъ нерастворимые основные хроматы, такъ что въ фильтратѣ будетъ найдено слишкомъ мало хромовой кислоты, а слѣдовательно, слишкомъ мало сѣрной кислоты. Въ такихъ случаяхъ нейтрализацію производятъ амміакомъ, причемъ прибавляютъ замѣтный избытокъ амміака и кипятятъ до удаленія этого избытка, послѣ чего лишь фильтруютъ.<sup>1)</sup>

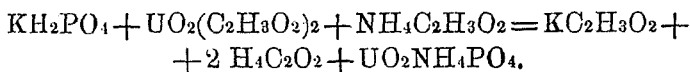
<sup>1)</sup> Хотя методъ Andrews'a принципиально вѣренъ и интересенъ по своей идеѣ, но онъ не даетъ точныхъ результатовъ. При нѣсколькихъ анализахъ одного и того же раствора сульфата при помощи *одного и того же* солянокислаго раствора хромовокислаго барія получаютъ различные результаты, если только между однимъ анализомъ и другимъ будетъ промежутокъ въ нѣсколько дней. (Если реактивъ стоитъ въ не защищенномъ отъ свѣта мѣстѣ, то разницу въ результатахъ можно кон-

## 9. Определе́ніе фосфорной кислоты по Pincus'у.

*Примѣчаніе.* Если къ нейтральному или слабому уксуснокислому раствору фосфата прибавить уксуснокислый уранилъ, то выпадаетъ зеленовато-бѣлый осадокъ фосфорнокислаго уранила:



При одновременномъ присутствіи аммоніевыхъ солей въ составъ осадка входитъ также и аммоній:



Полнота осажденія узнается по реакціи между желѣзистосинеродистымъ калиемъ и вынутой каплей раствора. Какъ только выпадаетъ вся фосфорная кислота и въ растворѣ будутъ находиться слѣды уксуснокислаго уранила, то вынутая капля раствора даетъ съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ бурое окрашиваніе.

Для полноты осажденія фосфорной кислоты въ видѣ фосфоро-ураниламмоніевой соли титрованіе необходимо производить при температурѣ кипѣнія. Но такъ какъ растворы фосфорнокислаго кальція мутнѣютъ при кипяченіи вслѣдствіе выдѣляющагося кислаго фосфорнокислаго кальція ( $\text{CaHPO}_4$ ), то большую часть фосфорной кислоты осаждаютъ на холоду, затѣмъ нагреваютъ до кипѣнія и оттитровываютъ горячій растворъ, что производится безъ замѣтной ошибки.

*Для опредѣленія необходимы:*

1. *Растворъ фосфорнокислаго калия*, получающійся путемъ растворенія и разбавленія до 1 литра 19·18 гр. (= 10 гр.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), находящейся въ продажѣ въ чистомъ видѣ однокалиевой фосфорнокислой соли ( $\text{KН}_2\text{PО}_4$ ).

статировать даже черезъ день.) *Stolle* для опредѣленія сѣрной кислоты предложилъ болѣе концентрированный растворъ хромовокислаго барія. *Asboth* однако доказалъ (*Ch. Ztg.* 1892, стр. 922), что реактивъ *Stolle* настолько быстро подвергается измѣненію, что черезъ 5 дней по приготовленіи его ошибка достигала 45%! Онъ полагаетъ, что происходитъ об.азованіе  $\text{CrCl}_3$ . Несомнѣнно, что эта соль образуется и въ реактивѣ *Andrews'a*.

Поэтому заслуживаетъ вниманія очень удачно видоизмѣненный переводчикомъ этой книги, А. С. Комаровскимъ, *Andrews'овскій* методъ (см. *Ch. Ztg.* 1907 г. № 39). Интересующихся подробностями и отсылаю къ статьѣ Комаровскаго, здѣсь же кратко опишу предложенный имъ способъ опредѣленія сѣрной кислоты въ сульфатахъ, питьевыхъ водахъ, а также сѣры въ каменномъ углѣ (см. другую его статью въ томъ же журналѣ за 1898 г. № 65).

Къ подкисленному соляной кислотой (1 к. см. 10%  $\text{HCl}$ ) раствору сульфата прибавляютъ 0·2—0·5 гр. сухой или взмученной въ водѣ хромовокислой соли барія, надлежащимъ образомъ приготовленной и очищенной. Нагреваютъ до едва замѣтнаго кипѣнія въ теченіе 3—5 минутъ, охлаждаютъ и нейтрализуютъ амміакомъ до едва замѣтной щелочной реакціи (проба лакмусовой бумажкой). *Весьма важно*, передъ пробой на лакмусъ, *продувать воздухъ* въ колбу, для удаленія паровъ амміака, находящихся надъ жидкостью. Послѣ нейтрализаціи растворъ вмѣстѣ съ осадкомъ переливаютъ въ измѣрительную колбу, доводятъ до мѣтки, отфильтровываютъ аликвотную часть (100 к. см.) и опредѣляютъ въ фильтратѣ выдѣлившуюся хромовую кислоту йодометрически посредствомъ раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 к. см. котораго отвѣчаетъ 0·001 гр.  $\text{SO}_3$ .

*Примѣчаніе редактора.*

Слѣдуетъ всегда удостовѣряться въ правильности раствора, для чего, во-первыхъ, выпариваютъ въ помѣстительномъ платиновомъ тиглѣ 50 к. см. раствора и прокалываютъ полученный остатокъ надъ полнымъ пламенемъ Бунзеновской горѣлки, затѣмъ, во-вторыхъ, въ другой порціи въ 50 к. см. осаждаютъ фосфорную кислоту въ видѣ фосфорно-аммоніево-магніевой соли и взвѣшиваютъ пирофосфорнокислый магній.

50 к. см. раствора, отвѣчающихъ	0.5 гр. $P_2O_5$
даютъ	0.8320 гр. $KPO_3$
и	0.7842 гр. $Mg_2P_2O_7$ .

2. *Растворъ фосфорнокислаго кальція.*

Растворяютъ 5.463 гр.  $Ca_3P_2O_8$ , что отвѣчаетъ 2.5 гр.  $P_2O_5$ , по возможности, въ небольшомъ количествѣ азотной кислоты разбавляютъ водой до 1 литра и правильность раствора провѣряютъ путемъ осажденія фосфорной кислоты по молибденовому методу *Woy'a* (срав. стр. 312).

3. *Растворъ уксуснокислаго уранила.* Растворяютъ и разбавляютъ до литра около 35 гр. уксуснокислаго уранила.

4. *Растворъ уксуснокислаго аммонія.* 100 гр. чистаго уксуснокислаго аммонія и 100 к. см. уксусной кислоты, уд. вѣса 1.04, растворяютъ и доводятъ водой до 1 литра.

5. *Желѣзистосинеродистый калий.* Эту соль примѣняютъ въ порошокъ.

*Производство опредѣленія.*

a) *Установка титра раствора уранила.*

Къ 50 к. см. раствора фосфорнокислаго калия или кальція прибавляютъ 10 к. см. уксуснокислаго аммонія и приливаютъ изъ бюретки растворъ уксуснокислаго уранила на холоду до тѣхъ поръ, пока вынутая капля раствора не дастъ съ кристалликомъ желѣзистосинеродистаго калия бурога окрашиванія. Послѣ этого нагрѣваютъ до кипѣнія. Вынутая теперь капля раствора уже не реагируетъ съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ; поэтому снова приливаютъ уксуснокислый ураниль до полученія этой реакціи.

Если для осажденія содержащейся въ 50 к. см. раствора фосфорнокислаго калия фосфорной кислоты (0.5 гр.  $P_2O_5$ ) затрачено Т к. см. раствора уранила, то титръ послѣдняго =  $\frac{0.5}{T}$ .

Для титрованія фосфорнокислыхъ щелочей титръ уранилового раствора устанавливаютъ растворомъ фосфорнокислаго калия, для титрованія фосфорнокислаго кальція—растворомъ фосфорнокислаго кальція.

b) *Опредѣленіе фосфорной кислоты въ фосфорнокислыхъ щелочахъ.*

Анализируемый растворъ долженъ быть приблизительно той же крѣпости, что и растворъ фосфорнокислаго калия, употребляемый для установки титра, и поступаютъ далѣе, какъ выше ука-

зано. Титрованіе растворовъ фосфатовъ различной концентраціи даетъ различные результаты.

с) *Опредѣленіе фосфорной кислоты въ фосфорнокисломъ кальціи:*

Отвѣшенную пробу фосфорнокислаго кальціа растворяютъ въ разбавленной азотной кислотѣ, къ раствору прибавляютъ амміаку до образованія остающагося осадка, который растворяютъ снова, прибавивъ немного уксусной кислоты, затѣмъ прибавляютъ 10 к. см. уксуснокислаго аммонія и титруютъ растворомъ уранила, установленнымъ по фосфорнокислому кальцію.

*Примѣчаніе.* Въ присутствіи желѣза или аллюминія этотъ методъ не даетъ точныхъ результатовъ, потому что фосфорнокислыя соли этихъ металловъ нерастворимы въ уксусной кислотѣ. Въ такомъ случаѣ фильтруютъ мутный уксуснокислый растворъ и опредѣляютъ фосфорную кислоту въ фильтратѣ, титруя ее растворомъ уранила. Осадокъ, состоящій изъ фосфорнокислаго аллюминія и фосфорнокислаго желѣза, взвѣшиваютъ послѣ прокаливанія и половину вѣса принимаютъ въ расчетъ, какъ  $P_2O_5$ , если количество этого осадка меньше 0.01 гр.; въ противномъ случаѣ, фосфорная кислота должна быть въ немъ опредѣлена по молибденовому методу. Во всѣхъ этихъ случаяхъ объемному опредѣленію фосфорной кислоты слѣдуетъ предпочесть молибденовый методъ *Wou*'я.

---



### ЧАСТЬ III.

## ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗЪ.

Химическій анализъ смѣси газовъ производится по правилу путемъ *измѣренія*, рѣдко путемъ *взвѣшиванія* отдѣльныхъ составныхъ частей, и поэтому выражаютъ обыкновенно конечный результатъ анализа въ *объемныхъ процентахъ*. Но такъ какъ объемъ газа находится въ весьма большой зависимости отъ давленія и температуры, то необходимо всякій измѣренный объемъ газа приводить къ *нормальному состоянiю* или позаботиться о томъ, чтобы давленіе и температура во время всего анализа оставались безъ измѣненія. Объемъ газа  $V$ , измѣренный влажнымъ при  $t^{\circ}\text{C}$  и барометрическомъ давленіи  $B_{\text{мм}}$ ,<sup>1)</sup> приводится къ  $0^{\circ}\text{C}$  и 760 мм. давленія въ сухомъ состоянiи при помощи слѣдующей формулы:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w)}{760(1 + \alpha t)}$$

Въ этой формулѣ  $V_0$  обозначаетъ объемъ, *приведенный къ нормальному температурѣ и давленію*,  $V$ —объемъ, *опредѣленный при  $t^{\circ}$  и  $B$  мм. давленія*,  $w$ —упругость водянаго пара и  $\alpha$ —коэффициентъ расширенія газа ( $= 0.003665$ ).

Такъ какъ  $\alpha = \frac{1}{273}$ , то формулу для приведенія газа къ нормальному состоянiю можно также представить въ видѣ:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w)273}{760(273 + t)}$$

Вмѣсто приведенія наблюдаемаго объема путемъ вычисленія къ нормальному состоянiю, послѣднее можетъ быть произведено

<sup>1)</sup> Здѣсь имѣется въ виду барометрическое давленіе, приведенное къ  $0^{\circ}$ .

Приведеніе къ  $0^{\circ}$  барометрическаго давленія производится на основанiи формулы:

$$B_0 = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot B$$

гдѣ  $B_0$ —приведенное къ  $0^{\circ}$ ,  $B$ —отсчитанное барометрическое давленіе при  $t^{\circ}$ ,  $\alpha$ —коэффициентъ расширенія ртути ( $= 0.000181$ ),  $\beta$ —коэффициентъ линейнаго расширенія стекла ( $= 0.0000085$ ).

Для большинства цѣлей достаточно вычесть изъ отсчитаннаго барометрическаго давленія  $B$  при температурахъ:

5°—12° . . . . .	1 мм.
12°—20° . . . . .	2 „
21°—28° . . . . .	3 „
29°—35° . . . . .	4 „

по *Lunge* механическимъ путемъ, посредствомъ сжатія (Сравни. стр. 277).

### Собирание и сохранение пробъ газа.

Такъ какъ газы очень быстро диффундируютъ другъ въ друга даже и въ томъ случаѣ, когда они раздѣлены между собою пористыми твердыми тѣлами или жидкостями, то ясно, что собираніе и сохраненіе газовыхъ пробъ сопряжено съ особенными трудностями. Если оградить газъ отъ вѣшняго воздуха стекляннымъ колоколомъ надъ водой и отъ времени до времени анализировать пробу его, то будутъ получаться со дня на день различные результаты, потому что воздухъ постепенно проникаетъ черезъ воду въ колоколъ, а газъ диффундируетъ изъ колокола. Этотъ процессъ будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока газъ, находящійся въ колоколѣ, не сравнится по своему составу съ газомъ, находящимся внѣ колокола. Скорость диффузіи зависитъ отъ абсорбирующей способности жидкости по отношенію къ газу. Жидкости, обладающія большой поглотительной способностью по отношенію къ газамъ, пропускаютъ послѣдніе быстро и поэтому онѣ не пригодны для собиранія надъ ними газовъ. Лучшей, не пропускающей газа жидкостью является ртуть, такъ какъ послѣдняя абсорбируетъ лишь минимальныя количества различныхъ газовъ.

Газы, вступающіе въ химическое соединеніе со ртутью, какъ хлоръ, пары брома, сѣроводородъ и т. п., само собою разумѣется, не должны собираться надъ ртутью; ихъ собираютъ въ сухія стеклянныя трубки и запаиваютъ концы ихъ, если анализъ не долженъ быть произведенъ тотчасъ. Черезъ стекло диффузія не происходитъ; поэтому газовыя пробы можно годами сохранять безъ измѣненія въ запаиваемыхъ стеклянныхъ сосудахъ.

Если газъ, послѣ того какъ онъ взятъ, долженъ быть изслѣдованъ черезъ нѣсколько дней, то его спокойно можно собрать и сохранять въ пипетобразныхъ трубкахъ, концы которыхъ закрываются толстыми каучуковыми трубками со вставленными въ послѣднія округленными стеклянными палочками и перевязываются металлической проволокой. Но совершенно недопустимо храненіе газовъ въ теченіе *долгаго времени* въ трубкахъ съ каучуковыми затворами, потому что они въ незначительной степени диффундируютъ черезъ каучукъ, особенно же послѣ того, какъ онъ становится твердымъ.

Для менѣе точныхъ анализовъ газы часто собираютъ надъ водой, но послѣдняя должна быть предварительно насыщена ими и анализъ необходимо производить тотчасъ послѣ того, какъ газы собраны.

Изъ сказаннаго ясно, что собираніе и храненіе газовыхъ пробъ должно совершаться съ величайшей осторожностью. Мы кратко поговоримъ о наиболѣе часто встрѣчающихся на практикѣ случаяхъ.

Собираніе газовъ въ доступныхъ помѣщеніяхъ:

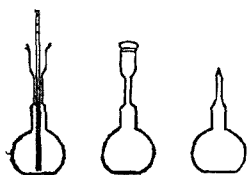


Рис. 88.

Оттягиваютъ шейку колбы, емкостью приблизительно въ 200 к. см., и высасываютъ нѣсколько разъ находящійся въ ней воздухъ съ помощью вставленной въ нее стеклянной трубки (рис. 88.), закрываютъ каучуковымъ колпачкомъ и запаиваютъ.

Собираніе газовъ изъ недоступныхъ помѣщеній.

Соединяютъ каучуковую трубку G, рис. 89, съ источникомъ газа, съ одной стороны, и съ аспираторомъ А, вмѣстимостью въ 30—40 литровъ, съ другой, закрываютъ кранъ Н, и даютъ водѣ вытекать изъ аспиратора быстрой струей. После того какъ вытечетъ 5—6 литровъ воды, воздухъ, находящійся въ каучуковой смычкѣ, большею частью совершенно вытѣсняется изслѣдуемымъ газомъ, и съ этого момента можно уже приступить къ собиранію газовой пробы. Для этого поворачиваютъ на 90° кранъ Н вправо такъ, чтобы пріемникъ R, вмѣстимостью въ 200—300 к. см., сообщался съ вѣшнымъ воздухомъ, и вытѣсняютъ воздухъ изъ R подниманіемъ резервуара со ртутью N. Затѣмъ, повернувъ кранъ Н въ

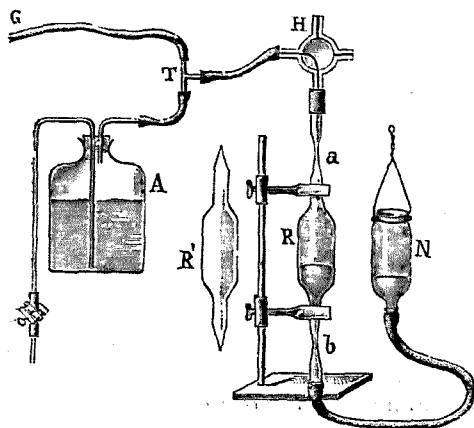


Рис. 89.

положеніе, указанное на рисункѣ, наполняютъ R изслѣдуемымъ газомъ, опустивъ N внизъ. Но такъ какъ каучуковая трубка между T-образной трубкой и краномъ Н содержитъ еще нечистый газъ, то вытѣсняютъ газъ, выполняя пріемникъ R, надлежащимъ поворотомъ крана Н и подниманіемъ N. Повторивъ трижды эту манипуляцію, наполняютъ окончательно пріемникъ R, достигая въ послѣднемъ уменьшеннаго давления, закрывъ кранъ Н и опустивъ N, послѣ чего запаиваютъ сначала у а

и затѣмъ у b. При этомъ освобождаютъ R изъ штатива, чтобы при нагреваніи у а и b можно было имъ удобно вращать.

При запаиваніи концы оттягиваютъ въ капилляры, какъ это видно на рис. 89 R'.

Если необходимо отобрать газъ изъ помѣщеній, въ которыхъ господствуетъ очень высокая температура, какъ, напр., изъ доменныхъ печей, генераторовъ и т. п., то нельзя пользоваться стеклянными трубками, такъ какъ онѣ расплавились бы, а также и желѣзными, дѣйствующими разлагающимъ образомъ на газъ. Въ этомъ случаѣ лучше всего употреблять трубку St. Claire-Deville'я

(рис. 90). Она представляет родъ желѣзнаго холодильника. Холодную воду впускають черезъ а и выпускають изъ b, газъ же, какъ выше описано, отбирають при кранѣ с. Эти трубки прекрасно функционируютъ и даютъ возможность легко отбирать газовыя пробы изъ различныхъ высотъ раскаленнаго угольнаго слоя генераторовъ и доменныхъ печей. Необходимо только слѣдить за тѣмъ, чтобы вода достаточно быстро проходила черезъ трубку и при b вытекала холодной.

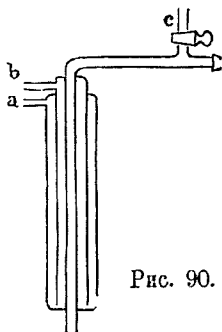


Рис. 90.

• *Собирание газовъ, свободно выдѣляющихся изъ минеральныхъ источниковъ.*

Соединяють пріемникъ R посредствомъ каучука q съ воронкой T, рис. 91, наполняютъ всѣ части прибора ключевой водой и затѣмъ, какъ это видно по рисунку, даютъ газу проникнуть въ воронку. Чтобы газъ изъ воронки перевести въ пріемникъ, поднимають R настолько, чтобы трубка p оставалась еще въ водѣ, и погружаютъ воронку, по возможности, глубоко въ воду, отчего газъ тотчасъ перейдетъ въ R. Послѣ этого зажимають каучуковую трубку непосредственно надъ а винтовымъ зажимомъ, подъ p ставятъ стаканъ, наполненный ключевой водой, и запаиваютъ у а и а' паяльной трубкой.

Если анализъ долженъ быть произведенъ черезъ 2—3 дня послѣ взятія пробы, то безъ опасенія можно употреблять пріемникъ, не запаянный, а закрытый короткими каучуковыми трубками со вставленными въ нихъ кругло оплавленными стеклянными палочками. Всѣ затворы должны быть снабжены проволоочной связью. Такимъ путемъ отбирали и анализировали газъ изъ теплыхъ источниковъ *Baden*'а въ Швейцаріи.<sup>1)</sup> При этомъ оказалось, что одни и тѣ же результаты получались независимо отъ того, собирали ли газъ въ запаянныхъ или закрытыхъ каучукомъ трубкахъ.

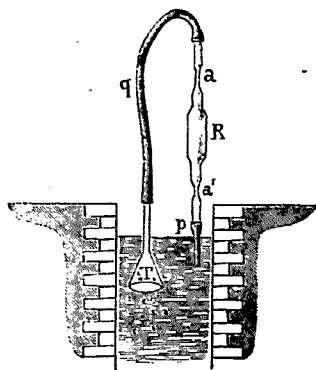


Рис. 91.

Такъ, 100 н. см. газа изъ источника содержали:

	I	II
Азота . . . . .	69·13	69·15
Двуокиси углерода . . . . .	30·82	30·90
Сѣроводорода . . . . .	0·05	0·05
Кислорода . . . . .	0·00	0·00
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

<sup>1)</sup> Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden (Kanton Aargau) von F. P. Treadwell 1896, Druck von H. R. Sauerländer & Co. Aargau 1897.

Проба I сохранялась въ запаянномъ приемникѣ, а проба II въ приемникѣ съ каучуковымъ затворомъ и обѣ были анализированы черезъ 5 дней послѣ того, какъ были отобраны.

*Собираніе поглощеннаго въ ключевой водѣ газа.*

Изъ многихъ предложенныхъ методовъ опредѣленія абсорбированнаго газа нижеслѣдующій давалъ мнѣ наилучшіе результаты.

Колбу А (рис. 92) наполняютъ ключевой водой до верхняго края, каучуковую пробку съ трубкой L, внизу запаянной и имѣющей внизу боковое отверстіе l, тотчасъ вдавливаютъ въ шейку колбы до мѣтки и вытягиваютъ трубку L настолько вверхъ, чтобы

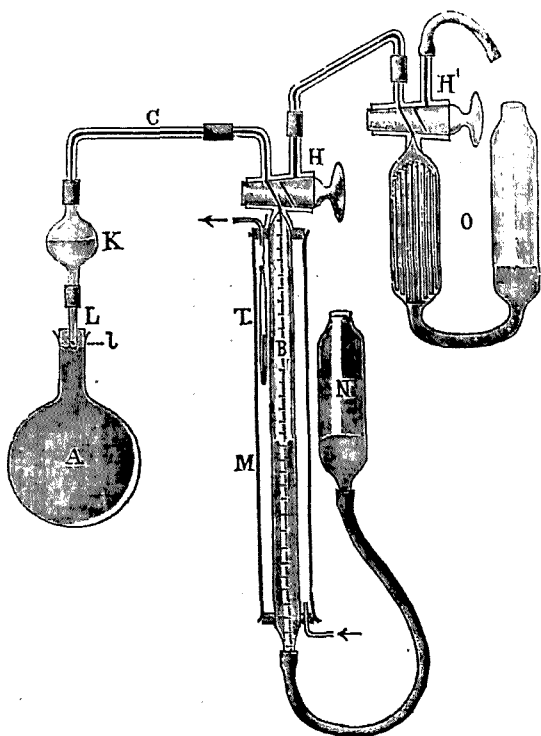


Рис. 92.

боковое отверстіе l находилось внутри пробки, отчего вода герметически закрывается. Соединивъ теперь колбу А съ шаромъ К, емкостью около 80 к. см., наполняютъ послѣдній до половины дистиллированной водой и соединяютъ его съ капилляромъ С, который, однако, еще не соединенъ, какъ это изображено на рисункѣ, съ измѣрительной трубкой В. Поднявъ затѣмъ резервуаръ N на такую высоту, чтобы ртуть начала вытекать изъ загнутаго подъ прямымъ угломъ капилляра, закрываютъ кранъ Н. Затѣмъ нагреваютъ до кипѣнія воду въ шарѣ К, держа его наклонно; энергичное кипѣніе поддерживаютъ въ теченіе 3 минутъ. При

этомъ осторожно подогреваютъ постепенно выделяющимся паромъ капилляръ измѣрительнаго сосуда; при несоблюденіи этой предосторожности, особенно зимой, капилляръ почти всегда лопается. Послѣ трехминутнаго кипѣнія воды, быстро соединяютъ, одновременно удаливъ пламя, С съ измѣрительнымъ сосудомъ и немедленно обезпечиваютъ каучуковый затворъ проволочной связью. Вслѣдствіе кипяченія воды въ шарѣ К, въ послѣднемъ образуется полное безвоздушное пространство, и можно тотчасъ приступить къ выкипячиванію изслѣдуемой воды. Для этого трубку L настолько вдвигаютъ въ А, чтобы боковое отверстіе *l* было непосредственно подъ пробкой, опускаютъ внизъ резервуаръ N и открываютъ кранъ H. Въ А тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе газа, которое ускоряютъ нагрѣваніемъ. Какъ только выполнится измѣрительный сосудъ, закрываютъ кранъ H и, приведя къ одному уровню внѣшній и внутренній ртутный столбъ, отсчитываютъ объемъ газа въ В. Точно также отмѣчаютъ температуру воды въ холодильнике по термометру T и высоту барометра, затѣмъ вытѣсняютъ газъ въ трубку Orsat O, наполненную растворомъ ѣдкаго кали (1:2), гдѣ его пока оставляютъ, продолжая выкипячиваніе воды въ А, измѣреніе объема и т. д. до тѣхъ поръ, пока уже больше не будетъ выдѣляться газъ. Всѣ такимъ путемъ отсчитанные объемы газа перегоняютъ въ трубку Orsat, въ которой происходитъ количественное поглощеніе двуокиси углерода. Остатокъ газа, не поглощенный въ трубкѣ Orsat, переводятъ обратно въ измѣрительный сосудъ и опредѣляютъ его объемъ. При правильномъ регулированіи скорости истеченія воды изъ холодильника легко удастся во время всего опыта сохранять постоянную температуру. Полученный такимъ путемъ остатокъ газа, состоящій большею частью изъ азота, благородныхъ газовъ, кислорода, иногда метана, переводятъ, по удаленіи трубки Orsat, для точнаго анализа въ *Нетрел* евскій аппаратъ, послѣ чего его анализируютъ по методамъ, о которыхъ будетъ рѣчь впереди.

Точные результаты по этому методу даетъ опредѣленіе азота, кислорода и могущаго присутствовать метана, но не опредѣленіе угольной кислоты, количество которой получается то больше, то меньше количества, имѣющагося въ дѣйствительности. *Слишкомъ много* получаютъ *свободной угольной кислоты* тогда, когда вода содержитъ въ растворѣ большія количества двууглекислой соли, теряющей всегда при кипяченіи часть своей угольной кислоты, отчего общее количество  $\text{CO}_2$  въ конечномъ результатѣ будетъ превышать количество свободной угольной кислоты. *Слишкомъ мало* будетъ получаться въ тѣхъ случаяхъ, когда въ водѣ находится лишь немного бикарбонатной угольной кислоты, такъ какъ свободная угольная кислота при выкипячиваніи воды въ вакуумѣ никогда не можетъ быть вполне вытѣснена.

Поэтому во всѣхъ случаяхъ свободная угольная кислота должна опредѣляться путемъ вычисления. Для этого въ отдѣльной пробѣ воды опредѣляютъ общее количество угольной кислоты, по стр. 281, откуда, если извѣстны твердыя составныя части, нахо-

дѣяіся растворенными въ водѣ, можетъ быть вычисленъ объемъ свободной угольной кислоты.

*Примѣръ.* 1000 гр. воды источника Lucius въ Тагарѣ содержатъ 7.8767 гр. двуокиси углерода. Часть этого количества находится въ водѣ въ видѣ *карбонатной угольной кислоты* (связанной), точно такая же часть—въ видѣ такъ называемой *полусвязанной* и остатокъ—въ видѣ *свободной угольной кислоты*. Вытя изъ общаго количества угольной кислоты связанную + полусвязанную или, что одно и тоже, удвоенное количество связанной угольной кислоты, получаютъ свободную абсорбированную угольную кислоту.

*Вычисленіе связанной угольной кислоты.*

Для этого разность между катионами и анионами умножаютъ на молекулярный вѣсъ угольной кислоты (CO<sub>2</sub>) и произведеніе дѣлятъ на 2, такъ какъ число катионовъ во всякомъ „соляномъ растворѣ“ равно числу анионовъ, если тѣ и другіе выражены въ одновалентныхъ іонахъ.

Одновалентные іоны получаютъ путемъ дѣленія числа граммовъ на атомный или молекулярный вѣсъ и умноженія на валентность.

*а) Вычисленіе катионовъ.*

1000 гр. воды источника Lucius (Тагар) содержатъ:

	Грамы Соед. вѣсъ	Валентность	Одновалентные іоны.
Натрій . . . . .	3.90610	: 23.05 = 0.169462	× 1 = 0.169462
Калій . . . . .	0.16603	: 39.15 = 0.004241	× 1 = 0.004241
Литій . . . . .	0.00914	: 7.03 = 0.001300	× 1 = 0.001300
Аммоній . . . . .	0.01298	: 18.07 = 0.000718	× 1 = 0.000718
Кальцій . . . . .	0.62691	: 40.10 = 0.015634	× 2 = 0.031268
Стронцій . . . . .	0.00779	: 87.60 = 0.000100	× 2 = 0.000200
Магній . . . . .	0.19040	: 24.36 = 0.007816	× 2 = 0.015632
Желѣзо . . . . .	0.00603	: 55.90 = 0.000108	× 2 = 0.000216
Марганецъ . . . . .	0.00021	: 55.00 = 0.000004	× 2 = 0.000008
Алюминій . . . . .	0.00064	: 27.10 = 0.000024	× 3 = 0.000072

Сумма катионовъ = 0.223117

*б) Вычисленіе анионовъ:*

Хлоръ (Cl) . . . . .	2.40000	: 35.45 = 0.067701	× 1 = 0.067701
Бромъ (Br) . . . . .	0.02890	: 79.96 = 0.000361	× 1 = 0.000361
Іодъ (J) . . . . .	0.00086	: 126.97 = 0.000007	× 1 = 0.000007
Сѣрная кислота (SO <sub>4</sub> ) . . . . .	1.72098	: 96.06 = 0.017916	× 2 = 0.035832
Борная кислота (BO <sub>2</sub> ) . . . . .	0.57600	: 43.00 = 0.013395	× 1 = 0.013395
Фосфорная кислота (PO <sub>4</sub> ) . . . . .	0.00008	: 95.00 = 0.000001	× 3 = 0.000003
Кремневая кислота (SiO <sub>3</sub> ) . . . . .	0.01421	: 76.40 = 0.000186	× 2 = 0.000372

Сумма анионовъ = 0.117671

Сумма катионовъ = 0·223117

Сумма анионовъ = 0·117671

Остается  $\text{CO}_3$ -анионовъ = 0·105446, выраженныхъ въ одновалентныхъ ионахъ.

Такъ какъ  $\text{CO}_3$  есть двухвалентный ионъ, то половина этого числа равна имѣющимся  $\text{CO}_3$ -анионамъ:

$$\frac{0\cdot105446}{2} = 0\cdot052723$$

Они отвѣчаютъ :  $0\cdot052723 \times 60 = 3\cdot16338$  гр.  $\text{CO}_3^{0/100}$   
или связанной угольной кислотѣ =  $2\cdot31981$  гр.  $\text{CO}_2^{0/100}$

*Вычисленіе свободной угольной кислоты.*

Всего угольной кислоты ( $\text{CO}_2$ ):	7·8767 гр. $^{0/100}$
Вычтя отсюда связанную угольную кислоту	<u>2·3198 гр.</u>
получаютъ свободную + полусвязанную . . .	5·5569 гр. $\text{CO}_2^{0/100}$ .
Вычтя отсюда полусвязанную угольн. кислоту	<u>2·3198 гр.</u>
получаютъ свободную угольную кислоту	3·2371 гр. $\text{CO}_2^{0/100}$ .
которые при 0° и 760 мм. занимаютъ . . .	1647·3 к. см.

Путемъ выкипячиванія 828·3 гр. воды при 8·4°C и 651 мм. давления было получено 1868·9 к. см.  $\text{CO}_2$  и только слѣды азота. Это количество отвѣчаетъ при 0° и 760 мм. 1851·4 к. см. въ 1 кг. воды, т. е. значительно больше того числа, которое было вычислено выше, потому что газъ, выдѣлившійся при кипяченіи, состоятъ изъ свободной + часть полусвязанной угольной кислоты.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда количество бикарбонатной угольной кислоты очень мало, путемъ выкипячиванія не получаютъ даже всего количества свободной угольной кислоты.

Въ водѣ *Vaden*'скаго теплаго источника путемъ выкипячиванія было найдено:

азота	= 14·43 к. см. $^{0/100}$
двуокиси углерода	= 112·12 к. см. $^{0/100}$
	<u>126·55 к. см. <math>^{0/100}</math></u>

между тѣмъ какъ вычисленіе на основаніи анализа дало 180·52 к. см. свободной двуокиси углерода. Поэтому абсорбированный въ водѣ *Vaden*'скаго теплаго источника газъ состоитъ изъ:

азота	= 14·43 к. см. $^{0/100}$
двуокиси углерода	= 180·52 к. см. $^{0/100}$
	<u>194·95 к. см. <math>^{0/100}</math></u>

*Примѣчаніе.* При только что описанномъ методѣ трудно избѣгнуть, чтобы вода не попадала въ измѣрительный сосудъ В, отчего въ послѣдствіи немного газа, находящагося надъ водой въ В, поглощается. Этотъ недостатокъ совершенно устраняется, если пользоваться колбой для разложенія, изображенной на рис. 93.



Эта колба снабжена боковой трубкой, которую соединяютъ при помощи толстостѣнной каучуковой трубки съ резервуаромъ со ртутью R. Чтобы калибровать колбу, боковую трубку снабжаютъ мѣткой на разстояніи приблизительно 4 см. отъ шейки колбы, ртуть выпускаютъ до этой мѣтки и зажимаютъ каучуковую трубку винтовымъ зажимомъ. Опорожнивъ резервуаръ R, взвѣшиваютъ колбу вмѣстѣ съ пробкой, стеклянной трубкой L, каучукомъ и ртутью, находящейся надъ краемъ Q. Затѣмъ наполняютъ колбу до краевъ ея дистиллированной водой, вдавливаютъ пробку до мѣтки, нанесенной на шейку колбы, вытягиваютъ вверхъ трубку L настолько, чтобы нижнее боковое отверстіе въ ней находилось внутри колбы, высушиваютъ трубку L фильтровальной бумагой и взвѣшиваютъ.

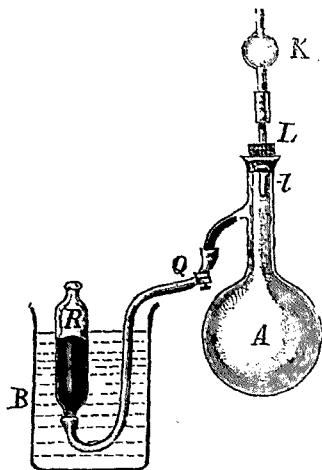


Рис. 93.

Для опредѣленія поглощеннаго газа въ какой-либо жидкости наполняютъ колбу A изслѣдуемой жидкостью точно такъ, какъ это дѣлается при калиброваніи, вставляютъ шариковую трубку K, до половины выполненную дистиллированной водой, соединяютъ, какъ это видно по рис. 92, съ капилляромъ, вытѣсняютъ, какъ указано на стр. 529, кипяченіемъ находящейся воды въ K воздухъ изъ K и капилляра и тотчасъ соединяютъ съ измѣрительнымъ сосудомъ B (рис. 92). Затѣмъ соединяютъ каучуковую трубку съ резервуаромъ R, наполняютъ послѣдній ртутью и совершенно вытѣсняютъ воздухъ изъ каучуковой трубки, подымаея ее вверхъ и сжимая ее, послѣ чего резервуаръ ставятъ, какъ изображено на рис. 93, въ стаканъ съ горячей водой. Теперь вдавливаютъ трубку L внизъ до тѣхъ поръ, пока боковое отверстіе ея не покажется непосредственно подъ пробкой и затѣмъ кипятятъ, какъ описано на стр. 529, но жидкости не даютъ такъ высоко подыматься въ K. Черезъ  $\frac{3}{4}$  часа весь газъ нужно считать вытѣсненнымъ изъ жидкости. Остатки газа переводятъ въ измѣрительный сосудъ, опустивъ резервуаръ N (рис. 92) и поднявъ резервуаръ со ртутью R (рис. 93), причемъ осторожно открываютъ зажимъ Q; нагрѣтая ртуть при этомъ устремляется въ A и вытѣсняетъ газъ въ измѣрительный сосудъ. Какъ только находящаяся въ A жидкость достигнетъ краевъ N измѣрительнаго сосуда, послѣдній закрываютъ. Въ остальномъ поступаютъ по стр. 529.

Чтобы дать представленіе о точности этого метода, я приведу нѣкоторыя опредѣленія кислорода въ водѣ Цюрихскаго озера и параллельно результаты, полученные E. Martz'омъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума по титровальному методу L. Winkler'a (срав. стр. 542):

Литръ воды Цюрихскаго озера далъ:

по видоизмѣненному Pettersohn'овскому методу.		по титровальному методу L. Winkler'a.	
I. 7.66 к. с.м.	II. 7.74 к. с.м.	I. 7.67 к. с.м.	II. 7.75 к. с.м. кислорода

**Переведеніе газовыхъ пробъ изъ запаянныхъ приѣмниковъ въ измѣ-  
рительный приборъ для анализа.**

Предположимъ что газъ находится въ запаянномъ приѣм-  
никѣ R (рис. 94). На припаянную къ крану H трубку надѣ-  
ваютъ толстостѣнную каучуковую трубку, въ которой находится  
короткая толстостѣнная стеклянная трубка г, и поворачиваютъ за-  
тѣмъ кранъ такъ, чтобы каучуковая трубка была вверху. Напол-  
нивъ ее совершенно ртутью, поворачиваютъ кранъ H влѣво на  
180°, такъ что лѣвая и верхняя припаянные трубки сообщаются.

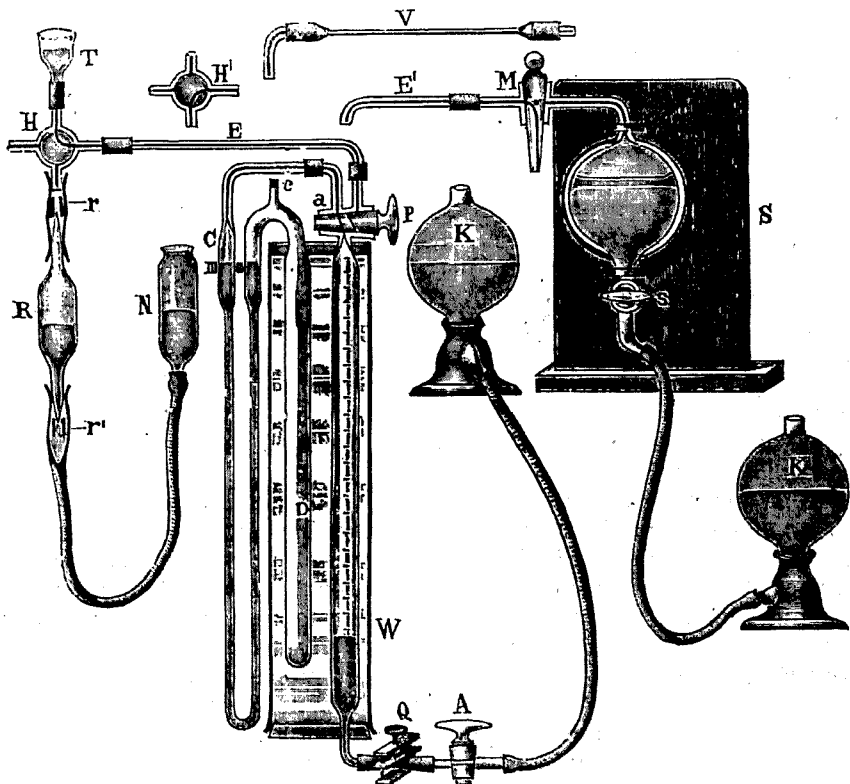


Рис. 94.

Какъ только ртуть начнетъ выливаться, кранъ закрываютъ.  
Затѣмъ всовываютъ одинъ конецъ приѣмника R настолько въ на-

полненную ртутью каучуковую трубку, чтобы тонкій оттянутый конецъ его очутился внутри стеклянной трубки г, послѣ чего каучукъ перевязываютъ проволокой.<sup>1)</sup> Точно такимъ же путемъ соединяютъ нижній конецъ приѣмника съ выполненной ртутью каучуковой трубкой резервуара N и затѣмъ кранъ H посредствомъ капилляра E съ измѣрительнымъ приборомъ W. Поднятіемъ напорнаго шара K вытѣсняютъ воздухъ изъ измѣрительнаго прибора W и капилляра E ртутью, которой даютъ подняться въ воронку T. Теперь надлежащимъ поворотомъ крана H устанавливаютъ сообщеніе между измѣрительнымъ приборомъ и приѣмникомъ и ловкимъ наклоненіемъ послѣдняго къ внутреннимъ стѣнкамъ трубокъ г и г' обламываютъ концы его, послѣ чего, поднявъ N и опустивъ K, газъ легко перегоняютъ въ измѣрительный приборъ W.

### Подраздѣленіе газоваго анализа.

Смотря по способу опредѣленія, различаютъ:

*Абсорпціометрическій методъ,*  
*методъ сожженія и*  
*газометрическій методъ.*

При *абсорпціометрическомъ методѣ* обрабатываютъ газовую смѣсь по очереди соотвѣстственными абсорбирующими веществами. Разность между объемами до и послѣ обработки даетъ количество абсорбированнаго газа. Абсорпція какого-либо газа можетъ быть произведена въ самомъ измѣрительномъ приборѣ или, что наиболѣе предпочтительно, въ измѣрительнаго прибора, въ соотвѣстственныхъ поглотительныхъ приборахъ.

Такимъ путемъ могутъ быть опредѣлены въ свѣтильномъ, генераторномъ, водяномъ и Даусоновскомъ газахъ *двуокись углерода, тяжелые углеводороды* (этиленъ, бензолъ, ацетиленъ и т. п.), *кислородъ и окись углерода*.

По удаленіи поглощаемыхъ составныхъ частей остающійся газъ можетъ состоять изъ *водорода, метана и азота*; первые два могутъ быть опредѣлены *анализомъ путемъ сожженія*, азотъ же опредѣляется всегда по разности.

Для анализа путемъ сожженія смѣшиваютъ, чтобы достигнуть полного сгорания, остатокъ газа, не содержащаго поглощаемыхъ составныхъ частей, съ воздухомъ или кислородомъ въ количествѣ болѣе, чѣмъ достаточномъ, сжигаютъ въ соотвѣстственныхъ приборахъ, измѣряютъ происходящее при этомъ *измѣненіе объема* (сжатіе), образующуюся *двуокись углерода* и также *израсходованный* для сожженія *кислородъ*. На основаніи этихъ данныхъ могутъ быть вычислены горючія составныя части (См. главу: *Опредѣленіе CO, CH<sub>4</sub> и H путемъ сожженія*).

Если измѣрить газъ, выдѣлившійся при какомъ-либо химическомъ процессѣ и вычислить на основаніи его объема вѣсъ тѣла,

<sup>1)</sup> Для этого употребляютъ тонкую прокаленную желѣзную проволоку, но не медную или латунную, потому что ртуть съ послѣдними амальгамируется и поэтому легко загрязняется.

выдѣляющаго этотъ газъ, то такое опредѣленіе называютъ *изометрическимъ опредѣленіемъ* (срав. Опредѣленіе угольной и азотной кислотъ, стр. 274 и 326).

### Опредѣленіе газовъ.

#### 1. Двуокись углерода $\text{CO}_2$ . Мол. вѣсъ = 44.00.

*Плотность* = 1.52904 <sup>1)</sup> (*воздухъ* = 1. *Вѣсъ литра* = 1.97674 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22.26 л.

*Критическая температура* = + 31.5°C.

Двуокись углерода поглощается въ значительной степени водой, а именно 1 к. см. воды растворяетъ:

при 0°C . . . . .	1.7967	к. см	$\text{CO}_2$
" 15°C . . . . .	1.0003	"   "	"
" 25°C . . . . .	0.8843	"   "	"

или вообще:

$$a = 1.7967 - 0.007761.t + 0.0016424.t^2.$$

*Абсорбирующее вещество: жѣдкое кали 1 : 2.*

1 к. см. раствора такой жѣдкой щелочи поглощаетъ 40 к. см.  $\text{CO}_2$ . Жѣдкій натръ не примѣняется, вслѣдствіе трудной растворимости образующагося углекислаго натрія.

При небольшихъ количествахъ  $\text{CO}_2$  поглощеніе производятъ посредствомъ титрованной баритовой воды и оттитровываютъ избытокъ  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  <sup>1/10</sup> н.  $\text{HCl}$ , примѣняя фенолфталеинъ. (Срав. стр. 440).

#### 2. Тяжелые углеводороды.

*Этиленъ* =  $\text{C}_2\text{H}_4$ , *бензолъ* =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , *ацетиленъ* =  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

**Этиленъ =  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Мол. вѣсъ = 28.032.**

*Плотность* = 0.9852 (*воздухъ* = 1). *Вѣсъ литра* = 1.27372 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22.008 л.

*Критическая температура* = + 9°C.

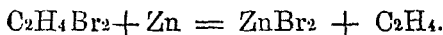
*Полученіе этилена.*

Лучшимъ для этого оказывается методъ *Gladstone'a* и *Tribe'a*);

<sup>1)</sup> Это число представляетъ собой среднюю величину изъ опредѣленій *лорда Rayleigh'a* (1897) = 1.52909, *Leduc'a* (1898) = 1.52874 и *Christie* (1905) *Diss. Basel* = 1.52930.

<sup>2)</sup> В. В. 7 (1874) стр. 364.

онъ состоитъ въ томъ, что спиртовымъ растворомъ бромистаго этилена дѣйствуютъ на цинковую пыль:



Для этого берутъ круглодонную колбу, емкостью около 200 к. см., съ короткой широкой шейкой и съ резиновой пробкой съ тремя отверстиями. Въ одно отверстие вставляютъ предохранительную трубку съ ртутнымъ затворомъ, а въ другое—трубку для выдѣленія газа и въ третье—капельную воронку.

Въ колбу всыпаютъ достаточное количество цинковой пыли, смачиваютъ послѣднюю абсолютнымъ алкоголемъ и слабо нагреваютъ колбу, приблизительно до 50°, вставивъ ее въ теплую воду. Нагрѣвъ колбу, въ капельную воронку вливаютъ смѣсь изъ 1 части бромистаго этилена и 20 частей абсолютнаго алкоголя и эту смѣсь медленно по каплямъ впускаютъ въ колбу. Выдѣляющійся газъ промываютъ сначала оливковымъ масломъ<sup>1)</sup>, затѣмъ растворомъ фѣдкаго кали, наконецъ, водой и собираютъ газъ надъ ртутью, напр., въ *Drehschmidt*'овской пипеткѣ (см. рис. 94, стр. 553). Полученный такимъ путемъ газъ почти чистъ, въ особенности, если смѣсь изъ бромистаго этилена съ алкоголемъ дать постоять нѣкоторое время надъ безводной содой и этимъ нейтрализовать могущую присутствовать бромистоводородную кислоту.

Газъ, полученный по этому методу, имѣлъ по анализу *W. Mistel* слѣдующій составъ:

$C_2H_4$	=	98.84%
$H_2$	=	1.00%
$N_2$	=	0.16%
-----		
		100.00

*Коэффициентъ поглощенія для воды:*

1 объемъ воды поглощаетъ при:

0° . . . . .	0.256	к. см.	$C_2H_4$
15° . . . . .	0.161	" "	"
20° . . . . .	0.149	" "	"

или вообще:

$$a = 0.25629 - 0.00913631.t + 0.000188108.t^2.$$

Алкоголь поглощаетъ этиленъ еще сильнѣе, чѣмъ вода:

$$a = 3.594984 - 0.077162.t + 0.0006812.t^2.$$

*Абсорбирующія вещества:* 1) *дымящая серная кислота*<sup>2)</sup> (съ 20—25%  $SO_3$ ), 1 к. см. поглощаетъ 8 к. см.  $C_2H_4$ . 2) *Бромная вода*<sup>3)</sup>.

Этиленъ поглощается также аммиачнымъ растворомъ хлористой мѣди.

<sup>1)</sup> Чтобы удержать унесенныя газомъ частицы бромистаго этилена.

<sup>2)</sup> При этомъ образуется этионовая кислота  $C_2H_6S_2O_7$ .

<sup>3)</sup> Treadwell и Stokes. В. В. 21, стр. 3131 (1888).

Бромъ поглощаетъ этиленъ, образуя бромистый этиленъ,  $C_2H_4Br_2$ . Если поглощеніе этилена производить титрованной бромной водой, то можно очень точно опредѣлять этиленъ обратнымъ титрованіемъ избытка брома по израсходованному брому. Этотъ изящный методъ *Haber*'а <sup>1)</sup> до сихъ поръ считается лучшимъ для опредѣленія этилена наряду съ бензоломъ (см. главу: „Опредѣленіе этилена по *Haber*'у“).

### Бензолъ = $C_6H_6$ . Мол. вѣсъ = 78·048.

Бензолъ легко растворимъ въ алкоголь, эфиръ, сѣрнистомъ углеродѣ, каучукѣ, бромистомъ этиленѣ, бромѣ и дымящей сѣрной кислотѣ.

*Абсорбирующія вещества; дымящая сѣрная кислота*<sup>2)</sup> и *бромная вода*, содержащая небольшой избытокъ брома.

*Бромная вода вполне абсорбируетъ бензолъ*. Но извѣстенъ фактъ, что бензолъ при обыкновенной температурѣ бромомъ ни бромится, ни окисляется, и трудно было понять, почему поглощеніе бензола дѣйствительно протекаетъ количественно при взбалтываніи его съ бромной водой. *Berthelot*<sup>3)</sup> и *Cl. Winkler*<sup>4)</sup>, хотя и оспаривали это, тѣмъ не менѣе *Haber* недавно подтвердилъ результаты опытовъ *Treadwell*'я <sup>5)</sup> и *Stokes*'а. Процессъ поглощенія бензола бромной водой, какъ предполагалъ *Haber*, чисто физическій, что затѣмъ доказалъ и *M. Korbuly*<sup>6)</sup>. Подобно тому какъ бромъ можетъ быть удаленъ изъ воднаго раствора посредствомъ взбалтыванія съ бензоломъ, точно такъ же, обратно, бензолъ можетъ быть удаленъ путемъ взбалтыванія его съ бромомъ, причемъ не только съ послѣднимъ, но даже и съ бромистымъ этиленомъ и т. п.

Азотная кислота, наивысшей концентраціи (уд. в. 1·52), поглощаетъ бензолъ; но недопустимо употреблять при газовыхъ смѣсяхъ, содержащихъ окись углерода, азотную кислоту въ качествѣ поглотителя для бензола, такъ какъ окись углерода окисляется при этомъ количественно въ двуокись углерода и при удаленіи паровъ кислоты фѣдикимъ кали она удаляется вмѣстѣ съ бензоломъ<sup>7)</sup>.

### Отношеніе бензола къ водѣ.

Бензолный паръ въ значительной степени поглощается *водой* и *всѣми* водными растворами солей, каковое обстоятельство должно быть принято во вниманіе при точныхъ газовыхъ анализахъ.

<sup>1)</sup> *Haber und Oechelhäuser, Schill. Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* 1906, стр. 804, и *B. B.* 29, стр. 2700, далѣе *Schill. Journ.* 1900, стр. 1.

<sup>2)</sup> При этомъ образуется бензолсульфовая кислота,  $C_6H_5SO_3$ .

<sup>3)</sup> *Compt. rend.* 83, стр. 1255.

<sup>4)</sup> *Zeitschr. f. anal. Ch.* 1889, стр. 281.

<sup>5)</sup> *Treadwell und Stokes, loc. cit.*

<sup>6)</sup> *M. Korbuly, Inaug. Dissertation, Zurich* 1902.

<sup>7)</sup> *Treadwell und Stokes loc. cit.*

Чтобы изучить поглотительную способность воды по отношению къ бензолу, *M Korbuly* произвелъ слѣдующій рядъ опытовъ.

Онъ взбалтывалъ воздухъ, содержащій 3·16<sup>0</sup>/<sub>0</sub> паровъ бензола, въ *Drehschicht*'овской пипеткѣ, съ однимъ и тѣмъ же количествомъ воды (5 к. см.) въ теченіе 3 минутъ, пока не прекратилось поглощеніе бензола, и получилъ слѣдующіе результаты:

Опытъ	Взято газа к. см.	Содержаніе бензола въ газѣ, объемн проц.	Черезъ 3 минуты было поглощено паровъ бен- зола <sup>1)</sup>
1	58·92	3·16	1·28 к. см. = 2·17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2	61·14	3·16	0·80 " " = 1·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
3	58·32	3·16	0·52 " " = 0·89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4	59·86	3·16	0·44 " " = 0·73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5	60·78	3·16	0·28 " " = 0·46 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6	59·88	3·16	0·08 " " = 0·01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7	60·20	3·16	0·02 " " = 0·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Совершенно аналогично относится ѣдкое кали.

При анализѣ газа, содержащаго двуокись углерода и бензолъ, поглощаютъ всегда сначала двуокись углерода ѣдкимъ кали, а затѣмъ пары бензола дымящей сѣрной кислотой или бромной водой. Вышеприведенныя числа показываютъ, что какъ опредѣленіе двуокиси углерода, такъ и опредѣленіе бензола будутъ обязательно невѣрными, если для поглощенія двуокиси углерода употребить свѣжій растворъ ѣдкаго кали, такъ какъ послѣднее поглощаетъ не только все количество вмѣющейся двуокиси углерода, но также почти все количество бензола. *Результаты лишь тогда вѣрны, когда ѣдкое кали насыщено бензоломъ*, т. е. когда оно уже многократно употреблялось.

**Ацетиленъ = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Мол. вѣсъ = 26·016.**

*Плотность = 0·92 <sup>2)</sup> (воздухъ = 1). Вѣсъ литра = 1·1894 гр.*

*Молекулярный объемъ = 21·873 л.*

*Критическая температура = + 37°С.*

Ацетиленъ растворяется въ водѣ въ значительной степени: 1 объемъ воды растворяетъ при обыкновенной температурѣ равный объемъ ацетилена Онъ значительно болѣе растворяется въ амиловомъ спиртѣ, хлороформѣ, бензолѣ, ледяной уксусной кислотѣ и ацетонѣ: 1 объемъ ацетона растворяетъ 31 объемъ ацетилена <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Точно такіе же результаты получилъ въ 1900 г. E. Sainte-Claire Deville (Compagnie Parisienne d'Eclairage et de Chauffage par le gaz).

<sup>2)</sup> Плотность 0·92 была опредѣлена *Berthelot* въ 1860 г.

<sup>3)</sup> *Nempel*: Gasanalytische Methoden (1900), стр. 206.

Абсорбирующія вещества: дымящая сѣрная кислота <sup>1)</sup> и бромная вода.

Аммиачная хлористая мѣдь поглощаетъ ацетиленъ, образуя красную ацетиленовую мѣдь  $[(\text{Cu}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{O}]$ .

Эта реакція настолько характерна, что ею пользуются для качественного опредѣленія ацетилена въ газовыхъ смѣсяхъ.

Лучше всего поступаютъ по методу *L. Posvay von Nagy Posva*<sup>2)</sup>.

#### Приготовление реактива.

1 гр. азотнокислой мѣди растворяютъ въ колбѣ емкостью въ 50 к. см., въ небольшомъ количествѣ воды, прибавляютъ 4 к. см. концентрированного амміака (20—21%  $\text{NH}_3$ ) и затѣмъ 3 гр. солянокислаго гидроксилamina, взбалтываютъ до обезцвѣчивания раствора и прибавляютъ тотчасъ водой до мѣтки. вмѣсто азотнокислой мѣди можно употреблять также хлорную или сѣрнокислую мѣдь.

*Производство опыта.* Въ  $\frac{1}{2}$ -литровый цилиндръ съ притертой пробкой вливаютъ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ реактива и пропускаютъ надъ послѣднимъ до тѣхъ поръ изслѣдуемый на присутствіе ацетилена газъ (свѣтильный газъ), пока реактивъ не окрасится въ розовый цвѣтъ, послѣ чего закрываютъ цилиндръ и взбалтываютъ. Тотчасъ образуется красивый красный осадокъ. Свѣтильный газъ можно также пропускать черезъ небольшую трубку надъ стеклянной ватой, пропитанной реактивомъ.

*Примѣчаніе.* Реактивъ сохраняется подъ нефтью около одной недѣли. Но если къ раствору прибавить по *L. Pollak*'у мѣдную проволоку, то онъ сохраняется несравненно дольше. Такой растворъ давалъ, спустя годъ, еще замѣтную реакцію; образовавшійся осадокъ уже не бывалъ больше свѣтлокраснымъ, какъ при употребленіи свѣжаго раствора, но болѣе кирпично-краснымъ.

Менѣе устойчивъ реактивъ, приготовленный изъ хлорида или сульфата, даже если прибавляется мѣдь. Хлоридъ безъ прибавленія мѣди, спустя недѣлю, уже не давалъ никакой реакціи; послѣ прибавленія мѣди—свѣтлокрасный осадокъ, но черезъ двѣ недѣли реакція уже больше не появлялась. Сульфатъ реагировалъ безъ прибавленія мѣди еще замѣтно, спустя недѣлю, но черезъ двѣ недѣли реакція, несмотря на прибавленіе мѣди, не появлялась.

#### Отдѣленіе тяжелыхъ углеводовъ другъ отъ друга.

Многократныя попытки отдѣленія другъ отъ друга тяжелыхъ углеводовъ, а именно *этилена* отъ *бензола*, не имѣли успѣха. Способъ отдѣленія, предложенный *Berthelot*, а именно поглощеніе этилена бромной водой и затѣмъ удаленіе бензола азотной кислотой во всѣхъ отношеніяхъ невѣренъ;<sup>3)</sup> способъ *Harbeck'a* и *Lunge*<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> При этомъ образуется ацетиленсѣрная кислота  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>2)</sup> В. В. 32 стр. 2698 (1899).

<sup>3)</sup> *Treadwell und Stokes*, loc. cit.

<sup>4)</sup> *Zeitschr. für anorg. Ch.*, XVI, стр. 26 (1898).



правилень, но чрезвычайно сложенъ. Безусловно точенъ и заслуживаетъ вниманія во всѣхъ отношеніяхъ методъ *Haber'a* и *Oeschelhäuser'a*<sup>3)</sup>. Напротивъ, видоизмѣненный *Pfeiffer'омъ*<sup>4)</sup> методъ *Lunge* даетъ при анализахъ свѣтлignaго газа всегда слишкомъ большія числа<sup>5)</sup>. Въ настоящее время *Pfeiffer* настолько улучшилъ свой методъ, что онъ получаетъ такіе же результаты, какъ и по методу *Harbeck'a* и *Lunge*. (Срав. *Chem. Ztg.* 1904, стр. 884).

*Принципъ метода.* Въ одной пробѣ газа опредѣляютъ сумму этилена и бензола путемъ поглощенія бромной водой или дымящей сѣрной кислотой, въ другой пробѣ поглощаютъ этиленъ и бензолъ титрованной бромной водой и опредѣляютъ избытокъ брома іодометрическимъ путемъ. По израсходованному количеству брома вычисляютъ этиленъ, такъ какъ

$$1 \text{ н. см. } \frac{1}{10} \text{ н. л.} = 1.11955 \text{ н. см. } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм.}$$

Такъ какъ опредѣленіе по этому методу производится въ бюреткѣ *Bunte*, то мы отложимъ болѣе подробное описаніе его до ознакомленія съ этимъ важнымъ аппаратомъ (см. „Аппаратъ *Bunte*“)

### 3. Кислородъ = 0 = 16. Мол. вѣсъ = 32.

*Плотность* = 1.10529<sup>6)</sup> *Воздухъ* = 1). *Вѣсъ литра* 1.4289 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22.39 л.

*Критическая температура* = — 119°C.

Кислородъ мало поглощается водой. По изслѣдованіямъ *L. W. Winkler'a*<sup>7)</sup> *Otto Peterson'a* и *K. Sonden'a*<sup>8)</sup>, 1 литръ воды поглощаетъ при давленіи въ 760 мм. изъ атмосфернаго воздуха:

	Воздухъ	O	N	O/N 100
при 0° . . . . .	29.54	10.01	19.53	33.89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 6° . . . . .	24.62	8.28	16.34	33.63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 9.18° . . . . .	23.49	7.90	15.58	33.63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 13.70° . . . . .	21.30	7.14	14.16	33.52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 16.83° . . . . .	—	6.84	—	—
„ 23.64° . . . . .	—	5.99	—	—
„ 24.24° . . . . .	—	5.92	—	—

Отсюда вычисляется коэффициентъ поглощенія чистаго кислорода для воды при 13.7°C и 760 мм. въ 0.034162.

<sup>1)</sup> Schillings Journ. 1899, стр. 697.

<sup>2)</sup> Schillings Journ. 1896, стр. 804, В. В. 29, стр. 2700.

<sup>3)</sup> *M. Korbuly*, Inaug. Dissert. Zürich. 1902.

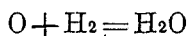
<sup>4)</sup> Среднее изъ опредѣленій лорда *Rauleigh'a* (1897) = 1.10535 и *Leduc'a* (1898) = 1.10523.

<sup>5)</sup> В. В. 1888, стр. 2843.

<sup>6)</sup> В. В. 1889, стр. 1444.

Кислородъ можетъ быть опредѣленъ какъ путемъ *сожженія* съ избыткомъ водорода, такъ и путемъ *абсорпціи*.

*Опредѣленіе кислорода сожженіемъ* производится либо по *Bunsen*'у путемъ взрыва смѣси кислорода съ водородомъ, либо путемъ пропусканія смѣси обоихъ газовъ по *Drehschmidt*'у черезъ раскаленный платиновый капилляръ точно такъ, какъ при сожженіи окиси углерода (см. стр. 545). Въ обоихъ случаяхъ сгораніе протекаетъ согласно уравненію



1 объемъ + 2 объема = 0 объемовъ.

Такимъ образомъ при сожженіи 1 объема кислорода исчезаютъ 3 объема газа. Если при сожженіи смѣси изъ кислорода и водорода образующееся сжатіе обозначить черезъ  $V_c$ , то содержащійся въ изслѣдованной смѣси кислородъ =  $\frac{1}{3} V_c$ .

### Опредѣленіе кислорода путемъ поглощенія.

*Абсорбирующія вещества для кислорода суть слѣдующія:*

#### 1. Щелочной растворъ пирогалла (Liebig).

Смѣшиваютъ 1 объемъ 22<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-наго воднаго раствора пирогалла съ 5—6 объемами концентрированнаго ѣдкаго кали (3 : 2).

1 к. см. такою раствора поглощаетъ 12 к. см. кислорода. Поглощеніе идетъ быстро при 15<sup>0</sup>C и болѣе высокихъ температурахъ; содержащійся въ 100 к. см. воздуха кислородъ поглощается весь въ теченіе 3 минутъ. При болѣе низкой температурѣ поглощеніе идетъ значительно слабѣе и при 0<sup>0</sup> поглощеніе часто не заканчивается послѣ  $\frac{1}{2}$ -часового воздѣйствія поглотителя.

Растворъ пирогалла вышеуказанной концентраціи при абсорбированіи совсѣмъ не выдѣляетъ окиси углерода.

#### 2. Фосфоръ (Lindemann).

Поглощеніе кислорода фосфоромъ производится путемъ быстрого пропусканія газа, содержащаго кислородъ, черезъ влажный фосфоръ. Присутствіе кислорода узнается по образованію бѣлаго облака, а исчезновеніе послѣдняго служитъ признакомъ окончанія поглощенія, которое лучше всего протекаетъ при 15—20<sup>0</sup>C.

При болѣе низкихъ температурахъ для поглощенія необходимо несравненно больше времени и при 0<sup>0</sup> можетъ потребоваться для этого больше 1. часа. Если газъ содержитъ болѣе 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> кислорода, то поглощеніе влажнымъ фосфоромъ совсѣмъ не происходитъ при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи. Въ этомъ случаѣ газъ долженъ быть разбавляемъ азотомъ или водородомъ до тѣхъ поръ, пока содержаніе кислорода не станетъ меньше 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, или газъ долженъ дѣйствовать на влажный фосфоръ при сильно уменьшенномъ давленіи. Но при этомъ фосфоръ легко нагрѣвается до плавленія. Сгораніе тогда протекаетъ со взрывомъ.

Далѣе, поглощеніе кислорода влажнымъ фосфоромъ не происходитъ, если газъ содержитъ слѣды тяжелыхъ углеводородовъ, эфирныхъ маселъ, алкоголя и амміака. По Непрел'ю<sup>1)</sup> достаточно 0.04% этилена, а по Haber'у<sup>2)</sup> 0.17%, чтобы совершенно воспрепятствовать поглощенію кислорода.

### 3. Хлористый хромъ.

См. *Otto von der Phordten*, Ann. d. Ch. и Ph. **228**, стр. 112.

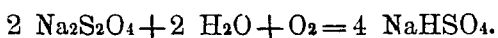
### 4. Мѣдь.

Газъ пропускаютъ либо черезъ накаленную мѣдь, либо впускаютъ его по Непрел'ю въ пипетку, въ которой находятся трубки изъ мѣдной сѣтки и растворъ углекислаго аммонія и амміака.

### 5. Гидросѣрнистокислый натрій (*Franzen*).<sup>3)</sup>

Особенно хорошимъ абсорбирующимъ средствомъ является слабо щелочной растворъ гидросѣрнистокислаго натрія, стоящаго въ настоящее время недорого.<sup>4)</sup> Реактивъ для Непрел'евской пипетки готовятъ по *Franzen*'у, растворяя 50 гр. соли въ 250 к. см. воды и 40 к. см. раствора ѣдкаго калия (500 KOH : 700H<sub>2</sub>O). Для поглощеній въ бюретки *Bunte* такой растворъ слишкомъ концентрированъ; *Franzen* рекомендуетъ для этой бюретки растворъ 10 гр гидросѣрнистокислаго натрія въ 50 к. см. воды плюсъ 50 к. см. 10%-наго ѣдкаго натра.

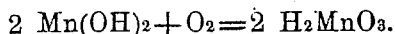
Поглощеніе кислорода происходитъ по уравненію:



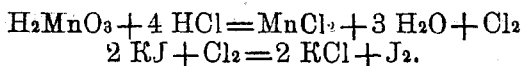
Гидросѣрнистокислый натрій имѣетъ то большое преимущество передъ другими поглотителями, что поглощеніе протекаетъ количественно при *всѣхъ условіяхъ* въ теченіе 5 минутъ.

### Опредѣленіе абсорбированнаго въ водѣ кислорода по *L. W. Winkler*'у.<sup>5)</sup>

*Принципъ.* Если прибавить къ водѣ, содержащей кислородъ, въ закрытомъ сосудѣ гидратъ окиси марганца, то послѣдній окисляется въ марганцоватистую кислоту согласно уравненію:



Поглощенный кислородъ опредѣляютъ іодометрическимъ путемъ, прибавляя къ марганцоватистой кислотѣ соляной кислоты и іодистаго калия и оттитровывая выдѣлявшійся іодъ:



Такимъ образомъ 1 іодъ отвѣчаетъ 8 гр. = 11195.5 к. см. кислорода при 0° и 760 мм. давленія.

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden (1900), стр. 141.

<sup>2)</sup> Experimentaluntersuchung über Zersetzungen und Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen Habilitationsschrift. München (1896), стр. 97.

<sup>3)</sup> *Hartwig-Franzen*, B. B. 39 (1906), S. 2069.

<sup>4)</sup> 2 м. 50 пф. килогр.

<sup>5)</sup> B. B 21 (1888) S. 2843.

Для этого опредѣленія необходимы:

1. Приблизительно  $\frac{1}{1}$  н. растворъ  $MnCl_2$ , получающійся путемъ растворенія въ водѣ 400 гр.  $MnCl_2 + 4 H_2O$  и разбавленія раствора до 1 литра.

Хлористый марганецъ не долженъ содержать желѣза.

2. Ёдкій натръ. Продажный  $NaOH$ , вслѣдствіе содержанія въ немъ нитрита, непригоденъ; поэтому растворъ щелочи готовятъ изъ  $Na_2CO_3$  и  $Ca(OH)_2$ . Слитую посредствомъ сифона прозрачную жидкость концентрируютъ въ серебряной чашкѣ до тѣхъ поръ, пока удѣльный вѣсъ ея не достигнетъ 1·35.

Въ 100 к. см. полученнаго раствора ёдкаго натра растворяютъ 10 гр. іодистаго калия. Такой растворъ ёдкаго натра, содержащій іодистый калий, не долженъ при подкисленія его разбавленной соляной кислотой тотчасъ окрашивать въ синій цвѣтъ растворъ крахмала; онъ также не долженъ содержать большихъ количествъ углекислой соли.

3.  $\frac{1}{10}$  н. растворъ сѣрноватистокислаго натрія.

Производство опредѣленія. Бутылку, вмѣстимостью около 250 к. см., снабженную хорошо притертой пробкой, наполняютъ водой простымъ вливаніемъ ея, если вода уже насыщена воздухомъ, въ противномъ случаѣ, пропускаютъ черезъ бутылку воду въ теченіе 10 минутъ. До наполненія бутылки емкость послѣдней опредѣляютъ взвѣшиваніемъ. Посредствомъ пипетки, достигающей дна бутылки, вливаютъ 1 к. см. раствора ёдкаго натра, содержащаго іодистый калий и затѣмъ тотчасъ 1 к. см. раствора хлористаго марганца, закрываютъ бутылку, взбалтываютъ и даютъ постоять до тѣхъ поръ, пока осадокъ не осядетъ. Послѣ этого вливаютъ посредствомъ длинной пипетки около 3 к. см. чистой дымящей соляной кислоты, закрываютъ бутылку и снова взбалтываютъ. Осадокъ легко растворяется, выдѣляя іодъ, который оттитровываютъ, извѣстнымъ намъ уже образомъ, сѣрноватистокислымъ натріемъ.

Примѣчаніе. Результаты, получающіеся по методу *Winkler's*, вполне согласуются съ таковыми же метода выкипячиванія (стр. 53).

#### 4. Окись углерода = $CO$ ; Мол. вѣсъ = 28·00.

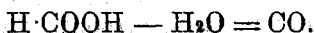
Плотность = 0·96702 (воздухъ = 1). Вѣсъ литра = 1·25016 гр.

Молекулярный объемъ = 22·307 л.

Критическая температура = — 136°С.

Полученіе:

По *W. Allner's* <sup>1)</sup> приливаютъ муравьиную кислоту (уд. вѣсъ = 1·2) по каплямъ къ нагрѣтой до 140—160° сѣрной кислотѣ <sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> Jnaug. Di sert. Karlsruhe 1905.

<sup>2)</sup> Колбу для дробной перегонки, содержащую сѣрную кислоту, ставятъ въ масляную ванну, нагрѣтую до 140—160°.

Чтобы освободить выдѣляющійся газъ отъ паровъ воды и кислыхъ паровъ, его пропускаютъ сначала черезъ *Liebig*'овскую холодильную трубку, конецъ которой входитъ въ пустую стеклянку, служащую для собиранія конденсирующихся паровъ; изъ этой стеклянки газъ пропускаютъ черезъ растворъ ѣдкаго кали.

Этотъ методъ даетъ возможность приготовить въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа изъ  $\frac{1}{2}$  л. концентрированной сѣрной кислоты около 60 литровъ окиси углерода. Методъ *Wade* и *Panting*'а <sup>1)</sup>, по которому можетъ быть получена очень чистая окись углерода путемъ приливанія по каплямъ концентрированной сѣрной кислоты къ цианистому калию, не примѣнимъ, по мнѣнію *Allner*'а, для полученія большихъ количествъ окиси углерода для газовой-аналитическихъ цѣлей, потому что большія количества цианистаго калия остаются неразложившимися вслѣдствіе того, что ихъ обволакиваютъ образующіяся пиросѣрнокислыя соли; освободиться же отъ этихъ солей—трудная и опасная работа.

Путемъ разложенія щавелевой кислоты горячей концентрированной сѣрной кислотой легко можно получить смѣсь равныхъ объемовъ окиси и двуокиси углерода; но этотъ методъ значительно уступаетъ только что описанному, потому что при немъ образуется большее количество двуокиси углерода.

Въ водѣ окись углерода почти нерастворима:

1 объемъ воды растворяетъ по *Bunsen*'у при:

5°С . . . . .	0.028636	объема CO
22.0° „ . . . . .	0.022907	„ „

или вообще:

$$a = 0.032874 - 0.00081632.t + 0.000016421.t^2.$$

Растворимость окиси углерода въ алкогольъ приблизительно въ 10 разъ большая, чѣмъ въ водѣ.

Опредѣленіе окиси углерода производится путемъ поглощенія. и путемъ сжиганія.

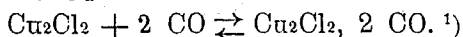
*Абсорбирующія вещества.* Аммиачный растворъ хлористой мѣди. 200 гр. продажной хлористой мѣди взбалтываютъ въ закрытой стеклянкѣ съ растворомъ хлористаго аммонія (250 гр. растворяютъ въ 750 к. см. воды) и прибавляютъ затѣмъ на каждые 3 объема этого раствора 1 объемъ амміака, уд. вѣса 0.910, и, чтобы сохранить реагирующую способность раствора, вставляютъ мѣдную спираль, доходящую до пробки стеклянки.

1 к. см. такого раствора поглощаетъ 16 к. см. окиси углерода.

Раньше употребляли для поглощенія окиси углерода почти безъ исключенія солянокислый растворъ хлористой мѣди, но отъ этого въ настоящее время отказались по слѣдующимъ причинамъ.

<sup>1)</sup> Journ. Ch. Soc. Bd. 73, s. 255.

Поглощеніе окиси углерода хлористой мѣдью происходитъ согласно слѣдующему уравненію:



Но соединеніе  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2 \text{CO}$  чрезвычайно неустойчиво и можетъ лишь тогда существовать, когда имѣется нѣкоторое давленіе окиси углерода, а отсюда слѣдуетъ, что поглощеніе окиси углерода солянокислой хлористой мѣдью никогда не можетъ быть количественнымъ. Если взбалтывать газъ, не содержащій окиси углерода, напр., азотъ или водородъ, съ часто употреблявшимся солянокислымъ растворомъ хлористой мѣди, то часть находящагося въ растворѣ соединенія  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2 \text{CO}$  будетъ подвергаться расщепленію по уравненію справа налѣво до тѣхъ поръ, пока будетъ достигнуто парціальное давленіе окиси углерода, соотвѣтствующее состоянію равновѣсія. Такимъ образомъ, объемъ газа послѣ обработки хлористой мѣдью больше, чѣмъ до обработки его.

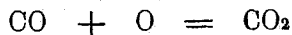
При употребленіи амміачнаго раствора хлористой мѣди происходитъ почти количественное поглощеніе окиси углерода, но часто употреблявшійся растворъ хлористой мѣди легко снова отдаетъ окись углерода, хотя и не столь легко, какъ растворъ ея въ соляной кислотѣ или хлористомъ кальціи. <sup>2)</sup> Поэтому опредѣленіе окиси углерода производятъ, лучше всего по *Drehschmidt*'у, поглощая сначала большую часть окиси углерода часто употреблявшимся амміачнымъ растворомъ хлористой мѣди, а незначительный остатокъ—свѣжимъ или мало употреблявшимся амміачнымъ растворомъ хлористой мѣди.

Амміачный растворъ хлористой мѣди поглощаетъ, кромѣ окиси углерода, также ацетиленъ, этиленъ и т. п., поэтому эти газы должны быть всегда удаляемы до опредѣленія окиси углерода дымящей сырной кислотой или бромной водой.

Концентрированная азотная кислота (уд. вѣсъ 1.5) окисляетъ окись углерода послѣ долгаго взбалтыванія въ  $\text{CO}_2$ , которую вполне удаляютъ послѣдующей обработкой ѣдкимъ кали. <sup>3)</sup>

### Опредѣленіе окиси углерода путемъ сжиганія съ воздухомъ или кислородомъ.

Окись углерода можетъ быть опредѣлена не только путемъ поглощенія, но также путемъ сожженія согласно слѣдующему уравненію:



2 объема 1 объемъ 2 объема.

Отсюда вытекаетъ слѣдующее:

1. Разность между объемами до и послѣ сожженія для 2 объ-

<sup>1)</sup> Это соединеніе было приготовлено въ твердомъ видѣ. Оно имѣетъ по *W. A. Jones*'у (*Amer. Chem. J.* 22, стр. 287) формулу  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O})$ . По *C. v. Girsowalds*'у, производившему опыты въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, формула этого соединенія  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O})$ .

<sup>2)</sup> Хлористая мѣдь значительно растворяется въ концентрированномъ растворѣ хлористаго кальція. 1 к. с.м. такого раствора поглощаетъ 12—15 к. с.м.  $\text{CO}$ .

<sup>3)</sup> *Treadwell und Stokes*, *B. V.* 21, стр. 3131.

емовъ  $\text{CO} = 3 - 2 = 1$  и для 1 объема  $\text{CO} = \frac{1}{2}$ . Эту разность обыкновенно называютъ *сжатіемъ*. Сжатіе, образующееся при сгораніи окиси углерода, равно следовательно половинѣ объема имѣвшей  $\text{CO}$ .

2. Объемъ образующейся двуокиси углерода равенъ объему первоначально имѣвшей окиси углерода. Если такимъ образомъ опредѣлить образовавшуюся  $\text{CO}_2$  путемъ поглощенія послѣдней ѣдкимъ кали, то получается тотчасъ объемъ  $\text{CO}$ , при томъ условіи, что въ газовой смѣси не содержится другая содержащая углеродъ горючая составная часть.

3. Для сожженія 2 объемовъ  $\text{CO}$  необходимъ 1 объемъ кислорода, а для 1 объема  $\text{CO} - \frac{1}{2}$  объема кислорода. *Израсходованный кислородъ равенъ половинѣ объема окиси углерода.*

### Производство сожженія.

Сожженіе окиси углерода можетъ быть произведено различнымъ образомъ:

1. Путемъ взрыва.
2. Путемъ пропусканія черезъ раскаленные палладій, платину или окись меди.

#### 1. Сожженіе путемъ взрыва.

Смѣшиваютъ въ измѣрительномъ приборѣ (рис. 94 стр. 533) газъ съ достаточнымъ количествомъ воздуха, приборъ соединяютъ посредствомъ капиллярной трубки Е съ наполненной ртутью Непрел'евской пипеткой для взрыва (рис. 95), газъ перегоняютъ вполне въ эту пипетку такъ, чтобы капиллярная трубка совершенно исполнилась ртутью, закрываютъ зажимъ на капиллярѣ, а также кранъ пипетки. При пропусканіи электрической искры черезъ вплавленные платиновые проводки тотчасъ происходитъ взрывъ.

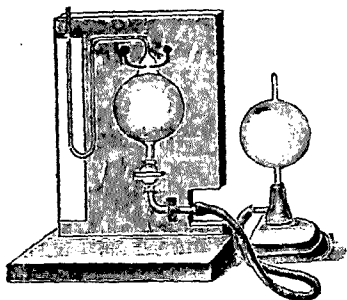


Рис. 95.

Послѣ взрыва газъ перегоняютъ обратно въ измѣрительный приборъ и измѣряютъ его объемъ. Разность объемовъ

до и послѣ взрыва даетъ величину сжатія. Этотъ весьма изящный методъ приводитъ иногда къ ошибкамъ. На практикѣ почти всегда приходится производить сжиганіе азотъ содержащаго остатка газа, освобожденнаго отъ поглощаемыхъ газовъ. Если количество горючихъ газовъ, по сравненію съ негорючими, слишкомъ мало, то сгораніе, вообще, не происходитъ; если же отношеніе это слишкомъ велико, то часть азота сгораетъ въ азотную кислоту (водородъ большею частью находится въ остаткѣ газа), что обуславливаетъ слишкомъ большое сжатіе. Полное сгораніе по *Bunsen'у* происходитъ тогда, когда на 30 частей горящаго приходится 100 частей негорящаго газа. Поэтому при анализѣ путемъ взрыва необходимо всегда знать приблизительный составъ газа.

## 2. Сжигание газа путем пропускания его через раскаленный палладий или платину.

Это наиболее вѣрный методъ изъ всѣхъ методовъ сожженія, потому что онъ совершенно независимъ отъ отношенія горючихъ къ негорючимъ газамъ; <sup>1)</sup> кромѣ того, при немъ устраняется опасеніе сгорания азота. Лучше всего сожженіе производится по *Drehschmidl'*у, для чего газъ пропускаютъ черезъ толстостѣнный платиновый капилляръ, въ которомъ находится три палладіевыхъ проволоки. Платиновую капиллярную трубку (рис. 94, V, стр. 533) помѣщаютъ между измѣрительнымъ приборомъ и *Drehschmidl'*овской питеткой S, выполненной ртутью (рис. 94), и нагреваютъ ее несвѣтящейся частью горѣлки Теклу. Если послѣ многократнаго пропусканія газа впередъ и назадъ черезъ накаленную платиновую капиллярную трубку не будетъ больше замѣчаться уменьшеніе объема, то сожженіе нужно считать законченнымъ. Взрыва нечего опасаться даже и тогда, когда черезъ трубку проходитъ чистый гремучій газъ. По этому методу CO, H и CH<sub>4</sub> вполне сгораютъ.

При опредѣленіи газовъ, содержащихъ лишь очень небольшія количества CO, H и CH<sub>4</sub> (мятый газъ изъ газомоторовъ) употребляютъ, такъ называемое, *дробное сожженіе*, которое можно такъ вести, что сгораютъ водородъ и окись углерода, а метанъ не сгораетъ, или же сгораетъ одна только CO.

### *Дробное сожженіе.*

Если пропускать по *Haber'*у <sup>2)</sup> совершенно сухую газовую смѣсь, состоящую изъ большого количества азота, кислорода и малаго количества окиси углерода, водорода и метана, при температурѣ кипящей сѣры, медленной струей (около 700—800 к. см. въ часъ) черезъ стеклянную трубку (U-образную трубку) шириной въ 3 мм., въ которой находится палладіевая проволока, длинной въ 55 см., трижды сложенная, то происходитъ полное сгораніе водорода и окиси углерода, между тѣмъ какъ метанъ выдѣляется изъ трубки неизмѣненнымъ. Если ввести позади трубки съ палладіевой проволокой взвѣшенную хлоркальціевую трубку и затѣмъ двѣ взвѣшенные натронно-известковыя трубки (см. стр. 271), то увеличеніе въ вѣсѣ первой происходитъ насчетъ образовавшейся воды, на основаніи чего вычисляютъ количество водорода; увеличеніе натронно-известковой трубки даетъ количество CO<sub>2</sub>, образовавшейся изъ CO. При пропусканіи газа, послѣ того какъ послѣдній оставилъ натронно-известковыя трубки, черезъ трубку для сожженія, наполненную платинированнымъ азбестомъ или окисью мѣди и накаленную до темно-краснаго каленія, происходитъ количественное сгораніе метана въ воду и двуокись углерода, которыя собираютъ (первую въ хлоркальціевой трубкѣ, послѣднюю въ двухъ натронно-известковыхъ трубкахъ) и взвѣшиваютъ; та-

<sup>1)</sup> Необходимо только слѣдить за тѣмъ, чтобы былъ большой избытокъ кислорода. (Срав. W. Hempel. Zeitschr. f. anorg. Ch., XXXI (1902) стр. 447).

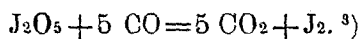
<sup>2)</sup> Loc. cit.



кимъ образомъ имѣется возможность двукратной проверки правильности опредѣленія метана, такъ какъ отношеніе углерода къ водороду должно быть какъ 1:4.

*Отдѣльное сожженіе окиси углерода* изъ газовой смѣси, состоящей изъ окиси углерода, водорода, метана и воздуха, можетъ быть произведено весьма изящно слѣдующимъ образомъ:

Газъ, освобожденный отъ угольной кислоты, ненасыщенныхъ углеводородовъ и водяного пара, пропускаютъ черезъ нагрѣтую до 160°C и содержащую 60—70 гр. пятиоксида іода<sup>1)</sup> U-образную трубку;<sup>2)</sup> при этомъ окисляется лишь одна окись углерода въ CO<sub>2</sub>, выдѣляя іодъ согласно уравненію:



Если газъ пропускать дальше черезъ двѣ трубки Péligot съ растворомъ іодистаго калия, то іодъ поглощается и его оттитровываютъ по окончаніи опыта  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

1 к. см.  $\frac{1}{10}$  раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отвѣчаетъ 5.6 к. см. CO при 0° и 760 мм., если газъ будетъ измѣренъ сухимъ.

Если теперь пропускать освобожденный отъ водяного пара и двуокиси углерода газъ, послѣ того какъ онъ прошелъ черезъ трубки Péligot. черезъ нагрѣтую до темно-краснаго каленія трубку для сожженія, длиной въ 60 см., наполовину выполненную платинированнымъ азбестомъ и наполовину окисью мѣди, то водородъ и метанъ вполнѣ сгораютъ въ воду и двуокись углерода, которыя, какъ выше указано, собираютъ и взвѣшиваютъ, и на основаніи вѣса вычисляютъ водородъ и метанъ.

### Качественное опредѣленіе слѣдовъ окиси углерода въ воздухѣ.

Кровь, настолько разбавленная водой, что растворъ ея показываетъ лишь красноватый оттѣнокъ, даетъ характерный спектръ поглощенія; между линіями D и E появляются двѣ темныя полосы поглощенія. Если къ такому разбавленному раствору крови прибавить нѣсколько капель крѣпкаго раствора свѣжеприготовленнаго сѣрнистаго аммонія, то темныя полосы исчезаютъ и на мѣсто ихъ выступаетъ одна широкая полоса, лежащая между предыдущими полосами. Совершенно другую картину показываетъ кровь, содержащая окись углерода. Сначала, въ присутствіи окиси углерода, ало-красный цвѣтъ крови переходитъ въ розовый, и растворъ даетъ почти такой же спектръ поглощенія, какъ и чистая кровь; но *обѣ полосы не исчезаютъ при прибавленіи сѣрнистаго аммонія.*

Для опредѣленія слѣдовъ окиси углерода въ воздухѣ опоражниваютъ по Н. W. Vogel'ю стклянку въ 100 к. см., выполненную водой въ помѣщеніи, въ которомъ воздухъ изслѣдуютъ на присутствіе CO, вливаютъ въ стклянку 2—3 к. см. очень разбав-

<sup>1)</sup> Пятиокись іода готовятъ изъ іодноватой кислоты, нагрѣвая послѣднюю въ сухой воздушной струѣ при 18° до полнаго удаленія воды.

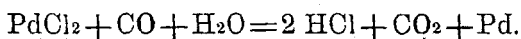
<sup>2)</sup> U-образныя трубки нагрѣваютъ въ маленькой параффиновой ваннѣ.

<sup>3)</sup> *Nicolson*, *Compt. rend.* 126, стр. 746, и *Kinnicutt*, *Journ. of the Am. Ch. Soc.*, vol. XXII, стр. 14.

ленного раствора крови, дающаго спектръ послѣдней при данной толщинѣ стѣнокъ сосуда, въ которомъ производится опредѣленіе, закрываютъ стеклянку и взбалтываютъ. Прибавивъ затѣмъ нѣсколько капель сѣрнистаго аммонія, наблюдаютъ растворъ въ спектроскопѣ. Если обѣ полосы не исчезаютъ, то заключаютъ о присутствіи CO. По *Vogel'*ю можно такимъ путемъ открывать до 0.25% CO.

*Hempel* значительно улучшилъ этотъ методъ. Онъ пропускаетъ изслѣдуемый газъ черезъ двѣ соединенныя каучуковымъ кольцомъ воронки, между которыми находится мышь. Послѣ того какъ газъ пропускался 3—4<sup>1)</sup> часа со скоростью 10 литровъ въ часъ, мышь убиваютъ, для чего воронки погружаютъ въ воду, и отбираютъ изъ сердечной области нѣсколько капель крови, которая послѣ разбавленія водой, какъ выше указано, изслѣдуютъ спектроскопически. Такимъ путемъ *Hempel* опредѣляетъ до 0.032% CO. При столь незначительныхъ количествахъ CO видимые симптомы отравленія не появляются, а появляются лишь при содержаніи окиси углерода въ 0.06%, черезъ 1/2 часа. Мышь задыхалась и безсильная лежала на боку.

*Potain* и *Drouin* опредѣляютъ небольшія количества окиси углерода, пропуская газъ черезъ очень разбавленный растворъ хлористаго палладія, причемъ осаждается металлическій палладій:



Растворъ обезцвѣчивается при большихъ количествахъ CO или окрашивается въ блѣдносѣрый цвѣтъ; напротивъ, при слѣдахъ CO растворъ окрашивается въ блѣдно-желтый цвѣтъ.

Чтобы лучше констатировать уменьшеніе окраски, *Potain* и *Drouin* отфильтровываютъ палладій и сравниваютъ окраску филтра съ первоначальнымъ растворомъ палладія.

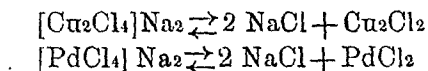
*Cl. Winkler* <sup>2)</sup> рекомендуетъ для опредѣленія небольшихъ количествъ окиси углерода методъ, который, какъ я убѣдился, имѣетъ одну принципиальную ошибку. Изслѣдуемый на присутствіе окиси углерода газъ пропускаютъ по *Winkler'*у черезъ растворъ хлористой мѣди въ насыщенномъ растворѣ поваренной соли и разбавляютъ затѣмъ 4—5 объемами воды, причемъ выпадаетъ бѣлоснѣжная хлористая мѣдь. Если къ этому мутному раствору прибавить каплю хлористаго палладій-натрія, то черный осадокъ палладія можетъ, будто, образоваться *лишь* въ присутствіи окиси углерода. Но, какъ я многократно убѣждался, черный осадокъ палладія получается также и въ отсутствіи окиси углерода, такъ какъ сама хлористая мѣдь возстановляетъ легко соли палладія до металла.

Правда, при извѣстной концентраціи раствора возстановленіе хлористаго палладія происходитъ *только въ присутствіи окиси углерода*, но трудно точно установить этотъ предѣлъ концентраціи,

<sup>1)</sup> Въ присутствіи кислыхъ паровъ даже угольной кислоты въ большомъ количествѣ реакція на окисъ углерода совсѣмъ не удается. Поэтому целесообразно пропускать изслѣдуемый газъ, до пропускавшаго его въ воронку, черезъ двѣ или три промытыя стеклянки съ растворомъ ѣдкаго кали.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. anal. Ch.* 1889, стр. 267.

а это и составляет слабую сторону метода. При очень большой концентрации раствора хлористаго натрія не выдѣляются и слѣды палладія, даже если имѣются большія количества СО, потому что тогда растворъ содержитъ какъ мѣдь, такъ и палладій въ видѣ комплексныхъ натріевыхъ солей:  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]\text{Na}_2$  и  $[\text{PdCl}_4]\text{Na}_2$ . Но хлористый палладій-натрій не возстановляется окисью углерода и еще менѣе могутъ реагировать другъ на друга натріевыя соли. Если же растворъ разбавить водой, то обѣ соли распадаются по уравненію:

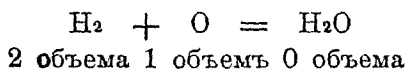


и только теперь палладій, будучи въ іонной формѣ, можетъ вступить въ реакцію. Что возстановленіе хлористаго палладія окисью углерода можетъ произойти при концентраціи, при которой  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  не можетъ возстановить, легко понять, потому что СО, какъ газъ, легче можетъ встрѣтиться съ іонами палладія, чѣмъ труднорастворимая хлористая мѣдь.

### 5. Водородъ = Н. Мол. вѣсъ = 2·016.

*Плотность* = 0·06960 (*воздухъ* = 1). *Вѣсъ литра* = 0·089978 гр. *Молекулярный объемъ* = 22·405 л. *Критическая температура* = —238°С.

Водородъ въ водѣ почти нерастворимъ. Абсорпціометрическимъ путемъ водородъ можетъ быть опредѣленъ только при помощи металлическаго палладія, но въ большинствѣ случаевъ водородъ опредѣляютъ по методу сжигенія и его вычисляютъ на основаніи образующагося при этомъ сжатія.



При сгораніи 2 объемовъ Н исчезаютъ 3 объема газа (образующаяся вода практически не занимаетъ никакого объема) и при сгораніи 1 объема Н- $\frac{3}{2}$  объема газа. Поэтому сжатіе равно  $\frac{3}{2}$  объема сгорѣвшаго водорода. Если сжатіе обозначить черезъ  $V_c$ , объемъ водорода—черезъ  $V_H$ , то

$$V_c = \frac{3}{2} V_H$$

и поэтому

$$V_H = \frac{2}{3} V_c.$$

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ опредѣляютъ вѣсъ образовавшейся воды, собравъ ее во взвѣшенныя хлоркальціевыя трубки и изъ полученнаго вѣса вычисляютъ объемъ водорода слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{aligned} 18\cdot016 : 22405 &= p : x \\ x &= \frac{22405}{18\cdot016} \times p = 1243\cdot6 \times p \text{ г. см. водорода} \end{aligned}$$

при 0° и давленіи въ 760 мм.

## Сожженіе водорода по Сl. Winkler'у.

Для отдѣленія водорода отъ метана часто примѣняютъ при техническомъ анализѣ (не при точномъ) слѣдующій методъ. Онъ состоитъ въ томъ, что смѣсь водорода и воздуха, пропущенная черезъ слабо накаленный палладіевый азбестъ, количественно сгораетъ въ воду, между тѣмъ какъ метанъ не сгораетъ. На рис. 96 изображенъ служащій для этого аппаратъ. А—измѣрительный приборъ, соединенный посредствомъ капиллярной трубки Е., въ которой находится палладіевоазбестовая нить, съ наполненной водой *Нетре*'евской пипеткой.

Нагрѣваютъ капилляръ Е посредствомъ небольшого пламени F въ томъ мѣстѣ, гдѣ находится палладіевый азбестъ, приблизительно до 300—400°С, слѣдовательно, не до температуры размягченія стекла. Послѣ трехкратнаго пропусканія впередъ и обратно <sup>1)</sup> газа, смѣшаннаго съ *воздухомъ*, <sup>2)</sup> сожженіе нужно считать законченнымъ. Если при этомъ температура не будетъ выше той, которая была указана нами, то сгоранію не подвергаются даже и слѣды метана, и опредѣленіе водорода будетъ правильное. Однако, трудно регулировать температуру такъ, чтобы метанъ не сгоралъ, если только не нагрѣвать трубокъ по *Haber*'у парами сѣры; поэтому результаты большею частью бывають на 0.5—1% больше, чѣмъ слѣдуетъ ожидать по теоріи.

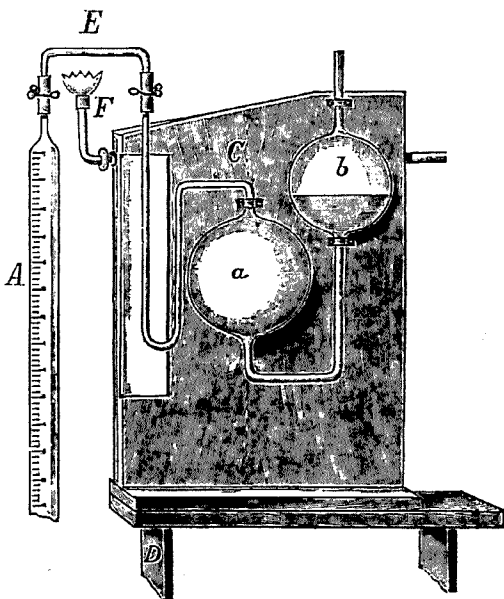


Рис. 96.

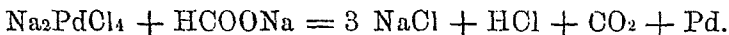
## Приготовленіе палладіеваго азбеста.

Растворяютъ 3 гр. хлористаго палладій-натрія въ возможно маломъ количествѣ воды, прибавляютъ 3 ж. см. насыщеннаго на холоду раствора муравьинокислаго натрія и соды до сильно щелочной реакціи, затѣмъ 1 гр. длинныхъ волоконъ мягкаго азбеста, которые всасываютъ всю жидкость. Волокна, пропитанныя

<sup>1)</sup> Газовую смѣсь настолько медленно пропускаютъ черезъ палладіевый азбестъ, что конецъ палладія, обращенный въ сторону идущаго тока газа, или совсѣмъ не накаляется или накаляется лишь очень слабо.

<sup>2)</sup> Ни въ какомъ случаѣ не слѣдуетъ употреблять для сожженія водорода, вмѣсто *воздуха*, *кислородъ*, потому что тогда часть метана навѣрное сгоритъ. Срав. O. Brunk, *Z. f. angew. Ch.* 1903, стр. 695.

жидкостью, сушатъ на водяной банѣ, приче́мъ на азбестѣ равномерно выдѣляется чернѣй, мелко дробленнѣй палладіѣй.



Соляная кислота нейтрализуется прибавленнымъ углекислымъ натріемъ. Въ кисломъ растворѣ муравьиная кислота едва дѣйствуетъ восстанавливающе на хлористѣй палладіѣй.

Послѣ полной просушки на водяной банѣ массу размягчаютъ теплою водою, палладіевѣй азбестъ переносятъ на воронку и промываютъ теплою водою до удаленія приставшихъ къ нему солей. Массу затѣмъ сушатъ и сохраняютъ въ хорошо закрывающейся бутылкѣ.

Въ капиллярную трубку вставляютъ лишь небольшое волокно палладіеваго азбеста. Для этого волокно свертываютъ между пальцами въ видѣ круглой палочки и, вставивъ ее въ отверстие еще не отогнутой капиллярной трубки, постукиваніемъ ею о столъ придвигаютъ палладіевѣй азбестъ къ срединѣ трубки, послѣ чего загибаютъ трубку, какъ указано на рисункѣ.

*Примѣчаніе.* Такъ какъ палладіевѣй азбестъ легко можетъ въ капиллярной трубкѣ сдвинуться съ мѣста, то вмѣсто него съ успѣхомъ употребляютъ палладіевую проволоку,<sup>1)</sup> завитую въ спираль и вставленную въ трубку.

**Метанъ = CH<sub>4</sub>; Мол. вѣсъ = 16·032.**

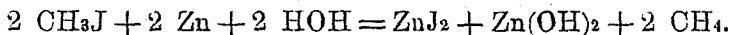
*Плотность* = 0·55297 (воздухъ = 1). *Вѣсъ литра* = 0·71488 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22·43 л.

*Критическая температура* = — 82°C.

*Полученіе метана.*

Получаютъ по способу Gladstone'a и Tribe,<sup>2)</sup> точно такъ же, какъ и этиленъ (см. стр. 535), для чего дѣйствуютъ смѣсью равныхъ частей іодистаго метила и алкоголя (d = 0·805) на покрытый мѣдью цинкъ, промытый алкоголемъ:



Для полученія покрытаго мѣдью цинка обливаютъ четыре раза гранулированный цинкъ 2%-нымъ растворомъ мѣднаго купороса, затѣмъ промываютъ водою и, наконецъ, алкоголемъ.

При дѣйствіи смѣси іодистаго метила и алкоголя на покрытый мѣдью цинкъ выдѣляется на холоду равномерный токъ метана. Газъ очищаютъ, взбалтывая его съ 25%-ной дымящейся сѣрной кислотою (Oleum) и затѣмъ съ фдкимъ кали. Полученный та-

<sup>1)</sup> Частное сообщеніе Dr. Leutold'a, директора газовыхъ заводовъ въ Гамбургѣ.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. 45, стр. 154.

кимъ путемъ газъ, какъ показываетъ анализъ *W. Misteli*, совершенно чистъ:

$$\begin{array}{r} \text{CH}_4 = 98.87\% \\ \text{N}_2 = 1.63\% \\ \hline 100.00 \end{array}$$

Незначительное количество азота попадаетъ изъ воздуха, который не былъ совершенно вытѣсненъ изъ аппарата.

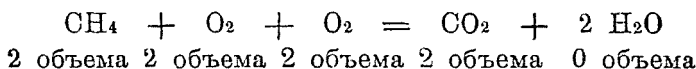
Метанъ, называемый также болотнымъ или рудничнымъ газомъ, мало растворимъ въ водѣ. По *Bunsen*'у 1 объемъ воды растворяетъ при 0° 0.05 объема метана, или вообще:

$$\alpha = 0.05449 - 0.0011807.t + 0.000010278.t^2.$$

Растворимость метана въ алкогольъ въ 10 разъ большая, чѣмъ въ водѣ.

Такъ какъ для метана неизвѣстны никакіе поглотители, то опредѣленіе его производятъ путемъ сжиганія.

На основаніи уравненія сгорания метана:



мы имѣемъ слѣдующее:

1. *Сжатіе*. Образующееся при сгораніи метана сжатіе въ два раза больше объема сжигаемаго метана.

2. *Двуокись углерода*. Метанъ даетъ при сгораніи равный ему объемъ двуокиси углерода.

3. *Расходуемый кислородъ*. Для сжиганія одного объема метана необходимы два объема кислорода.

### Точный анализъ.

#### Анализъ свѣтильнаго, Даусоновскаго, водяного и генераторнаго газовъ.

Анализъ всѣхъ этихъ газовъ лучше всего можетъ быть произведенъ по методамъ *Hempel*'я <sup>1)</sup> или *Drehschmidt*'а. <sup>2)</sup>

#### Анализъ по *Hempel*'ю.

Аппаратъ *Hempel*'я представленъ на рис. 94, (стр. 533). Онъ состоитъ изъ измѣрительнаго прибора *W* съ дѣленіями въ  $\frac{1}{5}$  *к. см.*, соединеннаго каучукомъ съ уравнительнымъ (напорнымъ) шаромъ *K*. Измѣрительный приборъ соединенъ съ компенсаціонной трубкой *D*, снабженной манометромъ, и оба они находятся въ цилиндрѣ съ водой.

*Установка аппарата*. Сначала наполняютъ ртутью манометрическую трубку, для чего перегоняютъ въ послѣднюю, при от-

<sup>1)</sup> *Gasanalytische Methoden* (1900) стр. 48 и слѣд.

<sup>2)</sup> *B. V. 21*, стр. 3242 (1888).

крытой боковой трубкѣ с (рис. 94), поднимая вверхъ К, ртуть изъ измѣрительнаго прибора, пока она не достигнетъ мѣтокъ *m m*. Теперь опредѣляютъ объемъ отъ мѣтки *m* до *a* (рис. 94) слѣдующимъ образомъ:

Осторожнымъ опусканіемъ шара К всасываютъ ртуть въ колѣно С манометрической трубки точно до *a* и затѣмъ закрываютъ кранъ р.

Теперь пропускаютъ черезъ правую припаивную трубку крана р (слѣдуетъ представить себѣ, что капиллярной трубки Е, рис. 94, нѣтъ, какъ это видно на рис. 97) еще немного воздуха въ измѣрительный приборъ, ставятъ напорный шаръ К на твердую подставку, приблизительную на такой же высотѣ, на какой находится ртуть въ измѣрительной трубкѣ W, и отсчитываютъ при открытомъ кранѣ р уровень ртути въ послѣдней. Послѣ этого закрываютъ р, немного поднимаютъ К, поворачиваютъ р, какъ указано на рис. 94, и вгоняютъ воздухъ поднятіемъ К до тѣхъ поръ въ манометрическую трубку С, пока ртуть не достигнетъ точно мѣтки *m*, закрываютъ кранъ А (рис. 94), завинчиваніемъ и отвинчиваніемъ зажимнаго крана Q производятъ послѣднюю точную установку уровня ртути въ измѣрительномъ приборѣ W, который и отсчитываютъ еще разъ. Разница между обоими отсчетами даетъ объемъ между *m* и *a*. Полученная величина прибавляется ко всякому позже производимому отсчитыванію.

Теперь опускаютъ въ компенсационную трубку D черезъ с (рис. 94) посредствомъ тонкой капиллярной трубки каплю воды, послѣ чего запаиваютъ трубку с или закрываютъ ее корковой пробкой и покрываютъ послѣднюю герметически сургучомъ.

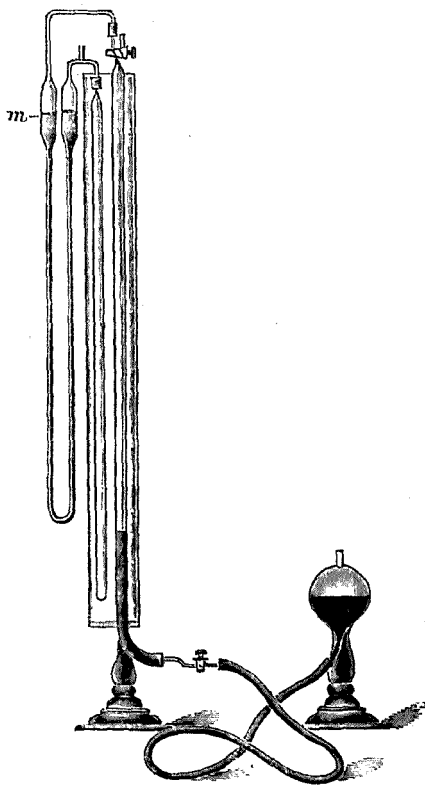


Рис. 97.

### Производство анализа.

Если анализъ долженъ быть произведенъ на мѣстѣ, гдѣ отбирается изслѣдуемый газъ, то большую пробу послѣдняго отбираютъ (въ количествѣ около 100 к. см.) въ *Drehschmidt'* овскую пипетку (рис. 94, S), соединяя для этого боковую трубку крана M посредствомъ каучука съ источникомъ газа и поворачивая кранъ

М такъ, чтобы боковая трубка сообщалась съ шаромъ пипетки, послѣ чего опускаютъ уравнильный шаръ К' и открываютъ кранъ s. Такимъ путемъ наполняютъ газомъ почти всю пипетку, поворачиваютъ кранъ М такъ, чтобы пипетка сообщалась съ вышнимъ воздухомъ посредствомъ канала хвостобразнаго придатка крана М, и вытѣсняють совершенно газъ изъ пипетки. Такое накачиваніе и выкачиваніе газа изъ пипетки повторяютъ, по меньшей мѣрѣ, три раза, чтобы быть увѣренными въ полномъ вытѣсненіи посторонняго газа (воздуха) изъ каучуковой пробки. Послѣ этого отбираютъ газовую пробу уже для окончательнаго изслѣдованія и закрываютъ краны М и s.

Чтобы перевести находящійся въ *Drehschmidt*'овской пипеткѣ газъ въ измѣрительный приборъ, ихъ соединяютъ капиллярной трубкой Е' (нужно представить себѣ на рис. 94 капилляръ Е замѣненнымъ капилляромъ Е') и герметически закрѣпляютъ проволокой каучуковыя смычки. Вслѣдъ затѣмъ поворачиваютъ кранъ М, какъ это изображено на рис. 94, поднимаютъ уравнильный шаръ К, предварительно всосавъ ртуть въ манометрическую трубку С до а, пока, наконецъ, измѣрительная трубка W совершенно не выполнится ртутью и послѣдняя не начнетъ вытекать изъ хвостового канала крана М, послѣ чего закрываютъ краны А и р. Повернувъ затѣмъ кранъ М такъ, чтобы пипетка S была соединена съ измѣрительнымъ приборомъ W, поднимаютъ К', открываютъ z, опускаютъ К и открываютъ р и А.

Впустивъ около 40 к. см. газа въ измѣрительный приборъ, закрываютъ краны А и М, погружаютъ хвостовой отростокъ крана М, который долженъ быть совершенно выполненъ ртутью, въ стаканъ со ртутью, опускаютъ К, открываютъ А и р и всасываютъ находящійся въ капиллярѣ газъ въ измѣрительный приборъ W. Какъ только капилляръ Е' совершенно выполнится ртутью, закрываютъ А и р и затѣмъ М. Теперь опредѣляютъ объемъ находящагося въ W газа слѣдующимъ образомъ. Открываютъ А и поднимаютъ К такъ, чтобы ртуть извнѣ стояла нѣсколько выше, чѣмъ въ W. Затѣмъ открываютъ р и гонятъ газъ въ С до тѣхъ поръ, пока уровень ртути въ обоихъ колѣнахъ манометрической трубки не будетъ приблизительно на одной высотѣ, послѣ чего тотчасъ закрываютъ кранъ А. Послѣдняя точная установка производится закручиваніемъ и откручиваніемъ винтового зажимнаго крана Q. <sup>1)</sup> Отсчитавъ и прибавивъ къ отсчитанному объему ранѣе опредѣленный объемъ отъ мѣтки ш до а, приступаютъ къ анализу.

## 1. Опредѣленіе CO<sub>2</sub>.

При закрытомъ кранѣ р поворачиваютъ кранъ М, какъ указано на рисункѣ 94, удаляютъ *Drehschmidt*'овскую пипетку S и замѣняютъ ее другой, вычищенной и совершенно выполненной

<sup>1)</sup> Отсчитываніе лучше всего производить при помощи небольшой подзорной трубы, окуляръ которой снабженъ двумя крестообразно натянутыми нитями. Для этого весьма пригодна зрительная труба, привинчиваемая къ каждому *Bunsen*'овскому спектроскопу.



ртутью. При соединеніи боковой трубки крана М пипетки съ каучукомъ капилляра Е', поворачиваютъ кранъ М, какъ указано на рисункѣ. Благодаря этому, находящаяся въ каучукѣ ртуть можетъ свободно вытечь черезъ хвостовой отростокъ крана М. Герметически завязавъ проволокой, просасываютъ 3—5 к. см. ѣдкаго кали (1:2) черезъ хвостовой отростокъ крана М въ пипетку, затѣмъ вытѣсняютъ находящееся въ капиллярѣ ѣдкое кали путемъ всасыванія около 2 к. см. дистиллированной воды и вслѣдъ затѣмъ небольшого количества ртути, послѣ чего газъ также перегоняютъ въ пипетку. При этомъ даютъ ртути выполнить всю капиллярную трубку, влѣво и вправо отъ крана М, закрываютъ А, р и М, поднимаютъ шаръ К' такъ, чтобы въ пипеткѣ образовалось повышенное давленіе, и закрываютъ S. Пипетку слегка взбалтываютъ, не отдѣляя отъ измѣрительнаго прибора, въ теченіе трехъ минутъ и переводятъ затѣмъ газъ обратно въ измѣрительную трубку W слѣдующимъ образомъ: открываютъ М, р и А, опускаютъ К, поднимаютъ К' и открываютъ s. Вытѣснивъ почти весь газъ изъ пипетки, закрываютъ М, р, А и Q и низко опускаютъ уравнительный шаръ К, т. е. ставятъ на столъ. К' ставятъ на штативъ, на которомъ находится пипетка S (на рисункѣ штатива не видно, онъ представленъ на рис. 98). Теперь открываютъ М, р, А и s и открываютъ очень мало Q такъ, чтобы газъ медленно просасывался въ измѣрительный приборъ. Какъ только ѣдкое кали достигнетъ крана М, послѣдній закрываютъ. Послѣ этого вытѣсняютъ находящійся въ капиллярѣ, влѣво отъ крана М, остатокъ газа, просасывая ртуть черезъ хвостовой отростокъ крана М въ измѣрительный приборъ W. Отсчитываніе производятъ, какъ выше указано, и разность между обоими отсчитываніями даетъ количество  $\text{CO}_2$ .

## 2. Опредѣленіе тяжелыхъ углеводородовъ.

Пипетку, выполненную ѣдкимъ кали, замѣняютъ другой, наполненной лишь дымящей сѣрной кислотой,<sup>1)</sup> вгоняютъ газъ въ нее, слегка взбалтываютъ въ теченіе трехъ минутъ, переводятъ точно, какъ выше указано, газъ обратно въ измѣрительную трубку и отсюда въ первую, содержащую ѣдкое кали, пипетку для удаленія кислыхъ паровъ и, наконецъ, опять въ измѣрительный приборъ W, послѣ чего отсчитываютъ объемъ. Разность между объемами до и послѣ обработки дымящей сѣрной кислотой даетъ сумму тяжелыхъ углеводородовъ ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и т. п.). Отдѣленія бензола отъ этилена обыкновенно не производятъ.

## 3. Опредѣленіе кислорода.

Его производятъ точно такъ, какъ и опредѣленіе  $\text{CO}_2$ , съ той только разницей, что *Drehschmidl'*овскую пипетку наполняютъ щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты (см. стр. 541 и 542).

<sup>1)</sup> Въ этой пипеткѣ шариковая трубка К' непосредственно припаяна къ пипеткѣ для поглощенія, но такъ, что послѣдняя стоитъ нѣсколько выше первой, совершенно аналогично съ *НетреГевской* пипеткой, рис. 100.

#### 4. Определе́ніе окиси углерода.

Определе́ніе окиси углерода можетъ быть произведено или путемъ поглощенія ея амміачнымъ растворомъ хлористой мѣди или путемъ одновременнаго сожженія ея вмѣстѣ съ водородомъ и метаномъ.

Для определе́нія окиси углерода поглощеніемъ поступаютъ точно такъ, какъ при определе́ніи тяжелыхъ углеводородовъ, т. е. поглощеніе производятъ въ пипеткѣ, содержащей только амміачный растворъ хлористой мѣди (но не ртути), причемъ обрабатываютъ газъ въ теченіе трехъ минутъ часто употреблявшимся и затѣмъ въ теченіе такого же времени менѣе часто употреблявшимся растворомъ поглотителя (срав стр. 544). Передъ отсчитываніемъ газъ долженъ быть освобожденъ отъ паровъ амміака, что достигается непродолжительнымъ взбалтываніемъ съ соляной кислотой (1:2) въ *Drehschmidt*'овской пипеткѣ.<sup>1)</sup>

#### 5. Определе́ніе водорода и метана.

По удаленіи окиси углерода остатокъ газа можетъ состоять изъ *водорода, метана и азота*. Къ этому остатку прибавляютъ избытокъ кислорода (при свѣтильномъ газѣ прибавляютъ *двойной* объемъ, при Даусоновскомъ, водяномъ и генераторномъ газѣхъ—нѣсколько болѣе *половины* объема кислорода), соединяютъ измѣрительный приборъ W посредствомъ *Drehschmidt*'овской платиновой капиллярной трубки (рис. 94, V') съ чистой,<sup>2)</sup> совершенно выполненной ртутью *Drehschmidt*'овской пипеткой, нагрѣваютъ капилляръ несвѣтящимся пламенемъ горѣлки Теклу до свѣтлокраснаго каленія, слѣдя за тѣмъ, чтобы внутренній конусъ пламени не соприкасался съ платиной, и три раза пропускаютъ газовую смѣсь впередъ и назадъ медленной струей черезъ накаленную платиновую трубку. Необходимо также при этомъ слѣдить, чтобы ртуть никоимъ образомъ не попадала въ платиновую трубку. Послѣ этого измѣряютъ объемъ негорѣвшаго остатка газа и определѣяютъ, не удаляя платинового капилляра, образовавшуюся двуокись углерода, для чего вливаютъ въ пипетку немного ѣдкаго кали и затѣмъ пропускаютъ въ нее газъ. Послѣ трехминутнаго взбалтыванія переводятъ остатокъ газа обратно въ измѣрительный приборъ, слѣдя за тѣмъ, чтобы кранъ M тотчасъ былъ закрытъ, какъ только ѣдкое кали достигнетъ его.

#### *Вычисленіе количества водорода и метана.*

Для анализа было взято V к. см. газа. Оставшійся послѣ поглощенія  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , O и CO остатокъ газа смѣшиваютъ съ кислородомъ и сжигаютъ. Образующееся при этомъ сжатіе пусть будетъ = Vc и образовавшаяся  $\text{CO}_2 = \text{V}_k$ .

<sup>1)</sup> Если газъ собранъ надъ водой, то обработка соляной кислотой излишня.

<sup>2)</sup> Въ пипетку не должны попадать даже и слѣды ѣдкаго кали, потому что послѣднее поглотитъ  $\text{CO}_2$  и результатъ будетъ невѣрный. Чтобы быть вполне увѣреннымъ въ полномъ удаленіи всего ѣдкаго кали, тщательно промываютъ пипетку сначала водой, затѣмъ соляной кислотой и, наконецъ, снова водой.

Но по стр. 553 объемъ метана равенъ объему образовавшейся  $\text{CO}_2$ , слѣдовательно, равенъ  $V_k$ , и въ процентахъ:

$$V : V_k = 100 : x$$

$$x = \frac{V_k}{V} 100 = \text{CH}_4.$$

Такъ какъ при сгораніи одного объема  $\text{CH}_4$  исчезаютъ два объема газа, то обусловливаемое сгораніемъ  $V_k$  ж. сл.  $\text{CH}_4$  сжатіе  $= 2 V_k$ .

Если эту величину вычесть изъ величины общаго сжатія  $V_c$ , то остается сжатіе, обусловленное сгорѣвшимъ водородомъ ( $V_c - 2V_k$ ),  $\frac{2}{3}$  котораго равны водороду, слѣдовательно,

$$\frac{2 (V_c - 2 V_k)}{3} = \text{H}$$

и въ процентахъ:

$$V : \frac{2}{3} (V_c - 2 V_k) = 100 : x$$

$$x = \frac{200(V_c - 2 V_k)}{3 V} = \% \text{H}.$$

### Опредѣленіе $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ и $\text{H}$ путемъ сожженія.

Послѣ поглощенія  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  остатокъ газа состоитъ изъ  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Къ этому остатку прибавляютъ измѣренный объемъ кислорода, <sup>1)</sup> сжигаютъ и наблюдаютъ величину сжатія ( $V_c$ ) и объемъ образовавшейся двуокиси углерода ( $V_k$ ). Затѣмъ опредѣляютъ объемъ неизрасходованнаго кислорода посредствомъ щелочнаго раствора пирогаллола. Если найденное такимъ путемъ количество кислорода вычесть изъ первоначально прибавленнаго количества, то полученная разность дастъ количество затраченнаго для сожженія кислорода ( $V_o$ ).<sup>2)</sup>

Обозначивъ количество  $\text{CO}$  черезъ  $x$ ,  $\text{CH}_4$  черезъ  $y$  и, наконецъ, количество  $\text{H}$  черезъ  $z$ , мы получимъ слѣдующія три уравненія:

$$V_c = \frac{1}{2} x + 2y + \frac{3}{2} z$$

$$V_k = x + y$$

$$V_o = \frac{1}{2} x + 2y + \frac{1}{2} z$$

<sup>1)</sup> Необходимо убѣждаться на отдѣльной пробѣ въ чистотѣ употребляемаго кислорода, такъ какъ находящійся въ продажѣ въ бомбахъ кислородъ (см. стр. 296, подстрочное примѣчаніе) всегда содержитъ азотъ. Для производства анализа прибавляютъ къ отмѣренному объему этого кислорода отмѣренный объемъ азота, который получается при стояніи воздуха надъ фосфоромъ въ Нетрел'евской пипеткѣ (см. стр. 541), въ противномъ случаѣ остающійся остатокъ газа не былъ бы достаточнымъ, чтобы заполнить пространство между а и мѣлкой ш въ манометрической трубкѣ (рис. 94).

отсюда вычисляются:

$$x = \frac{1}{3} V_k + \frac{1}{3} V_c - V_o = \text{окси углерода}^2)$$

$$y = V_o - \frac{1}{3} (V_k + V_c) = \text{метану}$$

$$z = V_c - V_o = \text{водороду.}$$

Чтобы представить себѣ степень точности этого метода по полученнымъ результатамъ, я привожу анализъ газовой пробы, отобранной изъ Даусоновскаго газоваго генератора (при помощи трубки *Deville*'я, см. стр. 527, рис. 90) на высотѣ 35 см. надъ колосниковой рѣшеткой, и второй анализъ того же газа, отобраннаго на высотѣ 45 см. надъ колосниковой рѣшеткой. Высота всего угольнаго слоя въ генераторѣ равнялась 45 см.

*Даусоновъ газъ.*

*Проба I (35 см. надъ колосникомъ).*

	I	II	среднее
CO <sub>2</sub> =	8.54	8.48	8.51
CnH <sub>2n</sub> =	0.30	0.30	0.30
O =	0.36	0.27	0.32
CO =	20.79	20.81	20.80
CH <sub>4</sub> =	1.32	1.26	1.29
H =	21.84	22.27	22.05
N =	46.85	46.61	46.73
	100.00	100.00	100.00

<sup>2)</sup> По *A. Wohl*'ю (В. В. 1904, стр. 433) результаты по этимъ формуламъ получаются не совсемъ точные, потому что молекулярный объемъ газовъ не всегда равенъ теоретической величинѣ 22.41 литра. По *Nernst*'у, *Theoret. Chem. II Aufl.* стр. 44 молекулярные объемы

для 1 гр. мол.:

H<sub>2</sub> = 22.43 л.  
 O<sub>2</sub> = 22.39 »  
 CO = 22.39 »  
 CH<sub>4</sub> = 22.44 »  
 CO<sub>2</sub> = 22.26 »

и отнесенные къ кислороду = 1:

H<sub>2</sub> = 1.0017  
 O<sub>2</sub> = 1.0000  
 CO = 1.0000  
 CH<sub>4</sub> = 1.0020  
 CO<sub>2</sub> = 0.9939

Принявъ во вниманіе эти данныя, получаютъ по *A. Wohl*'ю для x (CO), y (CH<sub>4</sub>) и z (H<sub>2</sub>) слѣдующія формулы:

$$x = 0.3329 V_c - V_o + 1.3394 V_k$$

$$y = -0.3336 V_c + 1.0020 V_o - 0.3340 V_k$$

$$z = 1.0005 V_c - 1.0017 V_o - 0.0060 V_k$$

Но *F. Haber* (*Thermodynamik techn. Gasreaktion*, стр. 283) доказалъ, что нѣтъ никакого основанія видоизмѣнять *Bunsen*'овскія формулы такимъ путемъ, такъ какъ при анализахъ по методу сожженія путемъ взрыва объемъ газа послѣ сожженія настолько бѣденъ двуокисью углерода, что послѣдняя, подъ своимъ слабымъ парціальнымъ давленіемъ, относится почти какъ идеальный газъ, и, слѣдовательно, подчиняется закону *Avogadro*.

Иначе обстоитъ дѣло съ газовыми смѣсями, богатыми содержаніемъ двуокиси углерода, какъ это часто бываетъ при газволюметрическихъ анализахъ, когда по отсчитанному объему двуокиси углерода нужно вычислить вѣсъ послѣдней или карбоната. Въ такомъ случаѣ получаютъ дѣйствительно вѣрные числа, если въ расчетъ принимаютъ молекулярный объемъ (22.26) двуокиси углерода (см. стр. 276).

Особенно явственно сказывается необходимость считаться съ наблюдаемымъ молекулярнымъ объемомъ при хлорѣ, но не только при хлорѣ, а и при всѣхъ остальныхъ парахъ (NH<sub>3</sub>—HCl—SO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>O) всегда правильнѣе вѣсъ послѣднихъ вычислять по наблюдаемому, а не по теоретическому молекулярному объему.

При этихъ анализахъ, производившихся *Korbuly* въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, окись углерода поглощалась амміачной хлористой мѣдью; при слѣдующихъ же анализахъ, какъ уже было сказано выше, окись углерода опредѣлялась путемъ одновременнаго сожженія ея съ водородомъ и метаномъ.

*Даусоновъ газъ.*

*Проба II (45 см. надъ колосникомъ).*

	I	II	Среднее
CO <sub>2</sub> =	8·58	8·55	8·56
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	0·48	0·48	0·48
O =	0·17	0·26	0·21
CO =	20·79	20·59	20·69
CH <sub>4</sub> =	0·43	0·43	0·43
H =	19·31	19·22	19·27
N =	50·24	50·47	50·36
	100·00	100·00	100·00

Результаты не оставляютъ желать ничего лучшаго. Я замѣчу, однако, что по первому методу (поглощеніе CO и сожженіе газоваго остатка) получаются числа для метана почти безъ исключенія нѣсколько большія, для водорода нѣсколько меньшія, чѣмъ по второму методу; для доказательства я привожу еще третій анализъ <sup>1)</sup> пробы 1 (отобранной на высотѣ 35 см. надъ колосникомъ) по второму методу; этотъ анализъ производилъ также *Korbuly*.

*Проба I (Даусоновъ газъ, 35 см. надъ колосникомъ).*

CO опредѣл. поглощеніемъ	CO опредѣл. путемъ сожженія
CO <sub>2</sub> = 8·51	8·43
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> = 0·30	0·33
O = 0·31	0·27
CO = 20·80	20·91
CH <sub>4</sub> = 1·29	0·79
H = 22·05	23·38
N = 46·74	45·89
100·00	100·00

Изъ обоихъ методовъ я рѣшительно отдаю предпочтеніе послѣднему.

**Анализъ по Н. Drehschmidt'у. <sup>2)</sup>**

*Drehschmidt'*овскій аппаратъ состоитъ, какъ и *Hempel'*евскій, изъ измѣрительной трубки В и компенсаціонной трубки С.; обѣ эти трубки находятся въ цилиндрѣ, наполненномъ водой (рис. 98).

<sup>1)</sup> Газъ, употребленный для этого анализа, былъ взятъ изъ той же трубки, что и газъ для обоихъ вышеприведенныхъ анализовъ. Отбирание газа производилось точно по стр. 527.

<sup>2)</sup> В. В. 21 (1838), стр. 3242.

В и С соединены посредством крановъ *a* и *b* съ небольшою капиллярной трубкой, въ которой находится капля окрашенной жидкости (сѣрная кислота и индиго); чтобы фиксировать положеніе послѣдней, на капиллярѣ нанесены миллиметрическія дѣленія. Кранъ *a* — трехходовой кранъ, что даетъ возможность соединять С съ внѣшнимъ воздухомъ, съ капилляромъ, или капилляръ съ внѣшнимъ воздухомъ. Кранъ *b* просверленъ подѣ прямымъ угломъ, какъ и кранъ Н (рис. 94). Бюретка (измѣрительная трубка) раздѣлена на миллиметры и передъ употребленіемъ ее необходимо калибровать путемъ взвѣшиванія со ртутью. Обращеніе съ аппаратомъ таково же, что и при *Нетрел'евскомъ* методѣ, см. стр. 553.

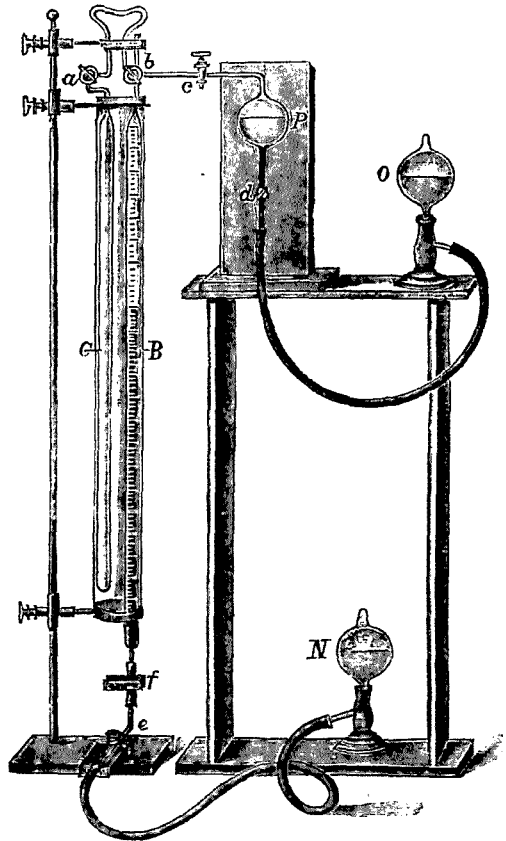


Рис. 98.

## Техническій газовый анализъ.

### Методъ *Нетрел'я*.

Необходимый для этого аппаратъ представленъ на рис. 99. Онъ состоитъ изъ измѣрительной трубки, снабженной капиллярнымъ толстостѣннымъ наконечникомъ и соединенной посредствомъ каучуковой трубки въ 1 метръ длиной съ уравнивающей трубкой.

Жидкостью, надъ которой собираютъ газъ, служитъ вода, насыщенная *изслѣдуемымъ газомъ*; поглощеніе производятъ въ *Нетрел'евскихъ* пипеткахъ, изображенныхъ на рис. 100, 101, 102 и 103. Рисунокъ 100 представляетъ простую пипетку для жидкихъ абсорбирующихъ веществъ, рис. 101—сложную поглотительную пипетку. Ее употребляютъ для растворовъ, претерпѣвающихъ на воздухѣ измѣненіе, какъ растворъ пирогалловой кислоты или аммиачный растворъ хлористой мѣди. Жидкость въ двухъ шарахъ, находящихся справа, служитъ въ качествѣ предохранительнаго вещества. Рис. 102 представляетъ пипетку для дымящей сѣрной кислоты. Надъ лѣвымъ большимъ шаромъ этой пипетки находится

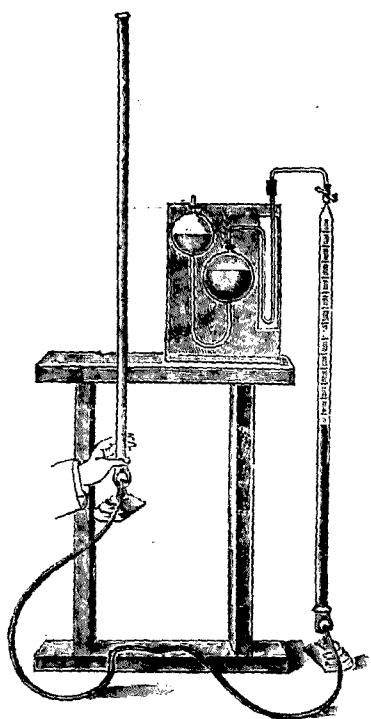


Рис. 99.

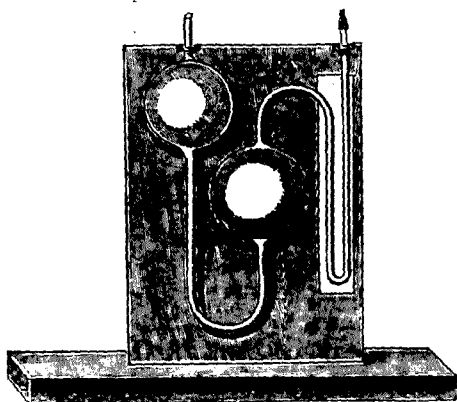


Рис. 100.

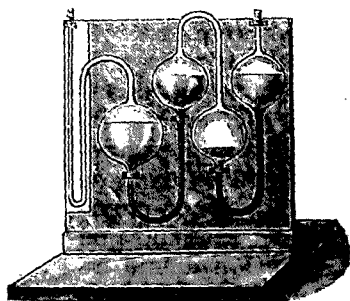


Рис. 101.

меньшій шаръ, выполненный стеклянными осколками. Последніе увеличиваютъ поверхность и значительно уменьшаютъ поэтому продолжительность поглощенія. Рис. 103 представляетъ собою простую пипетку для твердыхъ поглотителей, каковъ, напримѣръ, фосфоръ. Чтобы наполнить ее послѣднимъ, пипетку поворачиваютъ тубусомъ вверхъ и вливаютъ въ цилиндрическую часть пипетки дистиллированную воду, въ которую опускаютъ затѣмъ безцвѣтный фосфоръ въ палочкахъ, въ каковомъ видѣ его всегда можно получить теперь въ продажѣ. По наполненіи закрываютъ тубусъ каучуковой пробкой, переворачиваютъ аппаратъ, вливаютъ немного воды въ шаръ, удаляютъ могущіе собраться въ цилиндрической части пузырьки воздуха, продувая шаръ до тѣхъ поръ, пока вода не начнетъ вытекать вверхъ изъ лѣвой капиллярной трубки, послѣ чего закрываютъ каучуковой трубкой и зажимнымъ краномъ.

#### *Анализъ свѣтильнаго газа.*

Сначала готовятъ запирающую жидкость, пропуская черезъ дистиллированную воду въ промывалкѣ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ свѣтильный газъ при постоянномъ взбалтываніи.

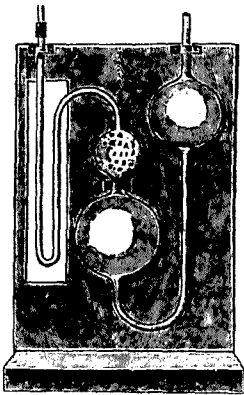


Рис. 102.

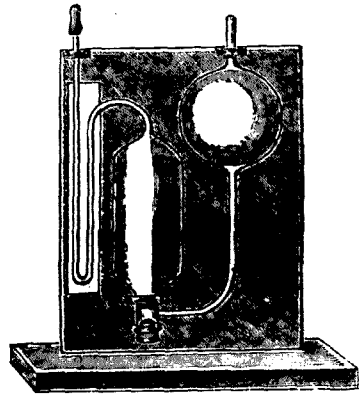


Рис. 103.

Этой жидкостью наполняют до верха бюретку и закрывают верхний каучукъ зажимнымъ краномъ. Чтобы наполнить газомъ бюретку, соединяютъ послѣднюю посредствомъ каучуковой трубки, черезъ которую предварительно пропускался въ течение 2—3 минутъ газъ, съ источникомъ газа, опускаютъ уравнительную трубку, открываютъ зажимный кранъ и впускаютъ нѣсколько болѣе 100 к. см. газа.

Закрывъ верхній кранъ, поднимаютъ уравнительную трубку, пока нижній мѣнискъ запирающей жидкости не достигнетъ точно мѣтки при 100 к. см., плотно зажимаютъ зажимнымъ краномъ находящейся между уравнительной трубкой и бюреткой каучукъ подлѣ бюретки и даютъ до тѣхъ поръ постоять, пока уровень воды въ бюреткѣ уже не будетъ больше подниматься, для чего требуется около 2—3 минутъ. Послѣ этого осторожно открываютъ нижній кранъ, причемъ, такъ какъ въ бюреткѣ давление повышенное, уровень воды понижается. Какъ только будетъ достигнута мѣтка при 100 к. см., закрываютъ кранъ на мгновение, открываютъ верхній зажимный кранъ, чтобы дать уйти избытку газа, и тотчасъ закрываютъ его опять. Послѣ этого удостовѣряются, точно ли въ бюреткѣ находятся 100 к. см. газа, для чего открываютъ нижній зажимный кранъ; уравнительную трубку ставятъ такъ, чтобы уровни воды въ бюреткѣ и уравнительной трубкѣ были на одной высотѣ, и отсчитываютъ объемъ. Нижний уровень долженъ точно совпадать съ мѣткой при 100 к. см. Затѣмъ снова закрываютъ нижній кранъ.

### 1. Опредѣленіе $\text{CO}_2$ .

Бюретку соединяютъ съ пипеткой, содержащей ѣдкое кали, посредствомъ капиллярной трубки, выполненной водой, какъ это видно по рис. 99, ставятъ высоко уравнительную трубку, открываютъ сначала нижній, затѣмъ верхній зажимные краны <sup>1)</sup> и переносятъ весь газъ въ пипетку. Запирающая жидкость должна

<sup>1)</sup> На рисункѣ пипетка представлена безъ зажима.



выполнять всю капиллярную трубку. Теперь закрываютъ верхніе зажимные краны, разобщаютъ съ пипеткой и взбалтываютъ ее втеченіе трехъ минутъ. <sup>1)</sup> Послѣ этого газъ обратно переводятъ въ бюретку и слѣдятъ за тѣмъ, чтобы поглощающая жидкость не попадала въ бюретку. Приведя внутренній и внѣшній уровни жидкости къ одной высотѣ, открываютъ нижній кранъ, ждутъ, пока не прекратится вполнѣ притокъ воды и отсчитываютъ, какъ выше указано.

## 2. Опредѣленіе тяжелыхъ углеводовъ (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>).

Соединяютъ бюретку посредствомъ пустой, сухой капиллярной трубки съ пипеткой, выполненной сѣрной кислотой (рис. 102), пропускаютъ и выпускаютъ изъ нея четыре раза газъ, слѣдя за тѣмъ, чтобы въ пипетку не попадала вода, а также сѣрная кислота въ каучуковую Smycky пипетки.

Отмѣчаютъ до опыта на матовой стеклянной пластинкѣ, находящейся позади капилляра, уровень сѣрной кислоты и слѣдятъ за тѣмъ, чтобы послѣ опыта сѣрная кислота находилась въ капиллярѣ на томъ же уровнѣ, что и раньше. Находящійся теперь въ бюреткѣ газъ насыщенъ кислыми парами, которые передъ отсчитываніемъ необходимо удалить, что легко достигается однократнымъ переведеніемъ газа въ пипетку съ ѣдкимъ кали и обратнымъ всасываніемъ этого газа въ бюретку. Отсчитываніе производится такъ же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

## 3. Опредѣленіе кислорода

можетъ быть произведено путемъ взбалтыванія газа въ сложной пипеткѣ съ щелочнымъ растворомъ пирогаллола и болѣе изычно — съ фосфоромъ или гидросѣрнистой кислотой натріемъ (см. стр. 542). Газъ переводятъ въ пипетку съ фосфоромъ и оставляютъ его тамъ до исчезновенія бѣлыхъ паровъ, что большею частью происходитъ черезъ 3—4 минуты (см. стр. 541). Но если пары совсѣмъ не появляются, то это служить почти вѣрнымъ признакомъ неполнаго поглощенія тяжелыхъ углеводовъ (см. стр. 542). Въ этомъ случаѣ газъ снова обрабатываютъ сѣрной кислотой и затѣмъ фосфоромъ. Если и теперь не образуются пары, то заключаютъ объ отсутствіи кислорода, — случай, котораго почти никогда не бываетъ, такъ какъ уже при опредѣленіи тяжелыхъ углеводовъ слѣды воздуха попадаютъ въ газъ черезъ капилляръ, содержащій воздухъ.

## 4. Опредѣленіе CO.

Газъ взбалтываютъ въ теченіе трехъ минутъ съ часто употреблявшимся аммиачнымъ растворомъ хлористой мѣди, затѣмъ столько же времени со свѣжимъ растворомъ.

<sup>1)</sup> Поглощеніе происходитъ быстрѣе въ новыхъ *Hempel*'евскихъ пипеткахъ. Если представить себѣ правый шаръ на рис. 102 замѣненнымъ подвижнымъ напорнымъ шаромъ (какъ на рис. 95), то передъ нами будетъ новая пипетка. Последнюю наполняютъ ртутью, надъ которой плаваетъ поглощающее вещество. Для поглощенія CO<sub>2</sub> достаточно однократнаго впусканія и выпусканія газа.

### 5. Определе́ніе водоро́да и метана.

Послѣ поглощенія  $\text{CO}$  остатокъ газа переводятъ въ пипетку съ соляной кислотой, очипщаютъ бюретку, сполоснувъ ее соляной кислотой, чтобы удалить слѣды ѣдкой щелочи (происходящей отъ пипетки съ ѣдкимъ кали) и наполняютъ ее дистиллированной водой.

Теперь переводятъ 15—16 *к. см.* находящагося въ пипеткѣ съ соляной кислотой газа въ бюретку, отсчитываютъ и перегоняютъ газъ въ пипетку для взрыва, выполненную ртутью (рис. 95), затѣмъ отмѣриваютъ въ бюреткѣ точно 100 *к. см.* воздуха, содержащаго 20·9 *к. см.* кислорода, и также перегоняютъ ихъ въ пипетку для взрыва, разобщаютъ послѣднюю винтовымъ зажимнымъ краномъ, взбалтываютъ для смѣшенія газъ съ воздухомъ, опускаютъ напорный шаръ, чтобы вызвать уменьшенное давленіе и закрываютъ затѣмъ стеклянный кранъ пипетки. Послѣ этого соединяютъ вверху въ шарѣ вплавленные платиновыя проволоки съ проволоками небольшой индукціонной катушки такъ, чтобы искры появлялись между платиновыми наконечниками. Тотчасъ при слабой вспышкѣ происходитъ взрывъ, причемъ пипетка при этомъ никогда не разрывается.

Газъ послѣ взрыва переводятъ обратно въ бюретку и ближайшей задачей было бы, по определеніи объема газа, определить объемъ образовавшейся  $\text{CO}_2$ , которая служитъ мѣриломъ количества имѣвшагося метана. Но это не рекомендуется, потому что газъ находится надъ водой, поглощающей измѣримыя количества  $\text{CO}_2$ . Поэтому газъ послѣ взрыва перегонаютъ (безъ предварительнаго отсчета) непосредственно въ пипетку съ ѣдкимъ кали и отсчитываютъ лишь послѣ поглощенія  $\text{CO}_2$ . Полученный объемъ, вычтенный изъ объема до взрыва, даетъ величину сжатія ( $V_c$ ). Затѣмъ определяют неизрасходованный кислородъ посредствомъ фосфора или гидросѣрнистокислаго натрія. Если вычестъ найденный такимъ путемъ избытокъ кислорода изъ прибавленнаго количества кислорода (20·9 *к. см.*), то получается затраченный на сожженіе кислорода ( $V_o$ ), и такимъ образомъ получаютъ два уравненія, по которымъ вычисляютъ количество водорода и метана.

Если объемъ водорода обозначить черезъ  $x$ , объемъ метана черезъ  $y$ , то

$$V_c = \frac{3}{2} x + 3 y$$

$$V_o = \frac{1}{2} x + 2 y$$

откуда

$$x = \frac{4}{3} V_c - 2 V_o$$

$$y = V_o - \frac{1}{3} V_c.$$

Полученныя такимъ образомъ числовыя данныя перечисляютъ на весь остатокъ газа и тогда получаютъ процентное содержаніе водорода и метана въ свѣтильномъ газѣ.

Особенно большой точности результатовъ по этому методу нельзя ожидать, но для быстрого ориентированія методъ этотъ очень цѣненъ.

Чтобы дать представление о степени точности этого метода, я привожу два анализа, произведенные одновременно двумя практикантами в лаборатории Цюрихского Политехникума.

*Анализ Цюрихского светильного газа по техническому методу Неттел'я.*

	I.		II.
Взято	100 к. см.		100 к. см.
— CO <sub>2</sub>	98·2	→ 1·8% CO <sub>2</sub>	98·9
— C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	94·6	→ 3·6% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	94·6
— O <sub>2</sub>	94·0	→ 0·6% O	94·0
— CO	85·4	→ 8·6% CO	85·2
Изъ остатка газа взято для опред.			
Н и CH <sub>4</sub>	16·0		15·6
+ воздухъ	116·0		115·6
послѣ взрыва	→ 30·0 = V <sub>c</sub>		→ 29·8 = V <sub>c</sub>
и поглощенія			
CO <sub>2</sub>	86·0		85·8
	→ 5·2 = избытокъ кислорода		→ 5·6 = избытокъ O <sub>2</sub> .
— O <sub>2</sub>	80·8		80·2
V <sub>o</sub> = 20·9 — 5·2 = 15·7			V <sub>o</sub> = 20·9 — 5·6 = 15·3

Вставивъ числовыя данныя для V<sub>c</sub> и V<sub>o</sub> въ вышеприведенныя уравненія, получаютъ:

Водородъ x = 8·6	x = 9·1
Метанъ y = 5·7	y = 5·4
и въ процентахъ:	и въ процентахъ:
16·0 : 8·6 = 85·4 : x	15·6 : 9·1 = 85·2 : x
x = 45·9% Н	x = 49·7% Н.
и	и
16·0 : 5·7 = 85·4 : y	15·6 : 5·4 = 85·2 : y
y = 30·4% CH <sub>4</sub>	y = 29·5% CH <sub>4</sub>

*Сопоставленіе обоихъ анализовъ.*

	I.	II.	Разность
CO <sub>2</sub> =	1·8	1·8	0·0
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	3·6	3·6	0·0
O =	0·6	0·6	0·0
CO =	8·6	8·8	0·2
H =	45·9	49·7	3·8
CH <sub>4</sub> =	30·4	29·5	0·9
N =	9·1	6·0	3·1
	<hr/> 100·0	<hr/> 100·0	

Какъ видно, числа, полученные путемъ поглощенія, почти равны; напротивъ, опредѣленія водорода разнятся между собою на 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, опредѣленія метана почти на 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Я категорически заявляю, что часто получаются значительно болѣе совпадающіе результаты опредѣленія водорода и метана, колеблющіеся въ предѣлахъ отъ 1 до 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; но, какъ это доказываютъ вышеприведенныя числовыя данныя,<sup>1)</sup> нужно рассчитывать на значительныя различія, происходящія вслѣдствіе того, что сжиганію подвергаются лишь пятую часть остатка газа. Такимъ образомъ, всякая ошибка наблюденія увеличивается въ пять разъ. Далѣе, никогда нѣтъ полной увѣренности, что сгораніе протекаетъ количественно. Если газъ при взрывѣ находится подъ сильно

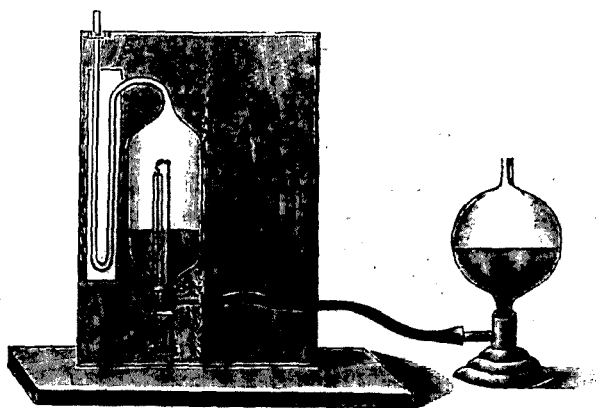


Рис. 104.

уменьшеннымъ давленіемъ, то сгораніе происходитъ неполное; напротивъ, при значительно повышенномъ давленіи сгораетъ немного азота. Лучшіе результаты получаются путемъ сжиганія всего остатка газа съ кислородомъ по *Drehschmidt*'у (см стр. 545) или по *Winkler-Dennis*'у.<sup>2)</sup> По послѣднему методу остатокъ газа вводятъ въ пипетку *Hempel*'я, наполненную ртутью и снабженную напорнымъ шаромъ. Черезъ находящуюся внизу каучуковую пробку (рис. 104) проходятъ двѣ стальные иглы (вязальные иглы); одна изъ нихъ по всей своей длинѣ окружена стеклянной трубкой, верхніе концы обѣихъ иглъ, приблизительно на  $\frac{3}{4}$  высоты цилиндрической части пипетки, соединены тонкой платиновой спиралью.

Отмѣривъ въ наполненной ртутью и охлаждаемой водой *Hempel*'евской пипеткѣ 100 к. см. кислорода, соединяютъ нижніе концы обѣихъ стальныхъ иглъ пипетки съ небольшимъ аккумуляторомъ такой силы, чтобы платиновая спираль накалилась до темнокраснаго каленія, и очень медленно пропускаютъ кислородъ въ пипетку. Такъ какъ сначала имѣется всегда большой избытокъ остатка газа, то сгораніе идетъ весьма спокойно; взрывы не происходятъ.

<sup>1)</sup> Приведенные анализы были произведены двумя опытными учениками, пользовавшимися различными, но вѣрными бюретками.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. für anorg. Ch.*, Bd. XIX, стр. 179 (1899).

### Аппаратъ Orsat (Орса).

Для анализа дымовыхъ газовъ Orsat сконструировалъ аппаратъ, представленный на рис. 105. Онъ состоитъ изъ находящейся въ цилиндрѣ, выполненномъ водою, измерительной трубки В, емкостью въ 100 к. см., которая соединена, съ одной стороны, посредствомъ крановъ I, II и III съ тремя трубками Orsat, а съ другой стороны, посредствомъ крана h—съ вѣшнымъ воздухомъ. Въ трубкѣ III находится ждкое кали, въ II—щелочной растворъ пирогаллола и въ I—аммиачный растворъ хлористой мѣди.

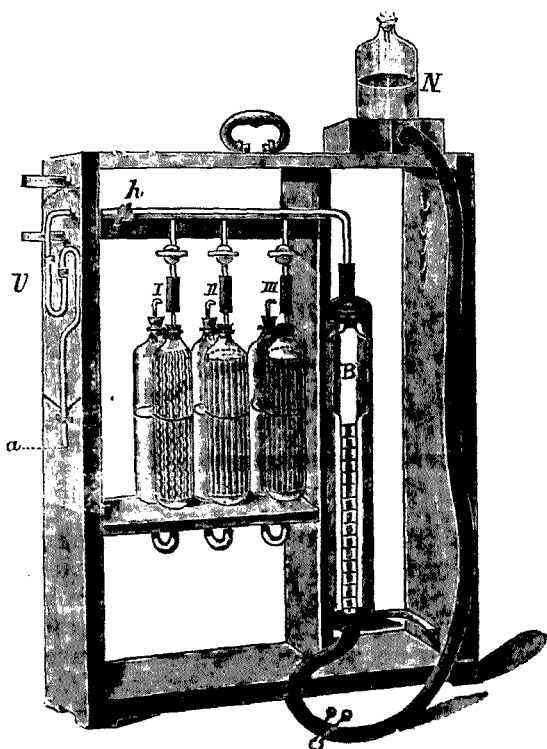


Рис. 105.

*Обращеніе съ аппаратомъ.* Наполняютъ измерительную трубку В водою поднимаемъ напорной бутылки N и открываніемъ крана h. Какъ только вода достигнетъ мѣтки, находящейся выше расширенной части измерительной трубки, закрываютъ находящійся на каучуковой трубкѣ напорной бутылки зажимъ, соединяютъ a съ источникомъ газа и всасываютъ газъ въ бюретку, опустивъ напорную бутылку и открывъ зажимъ. Внѣшняя U-образная трубка U выполнена стеклянною ватой; она служитъ въ качествѣ фильтра, задерживающаго могущую быть увлеченною сажу. Отобранная такимъ путемъ проба содержитъ, повятно, воздухъ изъ каучуковой, U-образной и капиллярной трубокъ; его необходимо удалить. Для этого служитъ кранъ h, снабженный T-образнымъ от-

верстиемъ. Кранъ поворачиваютъ такъ, что бюретка сообщается съ вѣшнымъ воздухомъ посредствомъ небольшой находящейся внутри ящика боковой трубки (на рисунокѣ послѣдняя не изображена), и вытѣсняютъ газъ изъ бюретки, поднимая *N*. Подобное накачиваніе и выкачиваніе воздуха изъ бюретки повторяютъ три раза и лишь четвертое наполненіе считается окончательнымъ. Установивъ уровень газа на нулевомъ дѣленіи, быстро открываютъ кранъ *h* для устраненія могушаго быть въ бюреткѣ повышеннаго давленія. Затѣмъ газъ проводятъ въ трубку съ ѣдкимъ кали, далѣе перегнавъ газъ обратно въ измѣрительную трубку и отсчитавъ въ ней объемъ, впускаютъ газъ въ трубку съ пирогаллоломъ *п*, наконецъ, въ трубку съ хлористой мѣдью, и опредѣляютъ такимъ образомъ количество  $CO_2$ ,  $O_2$  и  $CO$ .

### Аппаратъ Bunte.

Этотъ изображенный на рис. 106 аппаратъ существенно отличается отъ предыдущихъ, такъ какъ поглощенія производятъ въ самой измѣрительной трубкѣ, между тѣмъ какъ при всѣхъ до сихъ поръ описанныхъ аппаратахъ они производились внѣ измѣрительной трубки.

Емкость бюретки *Bunte* отъ крана *a* до *b* равна приблизительно 110—115 к. см.; кранъ *a* снабженъ тремя ходами, кранъ *b* съ однимъ отверстиемъ.

**Обращеніе съ аппаратомъ.** Бюретку, какъ это видно по рисунку, соединяютъ съ напорной бутылкой *N*, открываютъ *a* и *b*, выполняютъ всю бюретку водой и даютъ послѣдней подняться въ воронку, находящуюся надъ *a*, до мѣтки. Соединивъ кончикъ крана *a* съ источникомъ газа, опускаютъ *N*, отчего при надлежащемъ положеніи *a* газъ просасывается въ бюретку. Сбравъ въ бюретку около 102—103 к. см. газа, закрываютъ *a*. Теперь ставятъ *N* высоко, поворачиваютъ *a* такъ, чтобы воронка сообщалась съ бюреткой, и осторожно выпускаютъ газъ изъ послѣдней до тѣхъ поръ, пока жидкость не достигнетъ въ ней мѣтки 100,4 к. см., послѣ чего закрываютъ *a*. Подождавъ 3—4 минуты, пока не вытечетъ вода, отсчитываютъ объемъ. Объемъ будетъ равенъ точно 100 к. см. и находится теперь подъ давленіемъ атмосферы + давленіе столба воды, находящейся въ воронкѣ. Всѣ дальнѣйшія измѣренія производятся подъ этимъ давленіемъ.

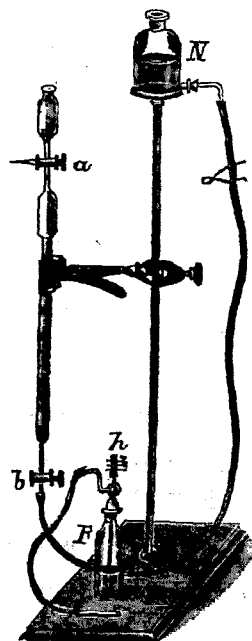


Рис. 106.

### Положенія.

Чтобы ввести въ бюретку растворы поглотителей, соединяютъ нижній конецъ бутылки съ каучуковой трубкой *h* бутылки *F*, со-

держашей немного воды, послѣ того какъ послѣдняя вдуваніемъ вогнана до самага верха каучуковой трубки. Открываютъ кранъ *b* и зажимный кранъ на каучуковой трубкѣ бутылки *F*, отсасываютъ находящуюся въ бюреткѣ воду точно до крана *b* и закрываютъ его. Затѣмъ вливаютъ абсорбирующее вещество въ небольшую чашку, погружаютъ въ него нижній конецъ бюретки и открываютъ *b*, причемъ, такъ какъ внутри бюретки уменьшенное давленіе, то абсорбирующее вещество подымается въ нее. Закрывъ затѣмъ *b*, берутъ бюретку въ руки за части, лежащія выше *a* и ниже *b* (чтобы ее не нагрѣть), и взбалтываютъ, погружаютъ бюретку снова въ абсорбирующую жидкость и открываютъ *b*, причемъ еще больше жидкости подымается въ бюретку. Взбалтываніе и погруженіе въ абсорбирующее вещество повторяютъ до тѣхъ поръ, пока послѣднее уже больше не будетъ поступать въ бюретку. Ошибочно было бы теперь же производить отсчетываніе, такъ какъ газъ въ бюреткѣ находится подъ совсѣмъ другимъ давленіемъ, чѣмъ то было вначалѣ, а именно подъ давленіемъ атмосферы минусъ давленіе столба жидкости, находящейся въ бюреткѣ при открытомъ кранѣ (*b*). Кромѣ того упругость паровъ въ бюреткѣ не та уже, что упругость воды вначалѣ. Чтобы восстановить первоначальное состояніе, отсасываютъ для наполненія погруженной трубки и каучука *h* при помощи бутылки *F*, содержащей лишь теперь достаточно воды, абсорбирующее вещество до крана *b*, <sup>1)</sup> погружаютъ конецъ бюретки въ чашку съ водой, даютъ послѣдней подняться въ бюретку, закрываютъ *b*, даютъ водѣ притекать сверху изъ воронки до тѣхъ поръ, пока не восстановится первоначальное давленіе и затѣмъ отсчитываютъ, послѣ того какъ вода стечетъ. Разность тотчасъ даетъ проценты поглощеннаго газа.

По этому вязщному методу могутъ быть очень точно измѣрены двуокись углерода посредствомъ ѣдкаго кали, тяжелые углеводороды бромной водой, кислородъ щелочнымъ растворомъ пирогаллола и окись углерода—хлористой мѣдью.

### Анализъ газовъ, сильно поглощаемыхъ водой.

Къ нимъ относятся:  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $SiF_4$ ,  $HF$ ,  $NH_3$  и нѣкоторые другіе.

**Закись азота =  $N_2O$ . Мол. вѣсъ = 44.02.**

*Плотность* = 1.5297 <sup>2)</sup> (воздухъ = 1). *Вѣсъ литра* = 1.9766 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22.26 л.

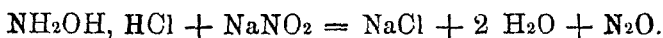
*Критическая температура* = + 36°C.

*Закись азота* готовятъ, лучше всего, по методу

<sup>1)</sup> Далеко еще не израсходованное абсорбирующее вещество выливаютъ изъ стеклянки *F* обратно въ бутылку, въ которой хранится запасъ его, такъ что при слѣдующихъ опредѣленіяхъ его снова можно употреблять. Такимъ образомъ, абсорбирующія вещества могутъ быть использованы до послѣдней капли.

<sup>2)</sup> Лордъ Reyleigh, Proc Royal. Soc. London, 74 (1904) S. 181.

V. Meyer'a, <sup>1)</sup> дѣйствуя азотистокислымъ натріемъ на концентрированный растворъ гидросиламина:



Лучше всего поступать слѣдующимъ образомъ:

Приливаютъ изъ раздѣлительной воронки по каплямъ концентрированный водный растворъ азотистокислаго натрія, при постоянномъ охлажденіи, къ концентрированному раствору солянокислаго гидросиламина, находящемуся въ небольшой колбѣ для разложенія; при этомъ выдѣляется очень чистый газъ равномерной струей. Не слѣдуетъ поступать наоборотъ, т. е. приливать концентрированный растворъ гидросиламина къ концентрированному раствору азотистокислаго натрія, потому что тогда разложеніе будетъ происходить почти со взрывомъ; еще менѣе допустимо употребленіе одного изъ реактивовъ въ твердомъ видѣ. Въ разбавленномъ состояніи растворы почти не дѣйствуютъ другъ на друга.

Путемъ нагрѣванія азотнокислаго аммонія закись азота никогда не получается чистой; всегда къ ней примѣшиваются азотъ и окись азота, изъ которыхъ, однако, послѣдняя можетъ быть удалена промываніемъ съ растворомъ сѣрнокислой соли закиси железа.

По L. Pollak'у закись азота нѣсколько менѣе растворима въ водѣ, чѣмъ по Bunsen'у.

L. Pollak выражаетъ растворимость закиси азота въ водѣ при 0—22°C слѣдующей формулой.

$$\alpha = 1.13719 - 0.042265 \cdot t + 0.000610 \cdot t^2,$$

Bunsen же—формулой:

$$\alpha = 1.2052 - 0.045362 \cdot t + 0.0006843 \cdot t^2.$$

Алкоголь поглощаетъ закись азота значительно сильнѣе, чѣмъ вода:

По L. Pollak'у коэффициентъ поглощенія для алкоголя:

$$\alpha = 3.22804 - 0.04915 \cdot t + 0.0023 \cdot t^2,$$

между тѣмъ какъ по Bunsen'у коэффициентъ этотъ еще больше, а именно:

$$\alpha = 4.17805 - 0.069816 \cdot t + 0.000609 \cdot t^2.$$

Опредѣленіе закиси азота съ точностью можетъ быть произведено только путемъ сжженія, причемъ можно поступать двояко:

1. По Bunsen'у, взрывая смѣсь закиси азота съ водородомъ, или по Knorre посредствомъ Drehschmidt'овской капиллярной трубки. Образующееся при этомъ сжатіе равно объему  $\text{N}_2\text{O}$ :

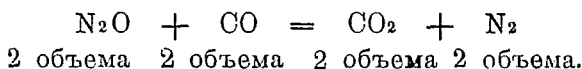


2 объема 2 объема 0 объема 2 объема.

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 157 стр. 141.



2. По *L. Pollak*'у, сжигая съ чистой окисью углерода или путемъ взрыва, или посредствомъ *Drehschmidt*'овской капиллярной трубки, и измѣряя объемъ образующейся  $\text{CO}_2$ , равный объему  $\text{N}_2\text{O}$ :



При этомъ не происходитъ никакого сжатія.

**Окись азота = NO. Мол. вѣсъ = 30·01.**

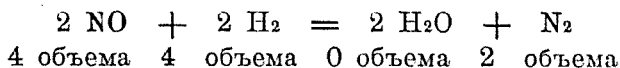
Плотность = 1·0366. <sup>1)</sup> Вѣсъ литра = 1·3402 гр.

Молекулярный объемъ = 22·39 л.

Критическая температура = — 94°С.

Хотя окись азота въ водѣ почти нерастворима, <sup>2)</sup> тѣмъ не менѣе мы теперь же поговоримъ объ ея опредѣленіи, потому что она очень часто находится въ смѣси съ закисью азота и ее нужно опредѣлять совмѣстно съ послѣдней.

Окись азота можетъ быть опредѣлена путемъ поглощенія ея концентрированнымъ растворомъ сѣрнокислой соли закиси желѣза или кислымъ растворомъ марганцовокислаго калия, а также по *E. Divers*'у <sup>3)</sup> щелочнымъ растворомъ сѣрнистокислаго натрія (40 гр.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4$  гр. KOH въ 200 к. см воды), причемъ въ послѣднемъ случаѣ образуется  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3$ . <sup>4)</sup> Но значительно лучше опредѣляется окись азота путемъ сожженія по *Knorre* и *Arndt*'у, <sup>5)</sup> для чего смѣшиваютъ газъ съ водородомъ и смѣсь очень медленно пропускаютъ черезъ накаленную до блѣднокраснаго каленія *Drehschmidt*'овскую платиновую капиллярную трубку. При такихъ условіяхъ сожженіе протекаетъ количественно согласно уравненію:



Такимъ образомъ при сжиганіи 1 объема окиси азота получается сжатіе, равное  $\frac{3}{2}$  объема.

*Примѣчаніе.* При слишкомъ быстромъ пропусканіи газовой смѣси черезъ накаленную до блѣднокраснаго каленія платиновую капиллярную трубку или при медленномъ пропусканіи черезъ менѣе накаленный капилляръ, образуются измѣряемыя количества амміака и тогда получаютъ ошибочные результаты.

<sup>1)</sup> Вычислено на основаніи наблюденій *Gray* (1905). *Guye et Davila* (1906), В. В. 39 (1906), S. 1470.

<sup>2)</sup> По *L. Winkler*'у, В. В. 34 (1901), S. 1413, коэффициентъ поглощенія окиси азота въ водѣ при 0°—20°  $\alpha = 0\cdot07381 - 0\cdot0020065 t + 0\cdot00003345 t^2$   
и для 10°—30°  $\alpha = 0\cdot05709 - 0\cdot0011535 (t-10) + 0\cdot00001505 (t-10)^2$ .

<sup>3)</sup> Journ. Science Coll. Imp. Univ. Tokio, Vol. XI, Pt. I, стр. 11.

<sup>4)</sup> Окись азота только частью поглощается щелочнымъ растворомъ пирогаллола, причемъ, по *C. Oppenheim*'у, В. В. 36 (1903), S. 1744 образуется нитратъ щелочного металла,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ .

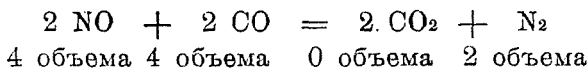
<sup>5)</sup> В. В. XXI, стр. 2136 (1899).

Путемъ взрыва съ водородомъ окись азота не можетъ быть сожжена; но при одновременномъ присутствіи большого количества  $N_2O$  происходитъ сильный взрывъ, однако, безъ количественнаго сгоранія  $NO$ .

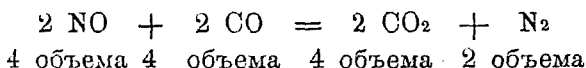
*Сожженіе окиси азота съ окисью углерода въ Drehschmidt'овской капиллярной трубкѣ.*

По *Henry* смѣсь окиси углерода съ окисью азота не вспыхиваетъ. Напротивъ, по *L. Pollak*'у смѣсь этихъ газовъ, пропущенная черезъ накаленную до свѣтлокраснаго каленія *Drehschmidt*'овскую платиновую капиллярную трубку, можетъ быть сожжена, если одновременно удалять образующуюся двуокись углерода ѣдкимъ кали; <sup>1)</sup> въ противномъ случаѣ, сгораніе будетъ не вполнѣ количественное.

Сжатіе при этомъ =  $\frac{3}{4}$  объема окиси азота согласно уравненію:



*Примѣчаніе.* Если одновременно имѣется много закиси азота, то сожженіе въ *Drehschmidt*'овскомъ капиллярѣ протекаетъ количественно безъ необходимости поглощать образующуюся  $CO_2$ .



Такимъ образомъ, сжатіе равно  $\frac{1}{2}$  объема закиси азота.

### Опредѣленіе смѣси изъ закиси и окиси азота.

*Сожженіе съ водородомъ.*

Газовую смѣсь смѣшиваютъ съ избыткомъ водорода и сжигаютъ по *Knorre* въ накаленной до свѣтлокраснаго каленія *Drehschmidt*'овской платиновой капиллярной трубкѣ. Если объемъ  $N_2O$  обозначить черезъ  $x$ , объемъ  $NO$  черезъ  $y$ , то

$$\begin{array}{ccc} N_2O & & NO \\ x & + & y = V \\ x & + & \frac{3}{2} y = V_c \text{ (сжатіе)} \end{array}$$

отсюда слѣдуетъ:

$$\begin{array}{l} x = 3 V - 2 V_c \\ y = 2 (V_c - V). \end{array}$$

*Сожженіе съ окисью углерода.*

Къ газовой смѣси прибавляютъ избытокъ окиси углерода, сжигаютъ въ накаленной до свѣтлокраснаго каленія платиновой

<sup>1)</sup> На ртуть, находящуюся въ соединенной съ *Drehschmidt*'овской трубкой пипеткѣ, наливаютъ растворъ ѣдкаго кали, который тотчасъ поглощаетъ  $CO_2$  въ моментъ ея образованія.

капиллярной трубкѣ и опредѣляютъ сжатіе ( $V_c$ ) и образовавшуюся  $CO_2(V_k)$ :

$$\begin{array}{rcl} N_2O & NO & \\ x & + & y = V_k \\ & & \frac{1}{2}y = V_c \end{array}$$

отсюда вычисляется:

$$\begin{array}{l} x = V_k - 2V_c \\ y = 2V_c. \end{array}$$

### Опредѣленіе закиси, окиси азота и азота при совмѣстномъ ихъ присутствіи.

Путемъ сожженія съ водородомъ въ *Drehschmidt*'овскомъ капиллярѣ.

Отмѣтивъ образовавшееся сжатіе ( $V_c$ ), прибавляютъ къ остатку газа избытокъ водорода и сжигаютъ въ *Drehschmidt*'овскомъ капиллярѣ.  $\frac{2}{3}$  образовавшагося сжатія равны незатраченному при сожженіи водороду, каковая величина, вычтенная изъ прибавленнаго вначалѣ количества водорода, дастъ затраченное количество водорода ( $V_w$ ).

Такимъ образомъ, мы имѣемъ:

$$\begin{array}{rcl} N_2O & NO & N \\ x + & y + & z = V \\ x + & \frac{3}{2}y & = V_c \\ x + & y & = V_w \end{array}$$

отсюда вычисляется:

$$\begin{array}{l} x = 3V_w - 2V_c \\ y = 2(V_c - V_w) \\ z = V - V_w. \end{array}$$

Путемъ сожженія съ окисью углерода въ *Drehschmidt*'овскомъ капиллярѣ.

Такъ какъ

$$\begin{array}{rcl} N_2O & NO & N \\ x + & y + & z = V \\ & \frac{1}{2}y & = V_c \text{ (сжатіе)} \\ x + & y & = V_k \text{ (двуокись углерода),} \end{array}$$

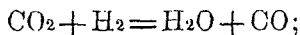
то

$$\begin{array}{l} x = V_k - 2V_c \\ y = 2V_c \\ z = V - V_k. \end{array}$$

### Опредѣленіе закиси, окиси азота и азота при совмѣстномъ ихъ присутствіи съ двуокисью углерода.

Точное опредѣленіе закиси азота одновременно съ двуокисью углерода представляетъ большія трудности. Опредѣленіе закиси азота путемъ сожженія съ водородомъ (въ присутствіи двуокиси

углерода) въ *Drehschmidt'* овскомъ капиллярѣ недопустимо, потому что при этомъ принимаетъ участіе въ сожженіи и часть  $\text{CO}_2$ :



также недопустимо и предварительное поглощеніе двуокиси углерода большимъ количествомъ ѣдкаго кали, такъ какъ послѣднее поглощаетъ въ весьма значительной степени закись азота. Единственный путь, который для этого можетъ быть избранъ, состоитъ въ томъ, что двуокись углерода поглощаютъ возможно малымъ количествомъ очень концентрированного раствора ѣдкаго кали, отчего ошибка, обуславливаемая поглощаемостью закиси азота щелочью, низводится до мнимума, и остатокъ газа изслѣдуютъ тогда далѣе по стр. 574.

**Азотъ = N. Мол. вѣсъ = 28·02.<sup>1)</sup>**

*Плотность* = 0·96727<sup>2)</sup> (воздухъ = 1). *Вѣсъ литра* = 1·2505 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22·41 л.

*Критическая температура* = — 149°С.

Чистый азотъ лучше всего получается путемъ нагрѣванія концентрированного воднаго раствора азотистокислаго калия и хлористаго аммонія въ молекулярномъ отношеніи и пропусканія выдѣляющагося, такимъ образомъ, газа, всегда содержащаго незначительные слѣды окиси азота, черезъ накаленную мѣдь.

Въ водѣ азотъ очень мало растворимъ; по *L. Winkler'*у,<sup>3)</sup> *коэффициентъ поглощенія его въ водѣ*: при 0° = 0·2348; при 5° = 0·02081; при 10° = 0·01857; при 20° = 0·01542.

По *Otto Pettersson'*у и *K. Sonders'*у<sup>4)</sup> 1 литръ воды поглощаетъ изъ воздуха при давленіи въ 760 мм.

при 0° . . . . .	19·53 к. см. азота
„ 6° . . . . .	16·34 „ „
„ 9 18° . . . . .	15·58 „ „
„ 14 10° . . . . .	14·16 „ „

Азотъ не можетъ быть опредѣленъ обыкновеннымъ путемъ газоваго анализа, ни посредствомъ поглощенія, ни посредствомъ сожженія. Онъ обыкновенно получается по удаленіи всѣхъ остальныхъ составныхъ частей въ видѣ газоваго остатка и *количество его опредѣляютъ, такимъ образомъ, по разности.*

Всѣ газы, приготовляемые техническимъ путемъ посредствомъ воздуха, содержатъ газовый остатокъ, состоящій изъ азота и небольшихъ количествъ *благородныхъ газовъ.* Послѣдніе могутъ

<sup>1)</sup> См. *P. A. Guye*, В. В. 39, (1906) S. 1470.

<sup>2)</sup> Среднее изъ опредѣленій лорда *Rayleigh'*а (1897) = 0·96787 и *Leduc'*а (1898) = 0·96717.

<sup>3)</sup> Таблицы *Landolt-Börnstein'*а, 3 изд., стр. 600.

<sup>4)</sup> В. В. (1880), стр. 1443.

быть отдѣлены по *Cavendisch*'у отъ азота, если черезъ смѣсь газоваго остатка съ кислородомъ пропускать сильныя электрическія пскры. Азотъ при этомъ вполне сгораетъ въ азотную кислоту, удаляемую ѣдкимъ кали, между тѣмъ какъ благородныя газы остаются вмѣстѣ съ кислородомъ. Послѣ поглощенія кислорода получаютъ, наконецъ, благородныя газы въ чистомъ видѣ. Еще лучше отдѣленіе азота отъ благородныхъ газовъ производится по *W. Hempel*'ю <sup>1)</sup> путемъ поглощенія перваго накаленной смѣсью изъ 1 гр. магнезіи, 5 гр. свѣже-прокаленной извести и 0.25 гр. натрія.

Благородныя газы при этомъ не поглощаются.

При взрывѣ гремучаго газа, въ присутствіи воздуха, по *Bunsen*'у, азотъ совсѣмъ не сгораетъ, если только на 100 объемовъ негорючаго газа приходится не больше 30 объемовъ горючаго газа. При сжиганіи газовой смѣси, содержащей азотъ, посредствомъ *Drehschmidt*'овской платиновой капиллярной трубки не происходитъ никакого окисленія азота.

### Опредѣленіе газовъ путемъ титрованія поглощаемой составной части.

Если газовая смѣсь содержитъ нѣсколько составныхъ частей, изъ которыхъ двѣ могутъ быть удалены однимъ и тѣмъ-же поглотителемъ, но одна составная часть можетъ быть опредѣлена титрованіемъ, то уменьшеніе объема послѣ обработки поглотителемъ даетъ сумму поглощаемыхъ составныхъ частей, титрованіе — количество одной, разность — количество другой составной части. При разрѣшеніи подобнаго рода задачъ можно поступать весьма разнообразно. Достаточно будетъ привести лишь нѣсколько примѣровъ.

**Хлоръ = Cl; Мол. вѣсъ = 70.90.**

*Плотность* = 2.488 (воздухъ = 1). *Вѣсъ литра* = 3.2164 гр.

*Молекулярный объемъ* = 22.042 л.

*Критическая температура* = + 146°C.

### Опредѣленіе содержанія двуокиси углерода въ хлорѣ,<sup>2)</sup> приготовленномъ электролитическимъ путемъ.

Я пользуюсь для этого съ весьма большимъ успѣхомъ аппаратомъ, представленнымъ на рис. 107.

Совершенно сухой измѣрительный приборъ В, емкость котораго между кранами точно извѣстна (лучше всего, если эта емкость равна 100 к. см.) наполняютъ изслѣдуемымъ газомъ черезъ нижній кранъ, предварительно пропустивъ его черезъ длинную хлоркальціевую трубку.<sup>3)</sup> Спустя около 5—10 минутъ воздухъ

<sup>1)</sup> *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden 3. Aufl. (1900), стр. 150.

<sup>2)</sup> По *F. P. Treadwell*'ю и *W. A. K. Christie*, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 1930.

<sup>3)</sup> Для этого опыта безусловно необходимо, чтобы газъ примѣнялся совершенно сухимъ. Если бюретка смочена водой, то послѣдняя абсорбируетъ значительныя количества хлора, которыя, хотя при отсчитываніи объема не обуславливаютъ ошибки, даютъ, однако, весьма значительную ошибку при титрованіи.

можно считать совершенно вытѣсненнымъ газомъ. Сначала закрываютъ нижній трехходовой кранъ, затѣмъ верхній простой съ отверстіемъ кранъ и отмѣчаютъ температуру и высоту барометра.

Соединивъ нижній конецъ бюретки съ каучуковой трубкой резервуара N, поворачиваютъ кранъ такъ, чтобы черезъ него резервуаръ сообщался съ вышнимъ воздухомъ, тщательно смываютъ нижній конецъ бюретки и кранъ водой, и затѣмъ закрываютъ кранъ. Вливъ въ N 100 к. см. раствора мышьяковистокислаго калия [приготовленнаго путемъ растворенія 4.95 гр.  $As_2O_3$  въ разбавленномъ растворѣ ѣдкаго кали и обезцвѣчиванія жидкости, окрашенной фенолфталеиномъ въ красный цвѣтъ (прибавленіемъ разбавленной сѣрной кислоты и разбавленіемъ всего до литра)], <sup>2)</sup> вытѣсняютъ изъ каучука, сдавливая послѣдній пальцами, можетъ быть заключенный въ немъ воздухъ черезъ жидкость въ резервуаръ N; N ставятъ высоко и открываютъ нижній кранъ, отчего немного раствора мышьяковистокислой соли проходитъ въ бюретку.

Наклоненіемъ бюретки смачиваютъ стѣнки ея этимъ растворомъ. Хлоръ медленно поглощается, что узнается по постоянному повышенію уровня жидкости въ бюреткѣ. Какъ только прекратится поглощеніе, закрываютъ нижній кранъ и многократнымъ переворачиваніемъ бюретки заставляютъ оставшіеся пузырьки газа двигаться впередъ и назадъ черезъ всю жидкость. Черезъ 1—2 минуты поглощеніе хлора можно съ увѣренностью считать законченнымъ. Чтобы, наконецъ, поглотить двуокись углерода, опускаютъ резервуаръ N, въ воронку вливаютъ 10 к. см. ѣдкаго кали (1 : 2), открываютъ верхній кранъ и осторожно всасываютъ въ бюретку ѣдкое кали, послѣ чего кранъ закрываютъ, а остатокъ газа тщательно смѣшиваютъ съ ѣдкой щелочью, многократно переворачивая бюретку.

Приведя жидкость въ бюреткѣ и резервуарѣ N къ одному уровню, отсчитываютъ объемъ оставшагося газа въ бюреткѣ. Вытя непоглощенную часть газа изъ взятаго для изслѣдованія объема газа, получаютъ объемъ хлора + объемъ двуокиси углерода. Для опредѣленія хлора выливаютъ при закрытомъ трехходовомъ кранѣ содержимое резервуара N въ большую Эрленмейеровскую колбу. Къ концу поворачиваютъ этотъ кранъ такъ, какъ изображено на рисункѣ, чтобы дать возможность жидкости, оставшейся въ каучуковой трубкѣ, стечь. Послѣ этого разобщаютъ

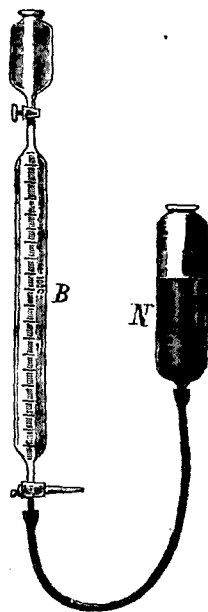


Рис. 107.

<sup>2)</sup> Для поглощенія хлора нельзя употреблять обыкновенный растворъ мышьяковистой кислоты, приготовленный при помощи бикарбоната натрія, потому что при этомъ выделяется столько двуокиси углерода, что невозможно ввести въ бюретку достаточное количество раствора для поглощенія всего хлора.

бюретку съ каучукомъ и нѣсколько разъ промываютъ послѣдній, а также и резервуаръ N дестиллированной водой, выливаютъ въ колбу содержимое бюретки, которую затѣмъ тщательно промываютъ, вливая въ нее воду черезъ воронку.

Къ содержимому колбы приливаютъ двѣ капли фенолфта-лена и затѣмъ соляной кислоты до обезцвѣчиванія, прибавляютъ 60 к. см. раствора двууглекислаго натрія (35 гр. растворяютъ въ 1 литрѣ воды) и растворъ крахмала и оттитровываютъ избытокъ мышьяковистой кислоты  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ іода. На это затрачи-вается  $t$  к. см. Послѣ этого точно устанавливаютъ титръ мышья-ковистой кислоты по  $\frac{1}{10}$  н. раствору іода, причемъ соблюдаются тѣ же условія, что и при самомъ опытѣ, т. е. отмѣриваютъ 100 к. см. раствора мышьяквокислостой соли въ Эрленмейеровскую колбу, прибавляютъ 10 к. см. ѣдкаго кали (1 : 2), двѣ капли фе-нолфталена, затѣмъ соляной кислоты до обезцвѣчиванія и, на-конецъ, 60 к. см. раствора двууглекислаго натрія (35 гр. на 1000  $H_2O$ ). Разбавивъ водой настолько, чтобы объемъ жидкости рав-нялся таковому же при опытѣ, титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ іода. Для этого расходуютъ  $T$  к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода. Разность  $T-t$ , умноженная на  $1 \cdot 1021$ ,<sup>1)</sup> даетъ число кубическихъ сантиметровъ хлорнаго газа при 0°С и 760 мм. давления.

Такимъ образомъ

$$V'_0 = (T-t) \times 1 \cdot 1021.$$

Такъ какъ первоначальный газъ былъ измѣренъ при  $t^0$  и при давленіи  $B$ , то найденный объемъ хлора долженъ быть при-веденъ къ той же температурѣ и къ тому же давленію.

По стр. 524:

$$V'_0 = \frac{V' \times B \times 273}{760 \times (273 + t)}$$

отсюда вычисляется:

$$V' = \frac{V'_0 \times 760 \times (273 + t)}{B \times 273}.$$

Если объемъ взятаго для изслѣдованія газа былъ  $V$ , объемъ

<sup>1)</sup> Это число  $1 \cdot 1021$  вычисляется по плотности хлора при  $20^\circ = 2 \cdot 488$  (см. F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, стр. 1930. даѣе Zeitschr. f. anorg. Ch. 47 (1905), стр. 446) такъ какъ

$$\frac{70 \cdot 9}{0 \cdot 0012928 \cdot 2 \cdot 488} = 22042 \text{ к. см.}$$

слѣдовательно 35·45 гр. хлора при 0° и 760 мм. давления занимаютъ объемъ въ 11021 к. см. Въ вышецитированной работѣ для молярнаго объема хлора указано число 22039·2 к. см., потому что при вычисленіи взято было округленное число для плот-ности воздуха, а именно 0·001293.

При анализѣ газовъ, богатыхъ содержаніемъ хлора, получаютъ всегда вѣр-ныя числа, если въ основаніе вычисленій положить наблюдаемый молярный объемъ для хлора 22·042 литра; относительно анализа газовыхъ смѣсей, бѣдныхъ содержа-ніемъ хлора нѣтъ еще никакихъ опытовъ, но, несомнѣнно, что и тогда будутъ по-лучаться болѣе вѣрныя числа, чѣмъ при пользованіи теоретическимъ молярнымъ объемомъ въ 22·41 литра.

остатка газа (полученнаго послѣ обработки мышьяковисто-кислымъ калиемъ и ѣдкимъ кали) R, то мы имѣемъ:

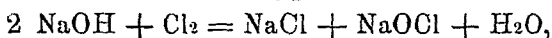
$$\begin{array}{r} \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{остатокъ} = V \\ \text{остатокъ} = R \\ \hline \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 = V - R \\ - \text{Cl}_2 = V' \\ \hline \text{CO}_2 = V - (R + V') \end{array}$$

и въ процентахъ:

$$\begin{array}{l} V : [V - (R + V')] = 100 : x \\ x = \frac{[V - (R + V')] \times 100}{V} = \% \text{ CO}_2 \end{array}$$

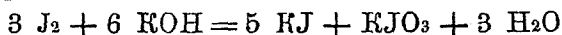
*Примѣчаніе.* Раньше этотъ анализъ я производилъ такимъ образомъ, что поглощаль хлоръ + двуокись углерода 5%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра и затѣмъ оттитровываль мышьяковистой кислотой хлоръ, который долженъ былъ быть въ растворѣ въ видѣ хлорноватисто-кислаго натрія.

Этотъ методъ неточенъ, такъ какъ поглощеніе хлора ѣдкой щелочью не идетъ до конца по уравненію:



но скорѣе всего при этомъ образуются всегда небольшія количества хлорноватокислой соли, которыя не оттитровываются. <sup>1)</sup> Поэтому *Offerhaus* <sup>2)</sup> производитъ это опредѣленіе такимъ образомъ, что газъ собирается имъ въ *двухъ* бюреткахъ: въ одной онъ опредѣляетъ хлоръ и двуокись углерода посредствомъ іодистаго калия и оттитровываетъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватисто-кислаго натрія.

Тутъ мы имѣемъ ненужное усложненіе анализа, требующее примѣненія двухъ бюретокъ и дорого стоящаго іодистаго калия. Но если, всетаки, предпочитаютъ работать съ іодистымъ калиемъ, чего я не рекомендую, то анализъ можно произвести и при помощи *одной* бюретки. Сначала абсорбируютъ хлоръ посредствомъ 10%-наго раствора іодистаго калия, затѣмъ приливаютъ въ бюретку сверху ѣдкаго кали (1 : 2), причѣмъ выдѣлившійся іодъ превращается по уравненію:



въ іодистую и іодноватокислую соль (растворъ становится почти безцвѣтнымъ), и двуокись углерода поглощается количественно.

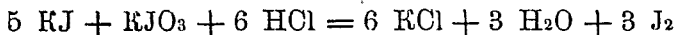
<sup>1)</sup> Происходящая при этомъ ошибка составляетъ почти всегда постоянную величину въ 0.77% хлора. Поэтому, если довольствоваться менѣе точнымъ анализомъ, можно было бы прекрасно пользоваться первоначальнымъ методомъ; нужно было бы только къ найденному проценту хлора прибавить 0.7%. См. *O. Steiner* l. c., даѣе *F. P. Treadwell* und *W. A. K. Christie*, l. c.

Если мы будемъ вычислять вѣсъ хлора, найденный путемъ титрованія и на основаніи теоретическаго молярнаго объема, то результатъ будетъ весьма ошибоченъ: *несмотря на образование хлората, мы будемъ получать для электролитическаго хлорнаго газа излишекъ хлора приблизительно въ 0.9%*.

<sup>2)</sup> *Cl. Winkler*, *Industriegase* II, стр. 318 и *Offerhaus* *Z. f. angew. Ch.* 1903, стр. 1033; даѣе *Lunge-Böckmann*, *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, II, стр. 501 и *O. Steiner* *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1904, стр. 327.



Чтобы опредѣлить теперь іодъ, содержимое бюретки пере-  
ливаютъ въ солянокислый растворъ іодистаго калия, причемъ весь  
іодъ, отвѣчающій хлору, снова становится свободнымъ:



и его оттитровываютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватокислаго натрія.

Но этотъ методъ не представляетъ никакихъ преимуществъ  
предъ вышеописаннымъ мышьяковистоокислымъ методомъ и, кромѣ  
того, онъ не настолько точенъ.

Въ послѣднее время *Schloetter* (*Z. f. angew. Ch.* 1904, стр. 301)  
предложилъ другой методъ для изслѣдованія хлора, приготовля-  
емаго электролитическимъ путемъ. Онъ поглощаетъ хлоръ сѣр-  
ноокислымъ гидразиномъ, выдѣляющимъ на 2 объема хлора 1 объ-  
емъ азота, а затѣмъ поглощаетъ двуокись углерода ѣдкимъ нат-  
ромъ.

Такъ какъ относительно этого метода я не имѣю никакого  
опыта, то ограничиваюсь краткимъ сообщеніемъ о немъ.

#### *Изслѣдованіе непоглощаемого остатка газа.*

Такъ какъ послѣ поглощенія хлора и двуокиси углерода ос-  
татокъ большею частью бываетъ слишкомъ малъ, чтобы имъ про-  
изводить дальнѣйшіе надежные опыты, то для изслѣдованія бе-  
рутъ ббольшую газовую пробу. Весьма пригоднымъ для этого я  
нахожу, аппаратъ, изображенный на рис. 108. Емкость толстостѣн-  
ной колбы А равна приблизительно  $1\frac{1}{2}$  литрамъ; въ нее влива-  
ютъ около 500 к. см. крѣпкаго раствора ѣдкаго кали и герметически  
вставляютъ въ нее поглотительную трубку съ краномъ Н.

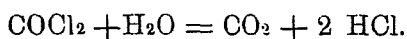
*Манупулированіе.* Сначала наполняютъ всю поглотительную  
трубку ѣдкимъ кали путемъ всасыванія черезъ Н и закрываютъ  
кранъ. Затѣмъ приводятъ „патентованный“ кранъ въ положеніе II  
и, путемъ всасыванія черезъ лѣвую боковую трубку крана, вы-  
полняютъ всю газъ приводящую трубку точно до крана.

Послѣдній поворачиваютъ въ положеніе I, соединяютъ лѣ-  
вую боковую трубку посредствомъ короткой каучуковой трубки  
и длинной стеклянной трубки съ источникомъ газа и просасы-  
ваютъ нѣсколько литровъ газа черезъ эту трубку, соединивъ верх-  
нюю правую боковую трубку крана съ аспираторомъ. Какъ только  
весь воздухъ можно будетъ считать вытѣсненнымъ изъ приводя-  
щей трубки, крану даютъ положеніе II, соединяютъ аспираторъ  
съ колбой А при *a* и достигаютъ въ колбѣ уменьшеннаго давленія,  
отчего газъ тотчасъ начинаетъ собираться въ поглотительной  
трубкѣ. Хлоръ и двуокись углерода совершенно поглощаются, а  
остатокъ газа собирается въ верхней части поглотительной трубки.  
Пропускаютъ до тѣхъ поръ газъ, пока не соберется 50—70 к. см.  
газового остатка. Послѣ этого закрываютъ кранъ I, удаляютъ ас-  
пираторъ, остатокъ газа переводятъ въ *Детерл'евскую* газовую  
бюретку и изслѣдуютъ далѣе по уже указаннымъ методамъ.

60·9 к. см. газового остатка, полученнаго при изелѣдованіи электролитическаго хлора, <sup>1)</sup> дали:

кислорода	= 40·7	O = 66·8%
окси углерода	= 2·6	CO = 4·3%
азота	= 17·6	N = 28·9%
	60·9	100·0

На угольномъ электродѣ (ано-дѣ) выдѣляется не только хлоръ, но и въ незначительномъ количествѣ кислородъ. Послѣдній, дѣйствуя на уголь электрода, образуетъ окись углерода, большая часть которой соединяется съ хлоромъ въ хлор-окись углерода (фосгенъ),  $\text{COCl}_2$ , которая разлагается водой съ образованіемъ  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ :



Этимъ объясняется содержаніе  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  въ электролитическомъ хлорѣ.

**Хлористый водородъ =  $\text{HCl}$ ;**  
**мол. вѣсъ = 36·458.**

*Плотность = 1,2692 (воздухъ = 1)*  
*вѣсъ литра = 1.6295 гр.*

*Молекулярный объемъ = 22·29 л.*

*Критическая температура = +52°С.*

Хлористый водородъ опредѣ-ляютъ въ смѣсяхъ газовъ путемъ поглощенія титрованной ѣдкой щелочью.

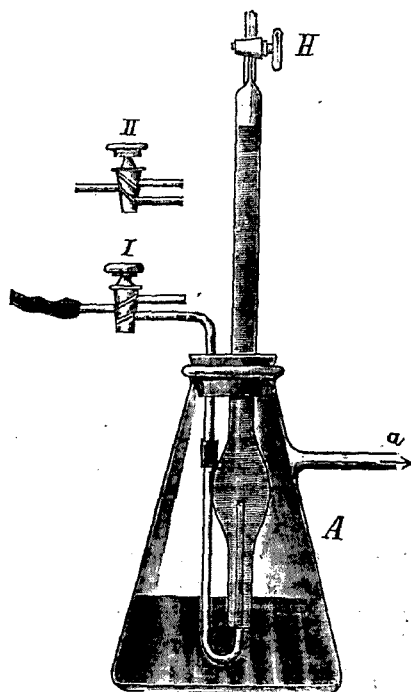


Рис. 108.

**Двуокись сѣры; мол. вѣсъ = 64·06.**

*Плотность = 2·2693 (воздухъ = 1). Вѣсъ литра = 2·9267 гр.*

*Молекулярный объемъ = 21·89 л.*

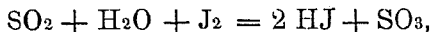
*Критическая температура = + 155°С.*

Для опредѣленія содержанія двуокиси сѣры въ газахъ, образующихся въ печахъ для обжиганія колчедановъ, просасываютъ до тѣхъ поръ, по *F. Reich*'у, посредствомъ аспиратора газъ че-

<sup>1)</sup> Состоящаго изъ Cl = 99·0  
CO<sub>2</sub> = 0·6  
остатка = 0·4  
100·0

резь отмѣренный, окрашенный крахмаломъ въ синій цвѣтъ  $\frac{1}{10}$  н. растворъ іода, пока растворъ іода не обезцвѣтится. Количество прососаннаго газа опредѣляется по количеству вытекшей воды изъ аспиратора + поглощенное количество  $\text{SO}_2$ .

Предположимъ, что было обезцвѣчено 10 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода, послѣ того какъ изъ аспиратора вытекло  $V$  к. см. воды при температурѣ  $t^\circ\text{C}$  и барометрическомъ давленіи  $B$  мм. Такъ какъ при поглощеніи  $\text{SO}_2$  растворомъ іода происходитъ слѣдующая реакція:



то количество поглощеннаго  $\text{SO}_2$ , измѣренное въ сухомъ видѣ при  $0^\circ$  и 760 мм. давленія, будетъ равно  $10 \cdot 15$  к. см., такъ какъ 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода соответствуетъ  $1 \cdot 0945$  к. см.  $\text{SO}_2$ , а 10 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора іода— $10 \cdot 95$  к. см.  $\text{SO}_2$ .

Такимъ образомъ, объемъ употребленнаго для анализа газа равенъ

$$\frac{V \cdot (B-w) \cdot 273}{760 \cdot (273+t)} + 10 \cdot 95 \text{ к. см.} = V_1$$

отсюда вычисляется процентное содержаніе  $\text{SO}_2$ :

$$V_1 : 10 \cdot 95 = 100 : x$$

$$x = \frac{10 \cdot 95}{V_1} = \% \text{ SO}_2.$$

Съ другими примѣрами газоваго анализа, при которомъ поглощенная составная часть опредѣляется титрованіемъ, мы познакомились при опредѣленіи сѣрнистаго водорода въ газахъ, выдѣляемыхъ минеральными источниками (см. ниже) и при *Pettenkofer*'овскомъ методѣ опредѣленія угольной кислоты въ воздухѣ (срав. стр. 440).

### Сѣроводородъ = $\text{H}_2\text{S}$ ; мол. вѣсъ = 34.076.

Плотность = 1.1895 (воздухъ = 1). Вѣсъ литра = 1.5378.

Молекулярный объемъ = 22.16 л.

Критическая температура =  $100^\circ\text{C}$ .

### Опредѣленіе сѣроводорода въ газовыхъ смѣсяхъ.

Для опредѣленія сѣроводорода въ газахъ, выдѣляющихся изъ минеральныхъ источниковъ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:<sup>1)</sup>

Въ источникъ погружаютъ стеклянную воронку, емкостью въ 2—3 литра, вставленную въ деревянную раму  $B$  и удерживаемую въ водѣ посредствомъ камней  $s$  (рис. 109). Снимаютъ каучуковую трубку  $d$  съ колбы  $a$ , открываютъ кранъ  $h$  и всасываютъ въ воронку воду до самой пробки, послѣ чего закрываютъ  $h$ . Какъ

<sup>1)</sup> *F. P. Treadwell*, *Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden* (Kanton. Aargau) Aarau 1897.

только вода въ воронкѣ будетъ вытѣснена поднимающимся вверхъ газомъ источника, соединяють а, съ одной стороны, съ крановой трубкой h, и, съ другой стороны, непосредственно съ аспираторомъ А посредствомъ длинной каучуковой трубки; открывъ теперь кранъ Н аспиратора А, всасываютъ быстро газъ черезъ колбу а и закрываютъ кранъ h, какъ только вода поднимется въ воронкѣ до самой пробки. Даютъ воронкѣ снова напол-

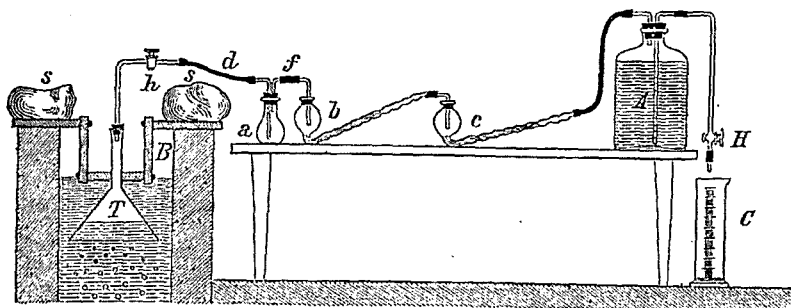


Рис. 109.

няться газомъ, просасывая его черезъ а. Эту операцію повторяютъ еще два раза. Такимъ путемъ воздухъ, находившійся въ шейкѣ воронки, въ трубкѣ h, въ каучуковой трубкѣ d и колбѣ а, совершенно вытѣсняется. Уносимыя газомъ капли воды остаются въ колбѣ а. Теперь вливаютъ въ десятишариковую трубку b 10 к. см.  $\frac{1}{100}$  н. раствора іода, въ с—10 к. см.  $\frac{1}{100}$  н. раствора тиосульфата натрия, быстро соединяють а съ b посредствомъ короткой каучуковой трубки f, а с—съ аспираторомъ А. Въ это время T успѣваетъ снова выполниться газомъ. Поставивъ подъ трубкой Н аспиратора А измѣрительный цилиндръ С, открываютъ кранъ Н, затѣмъ очень медленно h и даютъ газу проходить черезъ абсорбирующія жидкости въ b и с, но такъ, чтобы можно было считать пузырьки его; газъ пропускаютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ іода\* не станетъ блѣдно-желтымъ, но отнюдь не безцвѣтнымъ, закрываютъ затѣмъ Н и приблизительно черезъ 2 минуты h. Послѣ этого вливаютъ содержимое с въ b, прибавляютъ крахмалу и оттитровываютъ избытокъ тиосульфата (=п к. см.)<sup>1)</sup> (см. стр. 478) и отсчитываютъ уровень воды въ цилиндрѣ С (V к. см.), температуру комнаты (t) и барометрическое давленіе В; w—упругость паровъ воды при комнатной температурѣ t.

При вычисленіи содержанія сѣроводорода въ газѣ источника, необходимо принять во вниманіе, что взятый для анализа объемъ газа равенъ V к. см., количеству воды, вытекшей въ С + объему сѣроводорода, поглощенному растворомъ іода; но такъ какъ въ минеральныхъ водахъ это послѣднее количество ( $\text{H}_2\text{S}$ ) по сравненію со всѣмъ объемомъ анализируемаго газового объема ничтожно, то имъ можно пренебречь. Кромѣ того нужно принять еще

<sup>1)</sup> Израсходованный при этомъ растворъ іода эквивалентенъ абсорбированному сѣроводороду.

во вниманіе, что температура газа, выдѣляющагося изъ источника пинал, чѣмъ при анализѣ, поэтому всѣ объемы необходимо приводить къ температурѣ источника. Содержаніе сѣроводорода въ литрѣ газа источника, при температурѣ источника  $t^1$  и среднемъ барометрическомъ давленіи мѣстности В, вычисляется по формулѣ:

$$307.77 \cdot \frac{n(273+t)}{V \cdot (B-w)} = \text{к. см. H}_2\text{S}^{\circ}/_{00} \cdot 1)$$

### 3. Опредѣленіе этилена по Haber'у.

Принципъ метода былъ изложенъ уже на стр. 539. Опредѣленіе производятъ въ бюреткѣ *Vinle* (срав. стр. 569, рис. 106).

Сначала опредѣляютъ емкость нижней части бюретки, отъ послѣдняго дѣленія внизъ до крана, путемъ взвѣшиванія воды, причемъ принимаются во вниманіе также и послѣднія стекающія капли воды. Затѣмъ вводятъ въ бюретку около 90 к. см. изслѣдуемаго газа и отмѣчаютъ температуру и барометрическое давленіе. Послѣ этого отсасываютъ жидкость, точно такъ, какъ описано на стр. 570, до крана,<sup>2)</sup> вливаютъ въ небольшую фарфоровую чашку немного бромной воды и даютъ приблизительно 10 к. см. послѣдней подняться въ бюретку, отсчитываютъ объемъ бромной воды и, чтобы ввести также въ бюретку находящуюся въ кончикѣ послѣдней бромную воду, заставляютъ подняться въ бюретку еще 2—3 к. см. воды.

Теперь смачиваютъ стѣнки бюретки, наклоня и вращая послѣднюю, бромной водой, причемъ происходитъ быстрое поглощеніе этилена. Чтобы опредѣлить избытокъ брома, впускаютъ черезъ 2—3 минуты въ бюретку снизу крѣпкій растворъ іодистаго калия и сильно взбалтываютъ. Выливъ содержимое бюретки въ Эрленмейеровскую колбу, тщательно споласкиваютъ бюретку водой и оттитровываютъ выдѣлившійся іодъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія. Затѣмъ опредѣляютъ титръ употребленной бромной воды, для чего вливаютъ пробу раствора въ чашку, отбираютъ изъ чашки 10 к. см. пипеткой, вливаютъ въ растворъ іодистаго калия и выдѣлившійся іодъ титруютъ  $\frac{1}{10}$  н. растворомъ сѣрноватистокислаго натрія.

Способъ вычисленія станетъ наиболѣе понятнымъ на слѣдующемъ примѣрѣ:

*Примѣръ.* Для анализа былъ употребленъ газъ, состоявшій изъ 90 объемовъ воздуха и 10 объемовъ этилена.

Взято было 91.2 к. см. смѣси (изъ воздуха и этилена).

Температура = 18.3°C; высота барометра = 725 мм.

Упругость водяного пара при 18.3°C = 15.6 мм. ртути.

Емкость части бюретки, неснабженной дѣленіями = 6.10 к. см.

По отсчету введено бромной воды . . . . . = 10.00 к. см.

Количество употребленной бромной воды . . = 16.10 к. см.

<sup>1)</sup> Въ этой формулѣ не представлена температура источника  $t$ , потому что газъ при отмѣриваніи охлаждается до комнатной температуры  $t$ .

<sup>2)</sup> Спустя около одной минуты надъ краномъ собирается нѣсколько капель стекшей воды, которыя удаляютъ самымъ тщательнымъ образомъ путемъ отсасыванія.

Титръ бромной воды:

10 к. см. бромной воды отвѣчаютъ 12·0 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора сѣрноватистокислаго натрія, поэтому употребленнымъ 16·10 к. см. бромной воды отвѣчаютъ 19·32 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора сѣрноватистокислаго натрія.

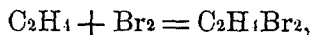
Такимъ образомъ мы имѣемъ:

16·1 к. см. бромной воды . . . . = 19·32 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

16·1 к. см. бромной воды + этиленъ . = 12·23 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

Этилену соответствуетъ поэтому = 7·09 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

Такъ какъ поглощеніе этилена бромной водой происходитъ по уравненію



то отсюда слѣдуетъ, что

2 Br = 2 J = 20000 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. сѣрноватистокислаго натрія = 22008 <sup>1)</sup> к. см. этилена, и такъ какъ 1 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. сѣрноватистокислаго натрія отвѣчаетъ 1·1004 к. см.  $C_2H_4$ , то израсходованные 7·09 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора отвѣчаютъ  $7·09 \times 1·1004 = 7·94$  к. см.  $C_2H_4$  при 0° и 760 мм. или 9·10 к. см.  $C_2H_4$  во влажномъ состояніи при 18·3° и 725 мм.

Газъ поэтому состоитъ изъ:

$$C_2H_4 = 9·10$$

$$C_2H_4 = 9·98\%$$

и въ процентахъ:

$$\frac{\text{воздуха} = 82·10}{92·20}$$

$$\frac{\text{воздуха} = 90·02\%}{100·00}$$

Особенно удобенъ этотъ методъ для опредѣленія этилена и паровъ бензола въ свѣтильномъ газѣ. Въ одной пробѣ опредѣляютъ сумму обоихъ газовъ путемъ поглощенія дымящей сѣрной кислотой или бромной водой, а въ другой пробѣ, какъ выше указано, этиленъ.

### Газометрическіе методы.

Если при какой-либо химической реакціи выдѣляется газъ, то на основаніи объема послѣдняго можно заключить о вѣсѣ выдѣляющаго этотъ газъ тѣла.

Примѣры этого мы уже приводили при опредѣленіи  $CO_2$  въ карбонатахъ (срав. стр. 274, 277 и 281), содержанія С въ стали и желѣза (срав. стр. 287 и 289) и  $NO_2$  въ нитратахъ (срав. стр. 324).

Мы здѣсь приведемъ еще нѣсколько важныхъ опредѣленій такого рода.

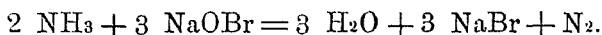
#### Опредѣленіе содержанія амміака въ аммоніевыхъ соляхъ.

Этотъ методъ, сначала видоизмѣненный Клар'омъ, <sup>2)</sup> позже

<sup>1)</sup> См. стр. 535.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1860, стр. 243.

*P. Wagner*'омъ, <sup>1)</sup> основанъ на томъ, что амміакъ, отдавая азотъ, окисляется бромноватистокислымъ натріемъ:



Азотъ собираютъ въ измѣрительномъ приборѣ (азотометрѣ) и измѣряютъ его объемъ.

При вычисленіи по объему найденнаго азота количества амміака всегда получаются слишкомъ низкія числа. Раньше пытались объяснить этотъ фактъ тѣмъ, что азотъ, какъ таковой, растворяется въ бромнощелочномъ растворѣ и удерживается послѣднимъ. Теперь мы знаемъ, что это не такъ.

При обыкновенной температурѣ не весь амміакъ окисляется по вышеприведенному уравненію въ воду и азотъ, но всегда образуются небольшія количества бромноватистокислаго аммонія; поэтому получаютъ слишкомъ мало азота. Но если разложеніе производить при 100°C, то реакція протекаетъ по вышеуказанному уравненію количественно. Работа при столь высокой температурѣ чрезвычайно усложняетъ методъ; поэтому предпочитаютъ работать при обыкновенной температурѣ, вводя затѣмъ поправку.

*Для этого опредѣленія необходимы:*

1. *Растворъ хлористаго аммонія*, получаемый раствореніемъ 8.3544 гр. самой чистой возогнанной соли въ водѣ и разбавленіемъ раствора до 500 к.см.

10 к.см. такого раствора выдѣляютъ при 0° и 760 мм. 35 к.см. N<sub>2</sub>.

2. *Бромнощелочной растворъ*. Растворяютъ въ водѣ 100 гр. ѣдкаго натра, разбавляютъ до 1250 к.см и, послѣ охлаждения въ холодной водѣ, прибавляютъ къ раствору 25 к.см. брома, сильно взбалтываютъ и снова охлаждаютъ.

Этотъ растворъ необходимо сохранять въ закрытой бутылкѣ и защищать отъ свѣта.

3. *Азотометръ*. вмѣсто *Wagner*'овскаго азотометра, <sup>2)</sup> можно примѣнять универсальный приборъ *Lunge*, рис. 53 b, стр. 278 или какой-либо другой измѣрительный приборъ.

*Производство опредѣленія.*

Въ небольшую *Wagner*'овскую стеклянку для разложенія, рис. 53 a, стр. 278, вливаютъ 10 к.см. раствора хлористаго аммонія, опредѣленнаго содержанія, и въ стаканчикъ L емкостью въ 60 к.см., прицѣпленный ко дву-стлянки H, вливаютъ 40—50 к.см. щелочнаго раствора брома, соединяютъ стеклянку съ совершенно выполненнымъ ртутью измѣрительнымъ приборомъ A, <sup>3)</sup> открываютъ b и опускаютъ уравнительную трубку B. Теперь наклоняютъ *Wagner*'овскую стеклянку H такъ, чтобы немного щелочнаго раствора

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XIII (1874), стр. 383 и XV (1876), стр. 250.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Предварительно стеклянку для разложенія приводятъ къ комнатной температурѣ, поставивъ ее въ воду, причемъ кранъ b удаляютъ.

брома выплосъ въ растворъ нашатыря и слегка перемѣшиваются. Тотчасъ начинается энергичное выдѣленіе азота, сопровождающееся нагрѣваніемъ жидкости. Какъ только выдѣленіе азота уменьшится, прибавляютъ больше раствора брома и т. д. до тѣхъ поръ, пока весь щелочной растворъ брома не будетъ находиться во внѣшнемъ пространствѣ Н, т. е. внѣ L. Когда, послѣ нѣкотораго взбалтыванія, газъ уже больше не будетъ выдѣляться, стклянку для разложенія ставятъ въ воду, имѣющую комнатную температуру и черезъ 10 минутъ отсчитываютъ объемъ газа, какъ указано на стр. 278—9. Найденный такимъ образомъ объемъ V, приведенный къ 0° и 760 мм., будетъ меньше 35, но будетъ отвѣчать количеству амміака, содержащемуся въ 10 к. см раствора хлористаго аммонія, т. е. 0.053207 гр. NH<sub>3</sub>.

Производятъ цѣлый рядъ такихъ опредѣленій и берутъ среднее изъ нихъ.

Отвѣсивъ затѣмъ навѣску анализируемой аммоніевой соли, растворяютъ послѣднюю въ водѣ и разбавляютъ водой такъ, чтобы 10 к. см. раствора содержали приблизительно такое количество азота, какъ и нормальный растворъ. Если, напр., а гр. аммоніевой соли дали V<sub>1</sub> к.см. азота при 0° и 760 мм., то

$$V : V_1 = 0.053207 : x$$

$$x = \frac{V_1 \cdot 0.053207}{V}$$

и въ процентахъ

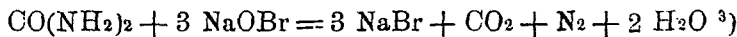
$$\frac{V_1 \cdot 5.3207}{V \cdot a} = \% \text{NH}_3. \text{ } ^1)$$

*Примѣчаніе.* Получающіяся по этому методу числа совершенно совпадаютъ съ таковыми, получающимися по методу перегонки (см. стр. 416).

Только при роданъ содержащихъ соединеніяхъ получаютъ по газометрическому методу слишкомъ высокія числа, потому что родановыя соединенія разлагаются щелочнымъ растворомъ брома съ выдѣленіемъ азота и окиси углерода. <sup>2)</sup>

Поэтому газометрическое опредѣленіе амміака въ „газовой водѣ“ даетъ ненадежные результаты.

*Мочевина* также разлагается щелочнымъ растворомъ брома съ выдѣленіемъ азота по уравненію:



<sup>1)</sup> *Lunge* (*Lunge-Böckmann Chem. techn. Untersuchungsmethoden* II, стр. 168) пользуется при этомъ опредѣленіи не эмпирическимъ растворомъ нашатыря, но прибавляетъ къ найденному амміаку 2%, соответственно потерѣ азота  $V \times 0.00155E = \text{гр. амміака}$ .

<sup>2)</sup> *Donath* и *Pollak*, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1897, стр. 555.

<sup>3)</sup> Эта реакція протекаетъ менѣе полно, чѣмъ съ аммоніевыми солями; недочетъ въ азотѣ составляетъ по *Lunge* при опредѣленіи мочевины въ мочѣ 9%. Если поэтому умножить приведенный къ 0° и 760 мм. объемъ азота на 2.952, то получается истинное количество мочевины.

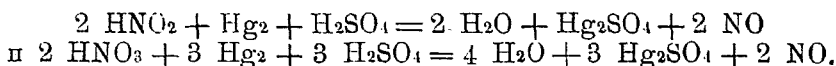


и поэтому можетъ быть опредѣлена газометрически такимъ же путемъ, какъ и аммоніевыя соли.

Образующаяся при вышеуказанномъ разложеніи  $\text{CO}_2$  удерживается ждкимъ натромъ.

### Опредѣленіе азотистой и азотной кислотъ.

*Принципъ.* При взбалтываніи раствора нитрита или нитрата со ртутью и избыткомъ сѣрной кислоты весь азотъ выдѣляется количественно въ видѣ окиси азота:



По измѣренному объему окиса азота опредѣляютъ вѣсъ нитрита или нитрата.

*Опредѣленіе* лучше всего производить въ нитрометрѣ *Lunge*.<sup>1)</sup> Нитрометръ представляетъ собою бюретку *Bunte*, въ которой недостаетъ нижняго крана и нижній конецъ которой соединенъ съ наполненной ртутью уравнительной трубкой. Поднимая послѣднюю вверхъ, наполняютъ нитрометръ (который можетъ и не быть снабженнымъ дѣленіями) совершенно ртутью, послѣ чего закрываютъ находящійся подъ воронкой двухходовой кранъ. Затѣмъ вливаютъ въ воронку растворенную въ возможно маломъ количествѣ воды навѣску нитрата, опускаютъ уравнительную трубку, осторожнымъ открываніемъ крана всасываютъ въ нитрометръ растворъ нитрата и смываютъ воронку, для чего четыре раза вливаютъ въ нее по 2—3 к.см. концентрированной сѣрной кислоты, которую также всасываютъ въ нитрометръ. Теперь трубку для разложенія вынимаютъ изъ зажимовъ, нѣсколько разъ придаютъ ей почти горизонтальное положеніе, послѣ чего моментально устанавливаютъ ее вертикально. При этомъ ртуть перемѣшивается съ кислотой и тотчасъ начинается разложеніе. Взбалтываніе продолжаютъ еще 1—2 минуты, пока нельзя уже будетъ больше констатировать увеличеніе объема газа. Соединивъ затѣмъ приборъ для разложенія при помощи короткой каучуковой трубки, съ выполненной ртутью измѣрительной трубкой, переводятъ въ послѣдній окисъ азота, отсчитываютъ объемъ, по приведеніи его къ 0° и 760 мм., примѣняя компенсаціонную трубку (см. стр. 278, рис. 53) и по найденному объему вычисляютъ количество  $\text{NO}_2$ .

Предположимъ, что для анализа было взято а гр. нитрата, и было найдено  $V_0$  к.см.  $\text{NO}$ ; поэтому мы имѣемъ слѣдующее отношеніе:

$$\begin{aligned} &(\text{NO}_2) \\ 22391 \text{ к.см.} : 62.01 &= V_0 : x \\ x &= \frac{V_0 \times 62.01}{22391} \text{ гр. NO}_2 \end{aligned}$$

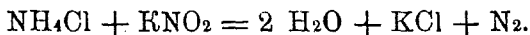
и въ процентахъ:

$$\frac{6201}{22391} \times \frac{V_0}{a} = 0.27694 \times \frac{V_0}{a} = \% \text{ NO}_2.$$

<sup>1)</sup> В. В. 1890. стр. 440 и Zeitschrift für angew. Ch. 1890, стр. 139.

*Примѣчаніе.* Для анализа «нитрозы» я не могъ бы указать ни одного метода, который давалъ бы столь точные результаты, какъ только что описанный методъ *Lunge*.

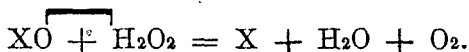
Для опредѣленія азотистой и азотной кислотъ, при совмѣстномъ ихъ присутствіи, газометрическимъ путемъ *P. Gerlinger* <sup>1)</sup> кипятитъ нейтральный растворъ обѣихъ солей съ концентрированнымъ растворомъ хлористаго аммонія, причемъ происходитъ слѣдующая реакція:



Половина выдѣлившагося азота отвѣчаетъ поэтому азотистой кислотѣ. Подробное изложеніе этого опредѣленія читатель найдетъ въ оригинальной работѣ *Gerlinger*'а.

### Методы, основанные на окисленіи перекиси водорода.

Перекись водорода окисляется цѣлымъ рядомъ веществъ, причемъ ея кислородъ освобождается; она *отдаетъ въ два раза больше кислорода, чѣмъ то количество послѣдняго, которое идетъ на ея окисленіе:*



Но такъ какъ перекись водорода, сама по себѣ, при стояніи очень медленно расщепляется на воду и кислородъ, причемъ это расщепленіе становится измѣримымъ при взбалтываніи и весьма значительнымъ при взбалтываніи съ твердыми веществами (песокъ и проч.), то ясно, что при нижеслѣдующихъ методахъ не должно употреблять большого избытка перекиси водорода и до педантичности необходимо избѣгать продолжительнаго сильнаго взбалтыванія.

#### *Установка титра растворовъ марганцовокислаго калия.*

Это опредѣленіе производить, по *Lunge*, лучше всего въ измѣрительной трубкѣ аппарата *Lunge* и *Marschlewski*'аго (стр. 278, рис. 53). Чтобы получать вѣрные результаты, безусловно необходимо избѣгать избытка перекиси водорода. Поэтому опредѣляютъ всегда при помощи предварительнаго опыта, по стр. 460, посредствомъ титрованія неизвѣстнымъ растворомъ перманганата точный титръ перекиси водорода. Затѣмъ отмѣренную пробу раствора перманганата вливаютъ во внѣшнее пространство *Wagner*'овской стеклянки для разложенія и прибавляютъ 30 к. см. разбавленной сѣрной кислоты (1 : 5). Затѣмъ вливаютъ во внутренній сосудъ стеклянки для разложенія необходимое для разложенія перманганата количество перекиси водорода и соединяютъ стеклянку съ наполненнымъ ртутью измѣрительнымъ приборомъ, удаливъ при этомъ кранъ *b*, который, спустя 2—3 минуты, снова вставляютъ, повернувъ его такъ, какъ указано на рисункѣ.

<sup>1)</sup> *Z. f. angew. Ch.* 1901, стр. 1250. Срав. также *J. Gaihlot*, *Journ. de Pharm. et de Chim.* 1900, 6 Ser, томъ XII, стр. 9.

Затѣмъ смѣшиваютъ обѣ жидкости, для чего, чтобы избѣгнуть какого бы то ни было нагреванія, берутъ стклянку большимъ и указательнымъ пальцами за верхній край шейки и, наклонивъ ее на 90°, *взбалтываютъ въ теченіе лишь одной минуты*. По мѣрѣ выдѣленія кислорода, необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы въ измѣрительномъ приборѣ было уменьшенное давленіе. По окончаніи разложенія объемъ газа ставятъ подъ атмосферное давленіе, закрываютъ *b*, приводятъ путемъ сжатія, какъ описано на стр. 279, къ 0° и 760 мм. и отсчитываютъ объемъ.

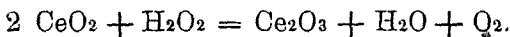
Половина этого объема соответствуетъ отдаваемому перманганатомъ кислороду. Полученное число, умноженное на 0.001429, даетъ вѣсь отдаваемаго употребленной пробой перманганата кислорода.

*Примѣчаніе.* Примѣняемое количество раствора перманганата должно, само собою разумѣется, быть въ соответствіи съ величиной измѣрительнаго прибора. Если емкость послѣдняго равна 150 к. см., то употребляютъ 15 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора и 40—50 к. см.  $\frac{1}{10}$  н. раствора.

Употребляемый для этого опредѣленія растворъ перекиси водорода не долженъ быть слишкомъ концентрированнымъ, онъ долженъ быть приблизительно 2% нымъ. Точно такимъ же путемъ, какъ посредствомъ перекиси водорода можетъ быть опредѣлено количество активнаго кислорода въ перманганатѣ, можно опредѣлить также и содержаніе активнаго кислорода въ пиролюзитѣ. <sup>1)</sup>

*Опредѣленіе содержанія церія въ растворимыхъ соляхъ окиси церія.*

Если къ кислому раствору соли окиси церія прибавить перекись водорода, то соль окиси церія восстанавливается въ соль закиси съ выдѣленіемъ кислорода:



Опредѣленіе производится точно такъ, какъ и при установкѣ титра раствора перманганата. Если половину выдѣляющагося кислорода умножить на 0.030771, то получится соответственное количество  $\text{CeO}_2$ . <sup>2)</sup>

*Примѣчаніе.* Если употреблять при разложеніи небольшой избытокъ перекиси водорода, то получаютъ весьма удовлетвориельные результаты.

**Фтористый кремній = SiF<sub>4</sub>. Мол. вѣсь = 1.544.**

*Плотность = 3.6047 (воздухъ = 1). Вѣсь литра = 4.6601 гр.*

*Молекулярный объемъ = 22.40 л.*

**Опредѣленіе фтора въ видѣ фтористаго кремнія по W. Hempel'ю и O. W. F. Oettel'ю. <sup>3)</sup>**

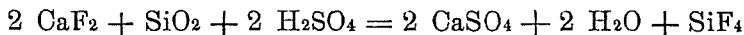
*Принципъ.* При обработкѣ фтористаго кальція и порошка

<sup>1)</sup> *Langes Taschenbuch*, 3. Aufl. стр. 191.

<sup>2)</sup> Принимаю Ce = 140.25.

<sup>3)</sup> *W. Hempel, Gasanalytische Methoden III*, стр. 342.

кварца горячей концентрированной сѣрной кислотой въ стеклянномъ сосудѣ, весь фторъ вытѣсняется въ видѣ фтористаго кремнія:



который собираютъ и измѣряютъ.

1 к. см.  $\text{SiF}_4$  при  $0^\circ$  и 760 мм. отвѣчаетъ: 0.00698 гр.  $\text{CaF}_2$   
или: 0.00339 гр.  $\text{F}_2$ .

*Производство опредѣленій.* Навѣску растертаго въ очень тонкій порошокъ вещества, которое, между прочимъ, не должно содержать никакихъ другихъ сѣрной кислотой вытѣсняемыхъ летучихъ веществъ, всыпаютъ съ 3 гр. растертаго въ очень тонкій порошокъ и прокаленного кварца въ хорошо высушенную колбу для разложенія К Затѣмъ колбу К, рис. 110, слегка эвакуируютъ,

для чего, при открытомъ кранѣ Н, дважды опускаютъ уравнительную трубку N, закрываютъ кранъ и вытѣсняютъ воздухъ. Вюретка Н въ началѣ опыта не соединена съ трубкой Orsat O. Путемъ вниманія пришлифованной трубки г впускаютъ въ аппаратъ около 30 к. см. концентрированной сѣрной кислоты, которую предварительно для разложенія могущихъ въ ней находиться слѣдовъ органическаго вещества нагреваютъ продолжительное время почти до кипѣнія въ фарфоровомъ тиглѣ и охлаждаютъ въ эксикаторѣ надъ пятиокисью фосфора. Открывъ кранъ Н, нагреваютъ колбу К, при частомъ взбалтываніи, до кипѣнія. Уровень ртути въ трубкѣ N держатъ въ теченіе всего опыта ниже, чѣмъ въ измѣрительномъ приборѣ М, <sup>1)</sup> приблизительно на 2—4 см. Сначала сѣрная кислота сильно вспѣнивается, но послѣ непродолжительнаго кипѣнія пѣна совершенно исчезаетъ, что служитъ признакомъ конца разложенія. Удаливъ пламя, даютъ сѣрной кислотѣ охладиться и вытѣсняютъ весь находящійся въ колбѣ К газъ концентрированной, предварительно прокипяченной, сѣрной кислотой, которой даютъ поступать въ колбу изъ воронки V путемъ выдвиганія г. Какъ только сѣрная кислота достигнетъ крана Н, послѣдній закрываютъ. Черезъ 10 минутъ газъ приводятъ къ атмосферному давленію путемъ надлежащей установки уравнительной трубки и отмѣчаютъ, какъ объемъ, такъ и температуру, по термометру Т.

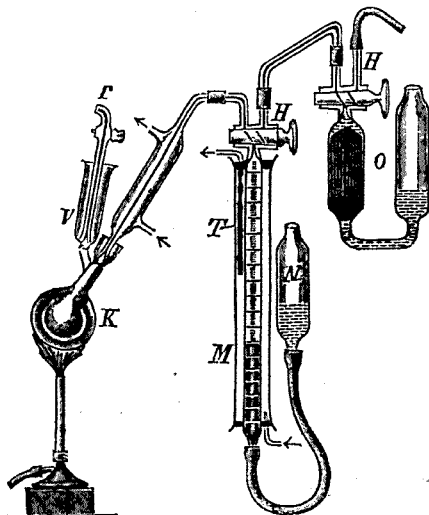


Рис. 110.

<sup>1)</sup> Чтобы измѣрительный приборъ былъ совершенно сухимъ, наливаютъ на ртуть 2—3 к. см. концентрированной сѣрной кислоты.

Теперь газъ переводятъ въ трубку Orsat, въ которой находится ѣдкое кали (1:2). Фтористый кремній тотчасъ поглощается. Остатокъ газа переводятъ обратно въ измѣрительный приборъ, въ которомъ черезъ  $\frac{1}{4}$  часа отсчитываютъ объемъ этого остатка. Разность между объемами до и послѣ поглощенія даетъ объемъ фтористаго кремнія.

А. А. Коч, испробовавшій этотъ методъ въ лабораторіи Цюрихскаго Политехникума, получилъ при примѣненіи чистаго фтористаго кальція слѣдующіе результаты:

Взято	Вычислено	Найдено	Отвѣчаетъ
CaF <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	% CaF <sub>2</sub>
1. 0·0146 гр.	2·09 к. см.	2·08 к. см.	99·52%
2. 0·0159 "	2·28 " "	2·34 " "	102·63%
3. 0·0442 "	6·34 " "	6·32 " "	99·68%
4. 0·0723 "	10·38 " "	10·29 " "	99·13%
5. 0·0947 "	13·59 " "	13·45 " "	98·97%
Среднее			99·99% CaF <sub>2</sub>

*Примѣчаніе.* Чтобы получать точные результаты по этому методу, безусловно необходимо производить разложеніе, приблизительно, при атмосферномъ давленіи. Если работать при *сильно уменьшенномъ давленіи*, то получаются безъ исключенія слишкомъ малыя величины; такъ А. А. Коч, производя разложеніе при сильно уменьшенномъ давленіи, нашелъ слѣдующія величины:

Взято	Вычислено	Найдено	Отвѣчаетъ
CaF <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	% CaF <sub>2</sub>
1. 0·1082 гр.	15·53 к. см.	13·31 к. см.	85·70%
2. 0·0942 "	13·52 " "	13·00 " "	96·15%
3. 0·1017 "	14·59 " "	12·72 " "	87·18%

т. е. совершенно непригодные результаты.

При этихъ опытахъ въ нижней части холодильника образовывался бѣлый возгонъ, который, какъ только холодная сѣрная кислота при переведеніи фтористаго кремнія изъ колбы въ бюретку приходила съ нимъ въ соприкосновеніе, выдѣляя обильныя пузырки газа. Такъ какъ весь газъ былъ вытѣсненъ изъ бюретки, то мы полагали, что низкіе результаты обусловливаются поглощеніемъ фтористаго кремнія сѣрной кислотой. Это предположеніе оказалось ошибочнымъ, такъ какъ измѣренный объемъ фтористаго кремнія не измѣнялся даже при стояннн надъ сѣрной кислотой въ теченіе 24 часовъ. Слѣдовательно, ошибка, должно быть, обусловливалась образованіемъ того загадочнаго возгона, который собирался въ нижней части холодильника. Когда же работа производилась при атмосферномъ давленіи, какъ выше было описано, то образованія бѣлаго возгона нельзя было констатировать.

Этотъ изящный методъ можетъ быть примѣняемъ, по *Неттелю* и *Scheffer'у*,<sup>1)</sup> для опредѣленія фтора также и въ присутствіи кар-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 1897, Bd. 20, стр. 1.

бонатовъ. Въ этомъ случаѣ поглощаютъ фтористый кремній небольшимъ количествомъ воды и затѣмъ ѣдкимъ кали двуокись углерода. Но такъ какъ вода, кромѣ фтористаго кремнія, поглощаетъ также небольшія количества двуокиси углерода, то забалтываютъ остатокъ газа, совершенно освобожденный отъ двуокиси углерода, снова съ той же водой, отчего поглощенная двуокись углерода опять освобождается, и ее опредѣляютъ ѣдкимъ кали. Если такимъ путемъ полученный объемъ вычесть изъ полученнаго газоваго остатка послѣ обработки первоначальнаго газа водой, то получаютъ искомое количество фтористаго кремнія. Подробности этого метода читатель найдетъ въ оригинальной работѣ *Hempel'*я и *Scheffler'*а.

Относительно другихъ газометрическихъ опредѣлений я отсылаю къ книгѣ *Lunge*, Taschenbuch für Sodaindustrie, стр. 198 и 275.

### Опредѣленіе содержанія водяныхъ паровъ въ газовыхъ смѣсяхъ.

Очень часто приходится анализировать смѣсь газовъ и паровъ такимъ образомъ, что, опредѣливъ какимъ либо путемъ вѣсъ паровъ, вычисляютъ на основаніи послѣдняго объемъ ихъ. Мы это выяснимъ на нѣсколькихъ примѣрахъ. *Единица объема* какой нибудь газовой смѣси, состоящей изъ  $v_1$  газа и  $v_2$  паровъ находится подъ давленіемъ  $P$ ; въ этомъ случаѣ газъ находится подъ давленіемъ  $v_1 P$ , а пары—подъ давленіемъ  $v_2 P$ . Поэтому общее давленіе

$$P = v_1 P + v_2 P.$$

Частныя давленія  $v_1 P$  и  $v_2 P$  называются парціальными давленіями.

*Итакъ, общее давленіе всегда равно суммѣ парціальныхъ давленій.* Если парціальное давленіе какой-либо составной части известно, то объемъ этой составной части находятъ путемъ дѣленія на общее давленіе. Если, напр.,  $v_2 P = w$ , то

$$\frac{v_2 P}{P} = \frac{w}{P} = w_2$$

#### *Примѣненія.*

1. *Приведеніе влажнаго объема газа къ объему газа въ сухомъ состояніи при 0° и 760 мм. давленія.*

Предположимъ, что мы имѣемъ при  $t^0$  и  $P_{\text{тот}}$  давленія объемъ газа  $V_t$ , насыщеннаго водяными парами. Пусть *единица объема* состоятъ изъ  $v_1$  объема сухого газа и  $v_2$  объема водяныхъ паровъ (газъ насыщенъ водяными парами). Но упругость водяного пара при  $t^0 = w$  мы находимъ въ таблицѣ *Regnault* (см. стр. 601). Величина же для  $w$  есть не что иное, какъ парціальное давленіе паровъ воды; слѣдовательно  $P - w$  есть парціальное давленіе сухой составной части, объемъ которой  $v_1$ , на основаніи вышесказаннаго:

$$v_1 = \frac{P - w}{P} \text{ при } t^0 \text{ и } P \text{ мм. давленія,}$$

приведенный же къ 0° и 760 мм.:

$$v'_0 = \frac{(P-w)P}{P \cdot 760(1+\alpha t)} = v'_0 = \frac{P-w}{760(1+\alpha t)}$$

Если первоначальный объем не равенъ 1, но =  $V_t$ , то

$$V_0 = \frac{P-w}{760(1+\alpha t)} \cdot V_t$$

Такимъ же образомъ вычисляется объемъ паровъ воды при 0° и 760 мм. давления:

$$V''_0 = \frac{w}{760(1+\alpha t)} \cdot V_t \quad 1)$$

2. *Определение влажности воздуха при нормальномъ давлении (760 мм.) и при температурѣ t°.*

Сколько объемомъ водяныхъ паровъ содержать 100 к. см. влажнаго воздуха при 0°, 25° и 35°? По таблицѣ находятъ:  $w_0 = 4.6$  мм.;  $w_{25} = 23.5$  мм. и  $w_{35} = 41.8$  мм., поэтому объемъ паровъ воды въ единицѣ объема:

$$\frac{w_0}{760} = \frac{4.6}{760}; \quad \frac{w_{25}}{760} = \frac{23.5}{760}; \quad \frac{w_{35}}{760} = \frac{41.8}{71.0}$$

и въ процентахъ при 0°:

$$1 : \frac{4.6}{760} = 100 : x$$

$$x = \frac{460}{760} = 0.61\% \text{ влаги}$$

$$\text{при } 25^\circ = 3.09\% \quad ,$$

$$\text{при } 35^\circ = 5.50\% \quad ,$$

Если газъ не насыщенъ водяными парами, то отношеніе сухого къ влажному газу не можетъ быть непосредственно опредѣлено. Но если *степень влажности* известна, то это легко сдѣлать. Степень влажности показываетъ, сколько наличное количество паровъ составляетъ процентовъ отъ наибольшаго возможнаго количества. Степень влажности въ 50 % обозначаетъ, что газъ при господствующей температурѣ могъ бы еще ровно столько же содержать паровъ, сколько въ немъ имѣется въ данный моментъ.

Пусть степень влажности будетъ  $g$ , тогда объемъ сухого газа при данной температурѣ и 760 мм. давления равенъ:

$$\frac{V(P-gw)}{760}$$

1) По этой формулѣ сдѣлано допущеніе, что водяной паръ точно слѣдуетъ закону *Boyle*'я, что, на самомъ дѣлѣ, не совсемъ вѣрно. Относительно отклоненій отъ закона *Boyle*'я см. *Clausius*, *Mechan. Wärmetheorie*, Bd. I (1876), стр. 153.

а объемъ водяныхъ паровъ:

$$\frac{V. r. w}{760}$$

3. Вычисленіе вѣса водяныхъ паровъ въ какомъ-либо объемѣ воздуха, насыщеннаго ими при температурѣ  $t^{\circ}$  и давленіи  $P$  мм.

1 к. см. водяныхъ паровъ вѣсить при  $0^{\circ}$  и 760 мм. 0.000801 гр.

1 к. см. водяныхъ паровъ при  $t^{\circ}$  и  $P$  мм. давленія занимаетъ при  $0^{\circ}$  и 760 мм. давленія объемъ:

$$V_0 = \frac{1. P}{760(1 + \alpha t)}$$

и вѣсить:

$$\frac{P}{760(1 + \alpha t)} \cdot 0.000801 \text{ гр.}$$

Если же  $w$  = упругость паровъ при  $t^{\circ}$  и давленія  $P$ , то объемъ водяныхъ паровъ въ объемѣ  $V_t$  при этихъ условіяхъ:

$$\frac{w. V_t}{P}$$

и вѣсъ водяныхъ паровъ составляетъ:

$$g = \frac{P}{760(1 + \alpha t)} \cdot 0.000801 \cdot \frac{w. V_t}{P} = \frac{0.000801. w. V_t}{760(1 + \alpha t)}$$

Зная вѣсъ водяныхъ паровъ  $g$ , вычисляютъ объемъ влажнаго воздуха  $V_t$ :

$$V_t = \frac{g. 760(1 + \alpha t)}{0.000801. w} \text{ )}$$

Если газъ ненасыщенъ водяными парами, но степень влажности ( $r$ ) известна, то нижеслѣдующая формула даетъ вѣсъ водяныхъ паровъ, содержащихъ  $V_t$  объемовъ газа:

$$g = \frac{0.000801. r. w. V_t}{760(1 + \alpha t)} \text{ гр.}$$

Зная вѣсъ паровъ, содержащихся въ данномъ объемѣ газа, вычисляютъ степень влажности  $r$  изъ предыдущей формулы:

$$r = \frac{g. 760(1 + \alpha t)}{0.000801. w. V_t}$$

4. Вычисленіе вѣса 1 литра воздуха, содержащаго двуокись углерода и водяные пары при  $0^{\circ}$  и 760 мм. давленія.

1 к. см. чистаго сухого воздуха вѣсить при  $0^{\circ}$  и 760 мм. давленія 0.0012928 гр.

) Точно такъ-же вычисляютъ объемъ газа, насыщеннаго какимъ-нибудь паромъ, если вѣсъ пара и его плотность известны.



1 к. см. водяныхъ паровъ въ 0.62 раза тяжелѣе 1 к. см. воздуха  
 1 к. см. CO<sub>2</sub> вѣситъ при 0° и 760 мм. давленія 0.001977 гр.  
 Воздухъ содержитъ въ среднемъ 0.03% CO<sub>2</sub>.

Поэтому 1 литръ сухого воздуха, содержащаго CO<sub>2</sub>, состоитъ  
 изъ: воздуха = 999.7 к. см. 999.7 · 0.0012928 = 1.29241 гр.  
 и вѣситъ:

$$\text{CO}_2 = \frac{0.3 \text{ к. см.}}{1000.0 \text{ к. см.}} \quad 0.3 \cdot 0.001977 = 0.00059 \text{ гр.}$$

$$1.29300 \text{ гр.} = a$$

Объемъ сухого воздуха и водяныхъ паровъ при 0° и 760 мм.  
 давленія:

$$\frac{760 - w}{760} + \frac{w}{760}$$

и вѣситъ:

$$\frac{760 - w}{760} \cdot a + \frac{w}{760} \cdot 0.62 \cdot a = a \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right),$$

т. е. 1 литръ влажнаго воздуха вѣситъ при 0° и 760 мм. дав-  
 ленія

$$g = 1.293 \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right) \text{ г.}$$

Б. Вычисленіе вѣса 1 литра влажнаго воздуха, содержащаго  
 двуокись углерода при t° и P мм. давленія.

Если упрувость водяныхъ паровъ = w<sub>t</sub>, то объемъ влажнаго  
 газа:

$$\frac{w_t}{P} + \frac{P - w_t}{P} = 1 \text{ при } t^\circ \text{ и } P \text{ мм. давленія}$$

при 0° и 760 мм. давленія:

$$\frac{w_t}{760(1 + \alpha t)} + \frac{P - w_t}{760(1 + \alpha t)}$$

Этотъ объемъ будетъ вѣситъ согласно съ 4 примѣромъ:

$$g = \frac{P - w}{760(1 + \alpha t)} \cdot a + \frac{w}{760(1 + \alpha t)} \cdot a \cdot 0.62 = \frac{a(P - 0.38 \cdot w)}{760(1 + \alpha t)}$$

или:

$$g = \frac{0.46445 \cdot (P - 0.38w)}{273 + t} = \text{вѣсъ 1 литра влажнаго воздуха при}$$

t° и P мм. давленія.

Поэтому V литровъ влажнаго воздуха вѣсятъ:

$$g' = \frac{0.46445(P - 0.38 \cdot w)}{273 + t} \cdot V.$$

Удельные веса сильных кислот при  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  в безвозд. простр. по  
G. Lunge, Isler'y, Naef'y и Marchlewsk'y. <sup>1)</sup>

Уд. вѣсъ при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безвозд. пр.)	Вѣсовые проценты			Уд. вѣсъ при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ безвозд. пр.)	Вѣсовые проценты		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1.000	0.16	0.10	0.09	1.175	34.42	28.63	24.12
1.005	1.15	1.00	0.83	1.180	35.39	29.38	24.76
1.010	2.14	1.90	1.57	1.185	36.31	30.13	25.40
1.015	3.12	2.80	2.30	1.190	37.23	30.88	26.04
1.020	4.13	3.70	3.03	1.195	38.16	31.62	26.68
1.025	5.15	4.60	3.76	1.200	39.11	32.36	27.32
1.030	6.15	5.50	4.49	1.205		33.09	27.95
1.035	7.15	6.38	5.23	1.210		33.82	28.58
1.040	8.16	7.26	5.96	1.215		34.55	29.21
1.045	9.16	8.13	6.67	1.220		35.28	29.84
1.050	10.17	8.99	7.37	1.225		36.03	30.48
1.055	11.18	9.84	8.07	1.230		36.78	31.11
1.060	12.19	10.68	8.77	1.235		37.53	31.70
1.065	13.19	11.51	9.47	1.240		38.29	32.28
1.070	14.17	12.33	10.19	1.245		39.05	32.86
1.075	15.16	13.15	10.90	1.250		39.82	33.43
1.080	16.15	13.95	11.60	1.255		40.58	34.00
1.085	17.13	14.74	12.30	1.260		41.34	34.57
1.090	18.11	15.53	12.99	1.265		42.10	35.14
1.095	19.06	16.32	13.67	1.270		42.87	35.71
1.100	20.01	17.11	14.35	1.275		43.64	36.29
1.105	20.97	17.89	15.03	1.280		44.41	36.87
1.110	21.92	18.67	15.71	1.285		45.18	37.45
1.115	22.86	19.45	16.36	1.290		45.95	38.03
1.120	23.82	20.23	17.01	1.295		46.72	38.61
1.125	24.78	21.00	17.66	1.300		47.49	39.19
1.130	25.75	21.77	18.31	1.305		48.26	39.77
1.135	26.70	22.54	18.96	1.310		49.07	40.35
1.140	27.66	23.31	19.61	1.315		49.89	40.93
1.145	28.61	24.08	20.26	1.320		50.71	41.50
1.150	29.57	24.84	20.91	1.325		51.53	42.08
1.155	30.55	25.60	21.55	1.330		52.37	42.66
1.160	31.52	26.36	22.19	1.335		53.22	43.20
1.165	32.49	27.12	22.83	1.340		54.07	43.74
1.170	33.46	27.88	23.47	1.345		54.93	44.28

<sup>1)</sup> Chem. techn., Untersuchungsmethoden, 5 Aufl. (1904) Bd. I, стр. 419. 326

Уд. вѣсъ при 15° при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безвозд. пр.)	Вѣсовыя про- центы		Уд. вѣсъ при 15° при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безвозд. пр.)	Вѣс. проц.  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Уд. вѣсъ при 15° при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (безвозд. пр.)	Вѣсъ проц.  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1.350	55.79	44.82	1.540	63.43	1.730	79.80
1.355	56.66	45.35	1.545	63.85	1.735	80.24
1.360	57.57	45.88	1.550	64.26	1.740	80.68
1.365	58.48	46.41	1.555	64.67	1.745	81.12
1.370	59.39	46.94	1.560	65.08	1.750	81.56
1.375	60.30	47.47	1.565	65.49	1.755	82.00
1.380	61.27	48.00	1.570	65.90	1.760	82.44
1.385	62.24	48.53	1.575	66.30	1.765	82.88
1.390	63.23	49.06	1.580	66.71	1.770	83.32
1.395	64.25	49.59	1.585	67.13	1.775	83.90
1.400	65.30	50.11	1.590	67.59	1.780	84.50
1.405	66.40	50.63	1.595	68.05	1.785	85.10
1.410	67.50	51.15	1.600	68.51	1.790	85.70
1.415	68.63	51.66	1.605	68.97	1.795	86.30
1.420	69.80	52.15	1.610	69.43	1.800	86.90
1.425	70.98	52.63	1.615	69.89	1.805	87.60
1.430	72.17	53.11	1.620	70.32	1.810	88.30
1.435	73.39	53.59	1.625	70.74	1.815	89.05
1.440	74.63	54.07	1.630	71.16	1.820	90.05
1.445	75.98	54.55	1.635	71.57	1.825	91.00
1.450	77.28	55.03	1.640	71.99	1.830	92.10
1.455	78.60	55.50	1.645	72.40	1.835	93.43
1.460	79.98	55.97	1.650	72.82	1.840	95.60
1.465	81.42	56.43	1.655	73.23	1.8405	95.95
1.470	82.90	56.90	1.660	73.64	1.8410	97.00
1.475	84.45	57.37	1.665	74.07	1.8415	97.70
1.480	86.05	57.83	1.670	74.51	1.8410	98.20
1.485	87.70	58.28	1.675	74.97	1.8405	98.70
1.490	89.60	58.74	1.680	75.42	1.8400	99.20
1.495	91.60	59.22	1.685	75.86	1.8395	99.45
1.500	94.09	59.70	1.690	76.30	1.8390	99.70
1.505	96.39	60.18	1.695	76.73	1.8385	99.95
1.510	98.10	60.65	1.700	77.17		
1.515	99.07	61.12	1.705	77.60		
1.520	99.67	61.59	1.710	78.04		
1.525		62.06	1.715	78.48		
1.530		62.53	1.720	78.92		
1.535		63.00	1.725	79.36		

## Удельные веса растворов хлоридов калия и натрия при 15° С.

Удѣл. вѣсъ	Проц. KOH	Проц. NaOH	Удѣл. вѣсъ	Проц. KOH	Проц. NaOH
1·007	0·9	0·61	1·252	27·0	22·64
1·014	1·7	1·20	1·263	28·0	23·67
1·022	2·6	2·00	1·274	28·9	24·81
1·029	3·5	2·71	1·285	29·8	25·80
1·037	4·5	3·35	1·297	30·7	26·83
1·045	5·6	4·00	1·308	31·8	27·80
1·052	6·4	4·64	1·320	32·7	28·83
1·060	7·4	5·29	1·332	33·7	29·93
1·067	8·2	5·87	1·345	34·9	31·22
1·075	9·2	6·55	1·357	35·9	32·47
1·083	10·1	7·31	1·370	36·9	33·69
1·091	10·9	8·00	1·383	37·8	34·96
1·100	12·0	8·68	1·397	38·9	36·25
1·108	12·9	9·42	1·410	39·9	37·47
1·116	13·8	10·06	1·424	40·9	38·80
1·125	14·8	10·97	1·438	42·1	39·99
1·134	15·7	11·84	1·453	43·4	41·41
1·142	16·5	12·64	1·468	44·6	42·83
1·152	17·6	13·55	1·483	45·8	44·38
1·162	18·6	14·37	1·498	47·1	46·15
1·171	19·5	15·13	1·514	48·3	47·60
1·180	20·5	15·91	1·530	49·4	49·02
1·190	21·4	16·77	1·546	50·6	—
1·200	22·4	17·67	1·563	51·9	—
1·210	23·3	18·58	1·580	53·2	—
1·220	24·2	19·58	1·597	54·5	—
1·231	25·1	20·59	1·615	55·9	—
1·241	26·1	21·42	1·634	57·5	—

Удѣльные вѣса растворовъ амміака при 15° С по Lunge и Wiernik<sup>1)</sup>

Удѣл. вѣсъ	Проц. NH <sub>3</sub>	Удѣл. вѣсъ	Проц. NH <sub>3</sub>
1.000	0.00	0.940	15.63
0.998	0.45	0.938	16.22
0.996	0.91	0.936	16.82
0.994	1.37	0.934	17.42
0.992	1.84	0.932	18.03
0.990	2.31	0.930	18.64
0.988	2.80	0.928	19.25
0.986	3.30	0.926	19.87
0.984	3.80	0.924	20.49
0.982	4.30	0.922	21.12
0.980	4.80	0.920	21.75
0.978	5.30	0.918	22.39
0.976	5.80	0.916	23.03
0.974	6.30	0.914	23.68
0.972	6.80	0.912	24.33
0.970	7.31	0.910	24.99
0.968	7.82	0.908	25.65
0.966	8.33	0.906	26.31
0.964	8.84	0.904	26.98
0.962	9.35	0.902	27.65
0.960	9.91	0.900	28.33
0.958	10.47	0.898	29.01
0.956	11.03	0.896	29.69
0.954	11.60	0.894	30.37
0.952	12.17	0.892	31.05
0.950	12.74	0.890	31.75
0.948	13.31	0.888	32.50
0.946	13.88	0.886	33.25
0.944	14.46	0.884	34.10
0.942	15.04	0.882	34.95

<sup>1)</sup> Lunge. Taschenbuch, 3 Aufl. стр. 266.

Упругость водяного пара по Regnault'у.

° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.
-2.0	3.955	+2.0	5.302	+6.0	6.998
1.9	3.985	2.1	5.340	6.1	7.047
1.8	4.016	2.2	5.378	6.2	7.095
1.7	4.047	2.3	5.416	6.3	7.144
1.6	4.078	2.4	5.454	6.4	7.193
1.5	4.109	2.5	5.491	6.5	7.242
1.4	4.140	2.6	5.530	6.6	7.292
1.3	4.171	2.7	5.569	6.7	7.342
1.2	4.203	2.8	5.608	6.8	7.392
1.1	4.235	2.9	5.647	6.9	7.442
1.0	4.267	3.0	5.687	7.0	7.492
0.9	4.299	3.1	5.727	7.1	7.544
0.8	4.331	3.2	5.767	7.2	7.595
0.7	4.364	3.3	5.807	7.3	7.647
0.6	4.397	3.4	5.848	7.4	7.699
0.5	4.430	3.5	5.889	7.5	7.751
0.4	4.463	3.6	5.930	7.6	7.804
0.3	4.497	3.7	5.972	7.7	7.857
0.2	4.531	3.8	6.014	7.8	7.910
0.1	4.565	3.9	6.055	7.9	7.964
0.0	4.600	4.0	6.097	8.0	8.017
+0.1	4.633	4.1	6.140	8.1	8.072
0.2	4.667	4.2	6.183	8.2	8.126
0.3	4.700	4.3	6.226	8.3	8.181
0.4	4.733	4.4	6.270	8.4	8.236
0.5	4.767	4.5	6.313	8.5	8.291
0.6	4.801	4.6	6.357	8.6	8.347
0.7	4.836	4.7	6.401	8.7	8.404
0.8	4.871	4.8	6.445	8.8	8.461
0.9	4.905	4.9	6.490	8.9	8.517
1.0	4.940	5.0	6.534	9.0	8.574
1.1	4.975	5.1	6.580	9.1	8.632
1.2	5.011	5.2	6.625	9.2	8.690
1.3	5.047	5.3	6.671	9.3	8.748
1.4	5.082	5.4	6.717	9.4	8.807
1.5	5.118	5.5	6.763	9.5	8.865
1.6	5.155	5.6	6.810	9.6	8.925
1.7	5.191	5.7	6.857	9.7	8.985
1.8	5.228	5.8	6.904	9.8	9.045
1.9	5.265	5.9	6.951	9.9	9.105

° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.
+10.0	9.165	+14.0	11.908	+18.0	15.357
10.1	9.227	14.1	11.986	18.1	15.454
10.2	9.288	14.2	12.064	18.2	15.562
10.3	9.350	14.3	12.142	18.3	15.650
10.4	9.412	14.4	12.220	18.4	15.747
10.5	9.474	14.5	12.298	18.5	15.845
10.6	9.537	14.6	12.378	18.6	15.945
10.7	9.601	14.7	12.458	18.7	16.045
10.8	9.665	14.8	12.538	18.8	16.145
10.9	9.728	14.9	12.619	18.9	16.246
11.0	9.692	15.0	12.699	19.0	16.346
11.1	9.857	15.1	12.781	19.1	16.449
11.2	9.923	15.2	12.864	19.2	16.552
11.3	9.989	15.3	12.947	19.3	16.655
11.4	10.054	15.4	13.029	19.4	16.758
11.5	10.120	15.5	13.112	19.5	16.861
11.6	10.187	15.6	13.197	19.6	16.967
11.7	10.255	15.7	13.281	19.7	17.073
11.8	10.322	15.8	13.366	19.8	17.179
11.9	10.389	15.9	13.451	19.9	17.285
12.0	10.457	16.0	13.536	20.0	17.391
12.1	10.526	16.1	13.623	20.1	17.500
12.2	10.596	16.2	13.710	20.2	17.608
12.3	10.665	16.3	13.797	20.3	17.717
12.4	10.734	16.4	13.885	20.4	17.826
12.5	10.804	16.5	13.972	20.5	17.935
12.6	10.875	16.6	14.062	20.6	17.047
12.7	10.947	16.7	14.151	20.7	18.159
12.8	10.019	16.8	14.241	20.8	18.271
12.9	10.090	16.9	14.331	20.9	18.383
13.0	11.162	17.0	14.421	21.0	18.495
13.1	11.235	17.1	14.513	21.1	18.610
13.2	11.309	17.2	14.605	21.2	18.724
13.3	11.383	17.3	14.697	21.3	18.839
13.4	11.456	17.4	14.790	21.4	18.954
13.5	11.530	17.5	14.882	21.5	19.069
13.6	11.605	17.6	14.977	21.6	19.187
13.7	11.681	17.7	15.072	21.7	19.305
13.8	11.757	17.8	15.167	21.8	19.423
13.6	11.832	17.9	15.262	21.9	19.541

° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.	° C	Упругость мм.
+22·0	19·659	+26·0	24·988	+30·0	31·548
22·1	19·780	26·1	25·138	30·1	31·729
22·2	19·901	26·2	25·288	30·2	31·911
22·3	20·022	26·3	25·438	30·3	32·094
22·4	20·143	26·4	25·588	30·4	32·278
22·5	20·265	26·5	25·738	30·5	32·463
22·6	20·389	26·6	25·891	30·6	32·650
22·7	20·514	26·7	26·045	30·7	32·837
22·8	20·639	26·8	26·198	30·8	33·026
22·9	20·763	26·9	26·351	30·9	33·215
23·0	20·888	27·0	26·505	31·0	33·405
23·1	21·016	27·1	26·663	31·1	33·596
23·2	21·144	27·2	26·820	31·2	33·787
23·3	21·272	27·3	26·978	31·3	33·980
23·4	21·400	27·4	27·136	31·4	34·174
23·5	21·528	27·5	27·294	31·5	34·368
23·6	21·659	27·6	27·455	31·6	34·564
23·7	21·790	27·7	27·617	31·7	34·761
23·8	21·921	27·8	27·778	31·8	34·959
23·9	22·053	27·9	27·939	31·9	35·159
24·0	22·184	28·0	28·101	32·0	35·359
24·1	22·319	28·1	28·267	32·1	35·559
24·2	22·453	28·2	28·433	32·2	35·760
24·3	22·588	28·3	28·599	32·3	35·962
24·4	22·723	28·4	28·765	32·4	36·165
24·5	22·858	28·5	28·931	32·5	36·370
24·6	22·996	28·6	29·101	32·6	36·576
24·7	23·135	28·7	29·271	32·7	36·783
24·8	23·273	28·8	29·441	32·8	36·991
24·9	23·411	28·9	29·612	32·9	37·200
25·0	23·550	29·0	29·782	33·0	37·410
25·1	23·692	29·1	29·956	33·1	37·621
25·2	23·834	29·2	30·131	33·2	37·832
25·3	23·976	29·3	30·305	33·3	38·045
25·4	24·119	29·4	30·479	33·4	38·258
25·5	24·261	29·5	30·654	33·5	38·473
25·6	24·406	29·6	30·833	33·6	38·689
25·7	24·552	29·7	31·011	33·7	38·906
25·8	24·697	29·8	31·190	33·8	39·124
25·9	24·842	29·9	31·369	33·9	39·344



°C	Упругость мм.	°C	Упругость мм.	°C	Упругость мм.
+34.0	39.565	+34.4	40.455	+34.8	41.364
34.1	39.786	34.5	40.680	34.9	41.595
34.2	40.007	34.6	40.807	35.0	41.827
34.3	40.230	34.7	41.135		

**Теплота горѣнія 1 литра газа, измѣреннаго при 0° и 760 мм.  
ртутнаго столба.**

Газъ	по отношенію къ	
	газообраз. водѣ кал.	жидкой водѣ кал.
Окись углерода . . . . .	3043	3043
Водородъ . . . . .	2582	3491
Метанъ . . . . .	8524	9066
Этиленъ . . . . .	13960	14180
Пропиленъ . . . . .	20615	23930
Пары бензола . . . . .	33815	35266
Ацетиленъ . . . . .	13939	14355
Генераторный газъ . . . . .	около 1000	—
Водяной газъ . . . . .	около 3386	около 3700
Даусоновъ газъ . . . . .	около 1400	—
Свѣгильный газъ . . . . .	около 5400	—

# Таблица для вычисления анализовъ.

## Руководство къ пользованію таблицей.

Предположимъ, что необходимо опредѣлить процентное содержаніе мышьяковой руды. Для этого выдѣляютъ изъ *a* гр. послѣдней мышьякъ въ видѣ  $Mg_2As_2O_7$  и взвѣшиваютъ; найденное количество пусть будетъ *p* гр. Вычисленіе мышьяка производится слѣдующимъ образомъ:

$$Mg_2As_2O_7 : As_2 = p : s$$

$$s = \frac{As_2}{Mg_2As_2O_7} \times p$$

и въ процентахъ:

$$a : \frac{As_2}{Mg_2As_2O_7} \times p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot As_2}{Mg_2As_2O_7} \times \frac{p}{a}$$

Вычисленіе *x* производится лучше всего логариемическимъ путемъ. Отыскиваютъ логариемъ множителя  $\frac{As_2}{Mg_2As_2O_7}$  перемноженнаго на 100, прибавляютъ къ нему логариемъ *p*, вычитаютъ изъ суммы логариемъ *a*, отыскиваютъ Numerus найденнаго числа и получаютъ желаемый результатъ въ процентахъ.

*Примѣръ:* 0.5 гр. мышьяковаго колчедана дали 0.4761 гр.  $Mg_2As_2O_7$ . Сколько процентовъ мышьяка содержитъ руда?

Отыскиваютъ подъ рубрикой „ищутъ“ *As* и подъ рубрикой „найденно“ соединеніе, въ видѣ котораго мышьякъ былъ опредѣленъ, т. е. въ этомъ случаѣ  $Mg_2As_2O_7$ , отыскиваютъ подъ рубрикой „Log.“ логариемъ множителя, перемноженнаго на 100, и тогда имѣютъ:

$$\begin{array}{r} \text{Log. множителя} \times 100 = 1.6837 \\ + \text{Log. } 0.4761 \text{ (p)} = 0.6777 - 1 \\ \hline \phantom{+} \phantom{\text{Log.}} \phantom{0.4761} \phantom{\text{(p)}} = 1.3614 \\ - \text{Log. } 0.5 \phantom{\text{ (a)}} = 0.6990 - 1 \\ \hline \phantom{-} \phantom{\text{Log.}} \phantom{0.5} \phantom{\text{(a)}} = 1.6624 \end{array}$$

$$\text{Numerus} = 45,96\% \text{ мышьяка.}$$

Для большинства аналитическихъ вычисленій достаточны прилагаемые четырехзначные логариемы; для большей точности необходимо употреблять пяти-или семизначные логариемы.

Ищутъ	Найдено	Мно- жп- тель	log.	Ищутъ	Найдено	Мно- жп- тель	log.
Ag	Ag Cl	0·75275	1·87665	Ca	Ca O Ca C O <sub>2</sub> Ca S O <sub>4</sub>	0·71428 0·40000 0·29398	1·85387 1·60206 1·46833
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlPO <sub>4</sub>	0·53033 0·22195	1·72455 1·34625	CaO	Ca C O <sub>2</sub> Ca S O <sub>4</sub>	0·56000 0·41158	1·74819 1·61446
As	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·60931 0·48340 0·48275	1·78484 1·68431 1·68372	Cd	Cd O Cd S O <sub>4</sub>	0·87539 0·53919	1·94220 1·73174
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·80429 0·63809 0·63723	1·90541 1·80488 1·80430	CdO	Cd Cd S O <sub>4</sub>	1·14235 0·61594	2·05780 1·78954
As O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·99927 0·79278 0·79171	1·99968 1·89915 1·89856	Cl ClH	Ag Cl Ag Cl	0·24724 0·25429	1·39313 1·40533
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·93427 0·74122 0·74022	1·97047 1·86995 1·86936	ClO <sub>2</sub>	Ag Cl K Cl Na Cl	0·58202 1·11863 1·42649	1·76494 2·04869 2·15427
As O <sub>4</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1·12925 0·89590 0·89469	2·05279 1·95226 1·95167	ClO <sub>2</sub> K	Ag Cl K Cl	0·85507 1·64343	1·93200 2·21575
B B O <sub>2</sub> B O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·31428 1·22857 1·68571 1·11428	1·49732 2·08940 2·22678 2·04700	ClO <sub>2</sub> Na	Ag Cl Na Cl	0·74278 1·82051	1·87086 2·26019
Ba	Ba S O <sub>4</sub> Ba Cr O <sub>4</sub>	0·58853 0·54201	1·76977 1·73401	ClO <sub>4</sub>	Ag Cl K Cl Na Cl	0·69361 1·33311 1·70000	1·84111 2·12486 2·23045
Ba O	Ba S O <sub>4</sub> Ba Cr O <sub>4</sub>	0·65707 0·60513	1·81761 1·78185	ClO <sub>4</sub> K	Ag Cl K Cl	0·96666 1·85791	1·98527 2·26902
Bi Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bi	0·89677 1·11511	1·95268 2·04732	ClO <sub>4</sub> Na	Ag Cl Na Cl	0·85437 2·09402	1·93165 2·32098
Br	Ag Br Ag Cl	0·42557 0·55768	1·62897 1·74638	Co CoO	Co S O <sub>4</sub> Co Co S O <sub>4</sub>	0·38049 1·27118 0·48368	1·58035 2·10421 1·68466
C C O <sub>2</sub>	C O <sub>2</sub> C O <sub>2</sub>	0·27273 1·36364	1·43·73 2·13470	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pb Cr O <sub>4</sub> Ba Cr O <sub>4</sub>	0·68462 0·16130 0·20552	1·83545 1·20763 1·31285
CN CNS CNSH	Ag CN Ag Ba S O <sub>4</sub> Ba S O <sub>4</sub>	0·19437 0·24127 0·24886 0·25319	1·28863 1·38250 1·39596 1·40345	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb Cr O <sub>4</sub> Ba Cr O <sub>4</sub>	0·23560 0·30020	1·37217 1·47741
				Cr O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pb Cr O <sub>4</sub> Ba Cr O <sub>4</sub>	1·31537 0·30990 0·39487	2·11905 1·49123 1·59645

Ищутъ	Найдено	Мно- жи- тель	log.
Cu	CuO	0·79900	1·90254
	Cu <sub>2</sub> S	0·79869	1·90238
	Cu <sub>2</sub> (CNS) <sub>2</sub>	0·52260	1·71817
CuO	Cu <sub>2</sub> S	0·99962	1·99984
	Cu <sub>2</sub> (CNS) <sub>2</sub>	0·65407	1·81562
	Cu	1·25157	2·09745
F	CaF <sub>2</sub>	0·48718	1·68769
	CaSO <sub>4</sub>	0·27929	1·44605
	CaF <sub>2</sub>	0·60855	1·78430
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·70000	1·84510
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·90000	1·95424
H	H <sub>2</sub> O	0·11186	1·04867
Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0·84963	1·92923
	HgS	0·86202	1·93552
J	AgJ	0·54029	1·73263
	PdJ <sub>2</sub>	0·70531	1·84838
	AgCl	0·88471	1·94680
K	KCl	0·52480	1·71999
	K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0·44907	1·65231
	KCl O <sub>4</sub>	0·28247	1·45097
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·16038	1·20515
	Pt	0·39959	1·60162
KCl	K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0·85570	1·93232
	KCl O <sub>4</sub>	0·53824	1·73098
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·30561	1·48517
	Pt	0·76142	1·88162
K <sub>2</sub> O	KCl	0·63204	1·80074
	K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0·54083	1·73306
	KCl O <sub>4</sub>	0·34019	1·53172
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·19316	1·28589
	Pt	0·48125	1·68237
Li	Li <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0·12768	1·10612
	LiCl	0·16549	1·21877
Li <sub>2</sub> O	LiCl	0·35381	1·54877
	Li <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0·27297	1·43612
Mg	MgO	0·60357	1·78073
	MgS O <sub>4</sub>	0·20229	1·30597
	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·21875	1·33995

Ищутъ	Найдено	Мно- жи- тель	log.
MgO	MgS O <sub>4</sub>	0·33516	1·52525
	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0·36243	1·55922
Mn	MnS O <sub>4</sub>	0·36409	1·56121
	MnS	0·63175	1·80054
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·72052	1·85765
MnO	MnS O <sub>4</sub>	0·47001	1·67211
	MnS	0·81553	1·91144
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0·93013	1·96854
Mo	MoO <sub>3</sub>	0·66667	1·82391
N	NH <sub>3</sub>	0·82298	1·91539
	NH <sub>4</sub> Cl	0·26233	1·41835
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·06296	0·79908
	Pt	0·14304	1·15546
NH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	0·31876	1·50346
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·07650	0·88369
	Pt	0·17381	1·24007
NH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	1·05320	2·02498
	NH <sub>4</sub> Cl	0·33763	1·52844
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·08103	0·90867
	Pt	0·18410	1·26505
NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	3·13716	2·49654
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·24001	1·38023
	Pt	0·54527	1·73661
NO <sub>2</sub>	NO	2·06525	2·31497
	NH <sub>3</sub>	3·63658	2·56069
	NH <sub>4</sub> Cl	1·15919	2·06415
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·27821	1·44438
	Pt	0·63206	1·80076
NO <sub>2</sub> H	NO	2·09880	2·32197
	NH <sub>3</sub>	3·69578	2·56770
	NH <sub>4</sub> Cl	1·17806	2·07117
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·28273	1·45140
	Pt	0·64236	1·80778
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO	1·79893	2·25501
	NH <sub>3</sub>	3·16764	2·50074
	NH <sub>4</sub> Cl	1·00972	2·00420
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0·24234	1·38443
	Pt	0·55057	1·74081

Ищутъ	Найдено	Мно- жит- тель	log.	Ищутъ	Найдено	Мно- жит- тель	log.
NO <sub>2</sub>	NO	1·53262	2·18543	Si	SiO <sub>2</sub>	0·47020	1·67228
				SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	1·26490	2·10206
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO	1·26631	2·10254	Sn	SnO <sub>2</sub>	0·78737	1·89618
Na	NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0·39402	1·59552	SnO <sub>2</sub>	Sn	1·27004	2·10382
		0·32428	1·51092	Sr	SrCO <sub>3</sub> SrSO <sub>4</sub> SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0·59349 0·47697 0·41383	1·77341 1·67849 1·61632
Na <sub>2</sub> O	NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0·53078 0·43683	1·72491 1·64031	Th	ThO <sub>2</sub>	0·87879	1·94388
Ni	NiO Ni	0·78581	1·89532	Ti	TiO <sub>2</sub>	0·60050	1·77851
		1·27257	2·10468	U	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> UO <sub>2</sub>	0·84879 0·88213	1·92880 1·94553
P	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 24MoO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 12MoO <sub>3</sub>	0·27837	1·44463	V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0·56140	1·74927
		0·01723	0·23628	W	WO <sub>3</sub> W	0·79310 1·26087	1·89933 2·10067
		0·01639	0·21448	Zn	ZnO ZnS	0·80344 0·67104	1·90495 1·82675
PO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 24MoO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 12MoO <sub>3</sub>	0·85309	1·93099	ZnO	ZnS Zn	0·83521 1·24461	1·92180 2·09505
		0·05281	0·72263	Zr	ZrO <sub>2</sub>	0·73899	1·86864
		0·05022	0·70084				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 24MoO <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 12MoO <sub>3</sub>	0·63758	1·80453				
		0·03946	0·59616				
		0·03753	0·57438				
S SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub>	0·13732	1·13773				
		0·27439	1·43837				
		0·34293	1·53520				
		0·41146	1·61433				
		0·42009	1·62336				

## ЛОГАРИВЫ.

Пропорциональн. части.

Нат. чл- сло											Пропорциональн. части.								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	13
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6929	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

# ЛОГАРИМЫ.

Пропорциональн. части.

Нат. ци- сло											Пропорциональн. части.								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	6634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	6	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8427	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8732	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	4	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	4	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

## АНТИЛОГАРИӨМЫ.

Пропорциональн. части.

Логарифмы											Пропорциональн. части.								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·01	1023	1026	1028	1030	1933	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1309	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2276	2280	2286	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	1	1	1	2	2	2	3
·49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	1	1	1	2	2	2	3
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9



## АНТИЛОГАРИВЫ.

Пропорциональн. частн.

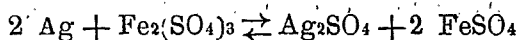
Логарифм										Пропорциональн. частн.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
·51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
·52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
·53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
·54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
·55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
·56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
·57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
·58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
·59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
·60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
·61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
·67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
·68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
·69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
·70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
·71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
·72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
·73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
·74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
·75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	6711	1	3	4	5	7	8	9	10	12
·76	5754	5768	5881	5794	5808	5821	5834	5848	5851	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
·77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
·78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
·79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
·80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
·81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
·82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
·83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
·84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
·85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
·86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7479	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
·87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
·88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
·89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
·90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
·91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
·92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
·93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
·94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
·95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
·96	9120	9141	9162	9183	9204	9225	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
·97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
·98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
·99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9944	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

## ПРИЛОЖЕНИЕ.

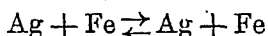
### I. Установка титра перманганата по металлическому серебру.

К. Hopfgartner (Sitzungsber. d. kaiserl. Ak. d. Wissenschaften in Wien. Bd. CXIV. Abt. II b. Februar 1905) предложил интересный в теоретическом отношении и очень удобный методъ установки титра перманганата.

Методъ этотъ основанъ на реакци:



... или ...

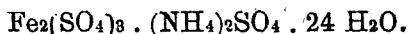


Константа этого обратимаго процесса:  $k = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_3}$ , гдѣ  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  концентрации серебрянныхъ, закисно-железныхъ и окисно-железныхъ ионовъ.

Если мы приведемъ въ соприкосновение серебро съ сѣрно-кислой солью окиснаго желѣза, то серебро будетъ растворяться т. е. переходить въ состояніе ионовъ; въ то же самое время будутъ образовываться іоны закиснаго желѣза и исчезать іоны окиснаго желѣза. Число образовавшихся закисножелезныхъ ионовъ равно числу серебрянныхъ ионовъ, какъ это ясно изъ приведенныхъ уравненій.

Если мы возьмемъ сравнительно немного серебра и много сѣрнокислой соли окиснаго желѣза, то все серебро перейдетъ въ состояніе ионовъ, прежде чѣмъ въ растворѣ будетъ достигнута концентрація ионовъ серебра, отвѣчающая состоянію равновѣсія.

Вмѣсто  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  авторъ употребляетъ желѣзные квасцы:



Тогда константа  $K$  при обыкновенной температурѣ  $= 0.004$  (Когда реакція протекаетъ въ нормальн. раств.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ$ , то  $K = 0.00326$  см. Л.; Писаржевскій Ж. Р. Ф. Х. Общ. **35**: 1204 стр. 1903 г.). Зная величину  $K$ , можно вычислить, какое нужно взять количество квасцовъ при данномъ количествѣ серебра, чтобы все серебро перешло въ растворъ.

Вычисленіе производится слѣдующимъ образомъ: Положимъ, я хочу растворить 2 гр.  $\text{Ag}$  въ литрѣ желѣзныхъ квасцовъ. По

вышеприведенному уравненію на каждый грамматомъ растворившагося серебра обращается грамміонъ серебра и грамміонъ Fe, т. е.  $C_1 = C_2$  (смотри выше):

Поэтому можно написать:

$$K = \frac{C_1^2}{C_3} \text{ или } \frac{C_2^2}{C_3} = 0.004.$$

Два грамма серебра составляютъ  $\frac{2}{107.93}$  грамматома Ag, если атомный вѣсъ послѣдняго принимать равнымъ 107.93.

Слѣдовательно, концентрація грамміона Ag въ образовавшемся растворѣ будетъ равна  $\frac{2}{107.93}$  или 0.0185. Такова же будетъ концентрація и іона закиснаго желѣза.

Значить:

$$\frac{0.0185^2}{C_3} = 0.004,$$

оттуда концентрація іона окиснаго желѣза должна быть равна:

$$C_3 = \frac{0.0185^2}{0.004} = 0.086.$$

Слѣдовательно, въ состояніи равновѣсія концентрація іоновъ окиснаго желѣза равна 0.086. Вначалѣ, въ моментъ присыпанія серебра, она была больше; больше какъ разъ на концентрацію образовавшихся іоновъ закиснаго желѣза (или серебра), т. е. она была равна  $0.086 + 0.0185 = 0.105$ .

Такова же была концентрація квасцовъ т. е. 0.105 отъ Fe  $(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ; въ граммахъ это будетъ:  $482 \times 0.105$  или 50.6 гр. Значить, для растворенія 2 грам. серебра нужно взять не меньше 50.6 гр. квасцовъ. Для одного грамма Ag вычисляется такимъ же способомъ не меньше 10.1 гр. квасцовъ въ литрѣ.

На практикѣ приходится брать больше, иначе реакція будетъ протекать слишкомъ медленно. Опытъ показалъ, что на 1 гр. серебра нужно брать отъ 25—50 гр. квасцовъ.

Для установки титра перманганата отвѣшенное количество серебра растворяютъ въ растворѣ квасцовъ и титруютъ образовавшийся FeSO<sub>4</sub> перманганатомъ. Зная количество серебра, легко можно вычислить количество образовавшихся іоновъ закиснаго желѣза и установить титръ перманганата.

Методъ этотъ разработанъ недавно преподавателемъ количественнаго анализа К. П. Инст. Н. А. Тананаевымъ совместно со студентомъ Добровольскимъ.

Методъ сравненъ ими съ другими методами установки титра перманганата. Сравненіе это привело ихъ къ заключенію, что методъ установки по серебру удобнѣе другихъ. Въ то же время онъ является очень точнымъ.

Поэтому я и помѣщаю его здѣсь и думаю, что скоро онъ войдетъ въ лабораторную практику.

*Описание метода.*

При установкѣ титра перманганата по этому методу необходимо соблюдать слѣдующія условия:

1) Желѣзноаммонійные квасцы, служащіе для растворенія серебра,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , служащ. для подкисленія квасцовъ и  $\text{KMnO}_4$ , не должны содержать хлористыхъ соединений.

2) Серебро, применяемое для установки титра, должно безъ остатка растворяться въ  $\text{HNO}_3$  и въ подкисленныхъ сѣрною кислотою квасцахъ.

3) Должно соблюдать определенное соотношеніе между количествомъ квасцовъ и навѣской  $\text{Ag}$ .

Хорошіе результаты получаются, если на 0.1 гр.  $\text{Ag}$  взять отъ 2.5—5.0 гр. квасцовъ (см. выше). Меньше 2.5 гр. нельзя брать на основаніи приведеннаго выше; больше 5.0 неудобно, ибо растворъ получается сильно окрашеннымъ, что затрудняетъ титрованіе.

4) Такъ какъ при раствореніи  $\text{Ag}$  въ квасцахъ образуется закисное желѣзо, окисляющееся кислородомъ воздуха, то необходимо во все время операціи растворенія пропускать въ растворъ квасцовъ двуокись углерода, не содержащую соляной кислоты и сѣрводорода.

Удовлетворяющая этимъ условіямъ  $\text{CO}_2$  получается послѣ пропусканія ея черезъ растворы перманганата и уксуснокислаго свинца.

Для установки титра перманганата можно пользоваться или серебряной пластинкой, или порошкообразнымъ серебромъ. Пластинка должна быть тонкой, иначе она будетъ медленно растворяться.

Порошкообразное серебро можно получить или электролитически<sup>1)</sup>, или, что проще, путемъ осажденія желѣзнымъ купоросомъ раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Въ послѣднемъ случаѣ къ 10% раствору  $\text{AgNO}_3$  прибавляютъ понемногу и при помѣшываніи стеклян. палочкой насыщенный и подкисленный растворъ  $\text{FeSO}_4$  или соли Мора. Полученный осадокъ серебра промываютъ дистиллированной, не содержащей хлористыхъ соединений, водой, и сушатъ или въ эксикаторѣ, или въ воздушной банѣ при  $50^\circ$  до постояннаго вѣса.

*Производство метода установки по серебру.*

Въ коническую колбу, емкостью въ 250—300 к. с. наливаютъ около 100 к. с. разб. сѣрной кислоты (4 части воды на 1 часть конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и всыпаютъ туда же тонкоизмельченный порошокъ желѣзныхъ квасцовъ (на 0.1 гр.  $\text{Ag}$  отъ 2.5—5.0 гр. квасцовъ). Измельченіе необходимо, такъ какъ при этомъ условіи квасцы растворяются весьма быстро и притомъ на холоду. Послѣ растворенія квасцовъ въ растворъ пропускаютъ  $\text{CO}_2$  до насыщенія (зажженная спичка гаснетъ при погруженіи въ колбу). Не прекращая тока  $\text{CO}_2$ , въ колбу помѣщаютъ  $\text{Ag}$  въ количествѣ около 0.2500 гр.

Условія растворенія нѣсколько различны въ зависимости отъ того, возьмемъ ли мы серебро въ видѣ пластинки или въ видѣ

<sup>1)</sup> Гананаевъ. Ж. Р. Х. Общ. 1908 годъ.

порошка. Въ первомъ случаѣ растворъ доводится предварительно до кипѣнія; въ кипящемъ растворѣ пластинка растворяется въ среднемъ въ теченіе 30 минутъ. Во второмъ случаѣ раствореніе въ кипящемъ растворѣ недопустимо, такъ какъ при этомъ порошокъ быстро сбивается въ комки, и раствореніе сильно замедляется (иногда требуется нѣсколько часовъ). Поэтому, во второмъ случаѣ, раствореніе ведутъ сначала на холоду.

Порошокъ Ag сыпаютъ съ часового стекла въ колбу и смываютъ стекло водой (насыщенной  $\text{CO}_2$ ). При взбалтываніи на холоду почти все серебро растворяется въ теченіе 3—5 минутъ. Растворъ остается мутнымъ, и на днѣ остаются лишь нѣсколько крупинокъ. Растворъ нагреваютъ. При нагреваніи онъ быстро просвѣтляется, и затѣмъ при начинающемся кипѣніи растворяются и оставшіяся крупинки. Вся операція растворенія требуетъ отъ 15—25 мин.

Такъ какъ крупинки замедляютъ раствореніе, цѣлесообразно передъ взвѣшиваніемъ растереть порошокъ серебра платиновымъ шпательемъ въ тонкую пыль.

Послѣ растворенія серебра усиливаютъ токъ  $\text{CO}_2$ , колбу охлаждаютъ холодной водой (охлажденіе способствуетъ обезцвѣчиванію раствора) и титруютъ перманганатомъ.

Если установку путемъ отдѣльныхъ навѣсокъ считаютъ мѣшкотной, то можно сразу взять большую навѣску, растворить въ измѣрительной колбѣ той или другой емкости, брать оттуда пипеткой опредѣленный объемъ раствора и титровать перманганатомъ.

Для приготовленія, напр.,  $\frac{1}{20}$  N раствора берутъ 1.3488 гр.

серебра, сыпаютъ черезъ воронку съ короткимъ кончикомъ въ колбу, емкостью въ 250 к. с., въ которой предварительно растворено въ 150 к. с.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) отъ 25—40 гр. квасцовъ. Раствореніе ведутъ, какъ выше описано. По охлажденіи колбу доливаютъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) до черты, берутъ пипеткой по 25—50 к. с. и титруютъ.

Всѣ операціи производятъ, конечно, въ присутствіи  $\text{CO}_2$ . Растворъ  $\frac{1}{20}$  N остается безъ измѣненія въ теченіе многихъ дней.

Можно приготовить и  $\frac{1}{10}$  N растворъ; тогда нужно брать вдвое больше серебра и квасцовъ.

Какъ  $\frac{1}{10}$  N, такъ и  $\frac{1}{20}$  N растворы довольно сильно окрашены. Поэтому передъ титрованіемъ ихъ необходимо разбавить дистиллир. водой. Въ случаѣ  $\frac{1}{10}$  N раств. въ коническую колбу наливаютъ сначала 4 объема воды, насыщаютъ  $\text{CO}_2$  и приливаютъ пипеткой одинъ объемъ раствора. Въ случаѣ  $\frac{1}{20}$  N раств. берутъ два объема воды.

Титръ хамелеона выражаютъ черезъ желѣзо или черезъ кислородъ, принимая, что 107.9 гр. серебра соотвѣтствуютъ 55.9 гр. желѣза и 8 гр. кислорода. Слѣд., чтобы перейти къ желѣзу, нужно навѣску серебра помножить на 0.51808, а для кислорода на 0.074143.

*Примѣръ.* Положимъ, мы растворили въ квасцахъ 0.25 гр. Ag. Для окисленія образовавшагося іона закиснаго желѣза израсходовано 23.4 к. с. перманганата. Помноживъ 0.25 на 0.51808, мы получимъ количество желѣза, которому соотвѣтствуютъ 23.4 к. с.

перманганата. Отсюда 1 к. с. послѣдняго соотвѣтствуетъ  $\frac{0.25 \times 0.51808}{23.4}$   
 $= 0.005535$  гр. желѣза. Подобное же вычисленіе для кислорода  
 даетъ: 1 к. с. перманганата соотвѣтствуетъ  $\frac{0.25 \times 0.074143}{23.4} =$   
 $= 0.00079212$  гр. кислорода.

Если титръ устанавливается не путемъ отдѣльныхъ навѣсокъ, а по второму изъ вышеуказанныхъ способовъ, то вычисленіе производится слѣд. образомъ.

Положимъ, у насъ есть 250 к. с.  $\frac{1}{20}$  N раствора серебра. Это значить, что въ 250 к. с. содержится 1.3488 гр. серебра.

Положимъ, что на 50 к. с. нашего раствора идетъ 24.9 к. с. перманганата. Отсюда 1 к. с. перманганата соотвѣтствуетъ

$$\frac{1.3488 \times 50}{250 \times 24.9} = 0.0108337 \text{ гр. серебра.}$$

Помноживъ на 0.51808, получимъ титръ перманганата по желѣзу, а умноживъ на 0.074143, получимъ титръ по кислороду.

Въ заключеніе привожу нѣсколько цифръ изъ работы Н. Танаева и Добровольскаго для того, чтобы дать возможность судить о сравнительной точности приведеннаго метода.

#### Сравнительная таблица методовъ установки титра перманганата.

Титръ въ гр. кислорода въ 1 к. с.	$\frac{1}{10}$ N	$\frac{1}{20}$ N
1) По щавелевой кислотѣ	0.0007968	0.0004157
2) По тетроксалату калия	0.0007967	0.0004153
3) По іоду	0.0007967	0.0004152
4) По электролитическому желѣзу (безъ черныхъ точекъ на катодахъ т. е. безъ углерода)	0.0007972	0.0004172
5) По электр. желѣзу (черныя точки на катодахъ)	0.0008035	—
6) По серебру (пластинка)	0.0007971	0.0004155
7) По серебру, осажденному желѣзн. купоросомъ	0.0007979	0.0004157
8) По электролитич. серебру	0.0007990	0.0004152

Въ таблицѣ приведены среднія изъ многочисленныхъ опытовъ. Среднія очень мало разнятся отъ цифръ отдѣльныхъ опытовъ. Наибольшая разница наблюдается при желѣзѣ. Изъ всѣхъ приведенныхъ методовъ методъ установки по желѣзу оказывается, какъ справедливо замѣчаютъ авторы, наименѣ удобнымъ. Наиболе точными являются методы установки по іоду и по серебру. Въ виду чрезвычайной простоты и практическаго удобства послѣдняго метода, его слѣдуетъ предпочесть всѣмъ остальнымъ изъ вышеупомянутыхъ.

Въ лабораторіи легко имѣть запасъ чистаго осажденнаго серебра. Можно имѣть и необходимый растворъ квасцовъ.

При этихъ условіяхъ установка титра отнимаетъ очень мало времени.

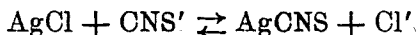
Желательно, впрочемъ, чтобы каждый практикантъ самъ готовилъ для своихъ опытовъ эти исходные материалы.

И при такихъ условіяхъ установка титра не займетъ много времени; въ то же время это будетъ полезно какъ препаративная работа и какъ ознакомленіе студента съ практическимъ примѣненіемъ закона дѣйствующихъ массъ.

## II. Къ вопросу объ опредѣленіи хлора по Volhard'у.

Методъ опредѣленія хлора по Volhard'у состоитъ, какъ извѣстно, въ томъ, что хлоръ осаждаютъ избыткомъ азотнокислаго серебра въ присутствіи азотной кислоты и обратно оттитровываютъ избытокъ серебра, не удаляя предварительно осадка хлористаго серебра. Индикаторомъ служитъ соль окиси желѣза.

Какъ извѣстно, хлористое серебро вступаетъ въ обмѣнное разложеніе съ роданіонами по уравненію:



Растворимость хлористаго серебра при 20° равна  $1.06 \cdot 10^{-5}$ , растворимость роданистаго серебра при той же температурѣ равна  $8.27 \cdot 10^{-7}$  молекулъ въ литрѣ. Отсюда вычисляется величина константы равновѣсія:

$$K = \frac{\text{Cl}'}{\text{CNS}'} = \left[ \frac{1.06 \cdot 10^{-5}}{8.27 \cdot 10^{-7}} \right]^2 = 164$$

Другими словами, реакція протекаетъ практически до конца слѣва направо.

Если это происходитъ очень быстро, то титрованіе по Фольгарду, безъ удаленія осадка AgCl, невозможно.

Если же реакція протекаетъ сравнительно медленно, то уловить конечный пунктъ титрованія сравнительно легко.

Существуетъ рядъ работъ, посвященныхъ этому вопросу. Между прочимъ, Kubel и Tiemann указали, что при малыхъ количествахъ хлора ошибка достигаетъ 5%.

Несмотря на это, въ новѣйшихъ даже руководствахъ по количественному анализу, какъ напр. у Treadwell'я, рекомендуется опредѣлять хлоръ по Фольгарду, не удаляя предварительно хло-

ристаго серебра (см. Treadwell въ переводѣ Комаровскаго подъ моею редакціей перв. русское изданіе стр. 466).

Недавно появилась посвященная трактуемому вопросу работа V. Rothmund'a и A. Burgstaller'a <sup>1)</sup>.

Авторы задались цѣлью выработать подходящія условія для опредѣленія хлора по Фольгарду.

Для того, чтобы замедлить процессъ взаимодействія между  $\text{AgCl}$  и  $\text{CNS}'$ , нужно понизить растворимость  $\text{AgCl}$  и скорость его растворенія. Первое условіе достигается путемъ увеличенія зеренъ осадка  $\text{AgCl}$ , второе — путемъ уменьшенія поверхности.

Лучше всего для достиженія этихъ условій, какъ показали опыты авторовъ, взбалтывать растворъ (съ осадкомъ  $\text{AgCl}$ ) съ какой-нибудь, несмѣшивающейся съ водою, жидкостью, напр., съ эфиромъ, хлороформомъ,  $\text{CS}_2$ , лигроиномъ и т. д.

На практикѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Къ подкисленному азотной кислотой раствору хлорида прибавляютъ избытокъ (приблизительно вдвое больше теоретическаго) титрованнаго раствора азотнокислаго серебра.

Затѣмъ приливаютъ достаточное для образованія двухъ слоевъ количество чистаго эфира и взбалтываютъ на холоду до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ совершенно прозрачнымъ.

Затѣмъ, прибавивъ растворъ желѣзныхъ квасцовъ, титруютъ растворомъ роданида.

При этомъ надо соблюдать еще слѣдующія условія. На 100 к. с. титруемой жидкости слѣдуетъ прибавлять не болѣе 5 к. с. насыщеннаго на холоду раствора желѣзныхъ квасцовъ (не содержащихъ хлора). Въ противномъ случаѣ по прибавленіи азотной кислоты получается зеленоватый отгѣнокъ раствора, не исчезающій отъ дальнѣйшаго прибавленія азотной кислоты и затрудняющій опредѣленіе конечнаго пункта титрованія. Нельзя также прибавлять слишкомъ много азотной кислоты. Авторы совѣтуютъ къ 100 к. с. титруемаго раствора приливать 5 к. с. вышеуказаннаго раствора квасцовъ и 24 к. с. разбавленной азотной кислоты (2 части воды на 1 ч. концентр. кислоты).

Модифицированный такимъ образомъ методъ Фольгарда оказался, по опытамъ авторовъ, вполне пригоднымъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда количества хлора очень малы, какъ, напр., при анализахъ воды.

Ошибка по такому методу не превышаетъ, въ худшемъ случаѣ, 0.1%. Обыкновенно, по опытамъ авторовъ, она не болѣе 0.02%, тогда какъ при очень маломъ содержаніи хлора титрованіе по первоначальному методу Фольгарда даетъ ошибку въ 5.5%.

Недавно одинъ изъ студентовъ (Шапиро), производящій въ моей лабораторіи дипломную работу, встрѣтился съ неудобствомъ опредѣленія хлора по первоначальному методу Фольгарда.

Онъ нашелъ, что очень удобнымъ является отфильтрованіе хлористаго серебра черезъ тигель Гуча.

Промываютъ осадокъ (что происходитъ сравнительно быстро)

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Ch. 63 томъ (1909 г.) стр. 330.



и въ фильтратѣ вмѣстѣ съ промывными водами титруютъ, какъ обычно, по Фольгарду избытокъ азотнокислаго серебра.

Такой методъ не отнимаетъ много времени и даетъ вполне удовлетворительные результаты.

### III. Примѣненіе буры (въ присутствіи глицерина) для опредѣленія ѣдкихъ щелочей наряду съ углекислыми.

Недавно преподавателемъ количественнаго анализа К. П. Института Н. Таванаевымъ совместно съ вольнослушательницей Д. Цукерманъ провѣренъ и подробно разработанъ способъ Рупца (титрованіе бурой въ присутствіи глицерина).

Авторы доказали, что бурой (въ присутствіи глицерина) можно титровать какъ чистыя ѣдкія щелочи, такъ и щелочи съ содержаніемъ  $CO_2$  (при кипяченіи), и что бура представляетъ очень хорошее средство для опредѣленія ѣдкихъ щелочей наряду съ углекислыми.

Какъ справедливо замѣчаютъ авторы, всѣ неудобства метода Винклера при этомъ устраниются.

За подробностями, касающимися удобства примѣненія этого метода, отсылаемъ къ статьѣ <sup>1)</sup>.

Здѣсь же укажемъ, что, примѣняя буру при опредѣленіи общей и частной щелочности, употребляютъ одинъ и тотъ же индикаторъ и одно и то же вещество—буру, титръ которой опредѣляется прямо изъ навѣски.

О титрованіи бурой въ присутствіи глицерина щелочей смотри примѣчаніе переводчика въ отдѣлѣ алкалиметрии и ацидиметрии.

Что же касается опредѣленія частной щелочности въ способѣ Винклера, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ.

Къ 25 к. с. глицерина прибавляютъ 3—4 капли феноль фталена и осторожно нейтрализуютъ его растворомъ  $NaOH$  до еле замѣтнаго розоваго оттѣнка.

Лучшіе сорта глицерина (марки „Kahlbaum“) требуютъ на 25 к. с. 2—3 капли  $\frac{1}{10}$  норм. ѣдкаго натра.

Къ 25 к. с. нейтрализованнаго глицерина прибавляютъ избытокъ раствора  $BaCl_2$ , затѣмъ 25 к. с. раствора, содержащаго соду ѣдкаго натра, въ которомъ нужно опредѣлить содержаніе  $NaOH$ . При доѣщиваніи прибавляютъ небольшими порціями  $\frac{1}{10}$  н. раств. буры. Бура нейтрализуетъ ѣдкую щелочь ( $NaOH$ ).

Титрованіе производится до полного обезцвѣчиванія раствора. По количеству израсходованной буры вычисляется частная щелочность, принимая во вниманіе, что одна частица буры въ присутствіи глицерина нейтрализуетъ двѣ частицы ѣдкаго натра.

*Л. Писаржевскій.*

<sup>1)</sup> Ж. р. ф. х. общ. т. 41 (1909 г.) ст. 1469.

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

	Стр.		Стр.
Азотъ, опредѣленіе по Dumas . . . . .	300	Аммоній, колориметрическое опредѣленіе . . . . .	47
„ опредѣленіе по Kjeldal'ю . . . . .	49	„ опредѣленіе въ питье- выхъ и минеральныхъ водахъ . . . . .	47
„ газоаналитической способъ опредѣленія . . . . .	575	Анализъ . . . . .	1
„ окись . . . . .	572	„ въсовой . . . . .	1
„ закись . . . . .	570	„ объемный . . . . .	1
„ „ опредѣленіе въ присут- ствіи окиси азота . . . . .	574	„ прямой . . . . .	2
„ опредѣленіе въ присутствіи окиси и закиси азота . . . . .	574	„ непрямой . . . . .	2
„ опредѣленіе въ присутствіи окиси, закиси азота и двуокиси углерода . . . . .	574	Ацетилень . . . . .	538
Азотистая кислота, колориметриче- ское опредѣленіе . . . . .	242	Ацидиметрія . . . . .	396, 424
„ объемное опредѣленіе 400, 460	460	Барій, въсовое опредѣленіе . . . . .	58
„ газометрическое опредѣле- ніе . . . . .	588	„ объемное опредѣленіе . . . . .	421
Азотная кислота . . . . .	321	„ отдѣленіе отъ магнія . . . . .	62
„ въсовое опредѣленіе . . . . .	321	„ отдѣленіе отъ кальція . . . . .	62
„ объемное опредѣленіе 425, 465	465	„ отдѣленіе отъ стронція . . . . .	63
„ газометрическое опредѣ- леніе . . . . .	326, 588	„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	82
Алкалиметрія . . . . .	396, 414	„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
Алюминій . . . . .	64	„ опредѣленіе въ горныхъ по- родахъ . . . . .	366
„ отдѣленіе отъ магнія, кальція, стронція и барія . . . . .	82	Бензолъ, опредѣленіе въ газовыхъ смѣсяхъ . . . . .	537
„ отдѣленіе отъ желѣза и урана . . . . .	82, 90	„ отдѣленіе отъ этилена . . . . .	539, 584
„ отдѣленіе отъ желѣза и фосфорной кислоты . . . . .	85	Берлинская лазурь, анализъ . . . . .	241
„ отдѣленіе отъ хрома . . . . .	87	Влеклая руда, анализъ . . . . .	254
„ отдѣленіе отъ титана . . . . .	89	Борная кислота, въсовое опредѣ- леніе . . . . .	304
„ отдѣленіе отъ марганца, никкеля, кобальта и цинка . . . . .	107 и сл.	„ опредѣленіе при совмѣстномъ присутствіи съ фтористоводо- родной кислотой . . . . .	848
„ отдѣленіе отъ метал- ловъ II группы . . . . .	135	„ „ объемное опредѣ- леніе . . . . .	436
Амміакъ, въсовое опредѣленіе . . . . .	44	Бромъ, въсовое опредѣленіе . . . . .	230
„ объемное опредѣленіе . . . . .	416	„ объемное опредѣленіе 481, 485, 514	514
„ газометрическое опредѣ- леніе . . . . .	585	„ опредѣленіе въ неэлектроли- тахъ . . . . .	226, 230
„ колориметрическое опре- дѣленіе . . . . .	47	„ опредѣленіе въ минеральныхъ водахъ . . . . .	485
„ опредѣленіе въ питье- выхъ и минеральныхъ водахъ . . . . .	47	„ отдѣленіе отъ хлора . . . . .	234
Аммоній, въсовое опредѣленіе . . . . .	44	„ отдѣленіе отъ іода . . . . .	235
„ объемное опредѣленіе . . . . .	416	Бромистоводородная кислота, въ- совое опредѣленіе . . . . .	230
„ газометрическое опредѣ- леніе . . . . .	595	„ объемное опредѣленіе . . . . .	514, 485
		„ опредѣленіе въ присутствіи соляной и іодистоводородной кислотъ . . . . .	235

	Стр.
Бромистоводородная кислота, определение в минеральных водах . . . . .	85
Бронза, анализ . . . . .	161
Bunte, аппарат для газового анализа . . . . .	569
Бюретки, калибрование . . . . .	386
Ванадий . . . . .	212
„ отделение от мышьяковой кислоты . . . . .	215
„ отделение от фосфорной кислоты . . . . .	215
„ отделение от молибденовой кислоты . . . . .	216
„ определение в чугунах и горных породах . . . . .	218, 219
„ объемное определение . . . . .	490
Ванадинитъ, анализъ . . . . .	216, 467, 490
Винная кислота . . . . .	308
Висмутъ . . . . .	124
„ отделение от щелочных земель и магния . . . . .	135
„ отделение от металлов III группы . . . . .	135
„ отделение от свинца . . . . .	136
„ отделение от меди и кадмия . . . . .	139
„ отделение от ртути . . . . .	136
„ отделение от теллура . . . . .	196
„ отделение от мышьяка, сурьмы и олова . . . . .	161
Вода, определение в фтористых силикатах . . . . .	350
„ определение в силикатах . . . . .	373
Воздушная баня . . . . .	22, 25
Волюметрия . . . . .	375
Вольфрамъ . . . . .	202
„ отделение от кремневой кислоты . . . . .	211
„ отделение от молибденовой кислоты . . . . .	205
Вольфрамовая бронза . . . . .	208
Вольфрамитъ . . . . .	207
Выпаривание жидкостей . . . . .	22
Вытяжной шкафъ . . . . .	22
Вѣсы, правильность . . . . .	5
„ чувствительность . . . . .	5
Газовый анализъ, точный . . . . .	524, 553
„ технический . . . . .	561
Газовая пипетка по Hempel'ю . . . . .	546, 561
Газовая пипетка по Drehschmidt'у . . . . .	533
Газомерческие методы . . . . .	585
Газы, собираніе ихъ . . . . .	525
Галоиды, отделение другъ от друга . . . . .	234
Hempel, аппараты для точнаго газового анализа . . . . .	546, 553
„ аппараты для техническаго газового анализа . . . . .	561
Генераторный газъ . . . . .	533
Гидраты окисей щелочныхъ земель, объемное определение . . . . .	421

	Стр.
Гидроксиламинъ . . . . .	432
Горькоминдальная вода . . . . .	236
Графитъ, определение в чугунахъ . . . . .	293
Goosch'овскій тигель . . . . .	20
Даусоновъ газъ . . . . .	553
Двуокись углерода, вѣсовое определение . . . . .	267
„ „ газометрическое определение . . . . .	274
„ „ абсорпціометрической способъ определения . . . . .	535
„ „ объемное определение . . . . .	438
Двууглекислая щелочи, объемное определение . . . . .	420
„ „ определение ихъ въ присутствіи углекислыхъ щелочей . . . . .	420
Drehschmidt, аппаратъ для газового анализа . . . . .	561
„ платиновый капилляръ . . . . .	547
Дробное сжогіе . . . . .	547
Желѣзо, вѣсовое определение . . . . .	67
„ объемное определение:	
„ а) посредствомъ перманганата . . . . .	70, 449, 451
„ б) посредствомъ двухромовокислаго калия . . . . .	468
„ с) іодометрическимъ путемъ . . . . .	499
„ д) посредствомъ хлористаго олова . . . . .	504
„ е) посредствомъ хлористаго титана . . . . .	505
„ электролитическое . . . . .	72
„ отделение от магния . . . . .	82
„ отделение от кальція, стронція и барія . . . . .	82
„ отделение от алюминія . . . . .	83
„ отделение от алюминія и фосфорной кислоты . . . . .	85
„ отделение от хрома . . . . .	86
„ отделение от титана . . . . .	88
„ отделение от урана . . . . .	90
„ отделение от марганца, никкеля, кобальта и цинка . . . . .	107
„ отделение от металловъ II группы . . . . .	135
Желѣзосинеродистоводородная кислота . . . . .	242
Желѣзо окисное, объемное определение . . . . .	499, 504
Желѣзистосинеродистоводородная кислота . . . . .	499, 241
Желѣзо закисное, объемное определение . . . . .	70, 449, 451, 468
„ определение в силикатахъ . . . . .	363
Жесткость, определение в водѣ . . . . .	422
Золото, определение мокрыми путемъ . . . . .	176
„ определение сухими путемъ . . . . .	177

	Стр.
Золото, опредѣленіе въ рудахъ . . . . .	181
„ отдѣленіе отъ серебра . . . . .	181
Иодистоводородная кислота, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	220
„ объемное опредѣленіе 483, 514	
„ отдѣленіе отъ HBr и HCl 231, 235, 236	
Иодноватая кислота . . . . .	308
Иодометрія . . . . .	473
Иодъ, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	230
„ объемное опредѣленіе . . . . .	481
„ опредѣленіе въ минеральныхъ водахъ . . . . .	485
„ опредѣленіе въ неэлектролитахъ . . . . .	226
„ отдѣленіе отъ хлора . . . . .	231, 235
„ отдѣленіе отъ брома . . . . .	236
„ растворъ (нормальный) . . . . .	478
Измѣрительные цилиндры . . . . .	376
Измѣрительныя колбы . . . . .	376
Измѣрительныя сосуды . . . . .	375
Индикаторы . . . . .	396
Надмій, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	132
„ отдѣленіе отъ металловъ III, IV и V группъ . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ свинца . . . . .	140
„ отдѣленіе отъ мѣди . . . . .	139, 140
„ отдѣленіе отъ висмута (срав. отдѣленіе висмута отъ свинца . . . . .	136
„ отдѣленіе отъ ртути . . . . .	136
„ отдѣленіе отъ мышьяка, сурьмы и олова . . . . .	161
Калиброваніе измѣрительныхъ сосудовъ . . . . .	386
Капильныя сѣтки, анализъ . . . . .	373
Калій . . . . .	29
„ отдѣленіе отъ натрія . . . . .	33, 39
„ кислый иодноватокислый ( $\frac{1}{10}$ нормальный растворъ) . . . . .	476
„ двухромовокислый ( $\frac{1}{10}$ нормальный растворъ) . . . . .	477
„ двухромовокислый, анализъ 30, 31	
„ надуглекислый . . . . .	461
„ марганцовокислый ( $\frac{1}{10}$ нормальный растворъ) . . . . .	70, 442
„ установка титра газометрическимъ путемъ . . . . .	589
Кальцій, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	55
„ объемное опредѣленіе 421, 458	
„ отдѣленіе отъ магнія . . . . .	60
„ отдѣленіе отъ барія и стронція . . . . .	62
„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	82
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
Carius, методъ разложенія органическихъ веществъ . . . . .	226
Квартваніе . . . . .	178
Kjeldahl'евскій методъ опредѣленія азота . . . . .	49
Кислородъ, опредѣленіе его путемъ поглощенія . . . . .	541

	Стр.
Кислородъ, опредѣленіе въ водѣ поглощеннаго . . . . .	542
Кислоты, объемное опредѣленіе 425, 433	
Кислые углекислыя соли щелочныхъ земель, объемное опредѣленіе . . . . .	422
Кобальтъ . . . . .	101
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель . . . . .	104
„ отдѣленіе отъ металловъ (многовалентныхъ) III группы 106, 107	
„ отдѣленіе отъ никкеля . . . . .	113
„ отдѣленіе отъ марганца . . . . .	113
„ отдѣленіе отъ цинка . . . . .	109
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
Кoeffициентъ распредѣленія . . . . .	484
Крахмальный растворъ . . . . .	479
Кремневая кислота . . . . .	351
„ отдѣленіе растворимой отъ нерастворимой . . . . .	367
„ опредѣленіе растворимой въ глинь . . . . .	368
Кремнефтористоводородная кислота . . . . .	349, 433
Кремній, опредѣленіе въ желѣзѣ и стали . . . . .	314
Лавровишневая вода . . . . .	236
Лакмондъ . . . . .	401
Лакмусъ . . . . .	401
Латунь, анализъ . . . . .	135
Лепидолитъ, анализъ . . . . .	362
Литій . . . . .	41
„ отдѣленіе отъ калия и натрія . . . . .	41
Магній . . . . .	51
„ отдѣленіе отъ щелочей . . . . .	54
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель . . . . .	60
„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	104
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
Марганецъ, калориметрическое опредѣленіе . . . . .	95
„ вѣсовое опредѣленіе . . . . .	91
„ объемное опредѣленіе 454, 469	
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель и магнія . . . . .	104
„ отдѣленіе отъ многовалентныхъ металловъ III группы . . . . .	106
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ никкеля, кобальта и цинка . . . . .	113
„ опредѣленіе въ желѣзѣ и стали . . . . .	469
Металлъ для подшипниковъ, анализъ . . . . .	173
Метанъ . . . . .	552
„ отдѣленіе отъ водорода . . . . .	557
„ отдѣленіе отъ окиси углерода и водорода . . . . .	558
Метафосфорная кислота . . . . .	308

	Стр.
Методы возстановленія . . . . .	504
Методы окисленія . . . . .	442
Методы осажденія . . . . .	508
Молибденъ . . . . .	499, 491
„ отдѣленіе отъ щелочей . . . . .	201
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель . . . . .	201
„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	201
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	202
„ отдѣленіе отъ вольфрама . . . . .	205
„ отдѣленіе отъ ванадія . . . . .	216, 491
„ отдѣленіе отъ фосфорной кислоты . . . . .	202
Молибденовые остатки . . . . .	319
Молибденовая кислота . . . . .	199
Монацитъ, опредѣленіе торія въ . . . . .	371
Муравьиная кислота . . . . .	459
Мышьякъ, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	144
„ объемное опредѣленіе . . . . .	501
„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	161
„ отдѣленіе отъ ртути, свинца, висмута, мѣди и кадмія . . . . .	161
„ отдѣленіе отъ сурьмы . . . . .	164
„ отдѣленіе отъ олова . . . . .	174
„ отдѣленіе отъ сурьмы и олова . . . . .	175
Мѣдь, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	127
„ отдѣленіе отъ металловъ III, IV и V группъ . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ ртути . . . . .	136
„ отдѣленіе отъ свинца . . . . .	139
„ отдѣленіе отъ висмута . . . . .	139
„ отдѣленіе отъ кадмія . . . . .	140
„ отдѣленіе отъ мышьяка, сурьмы и олова . . . . .	161
Надсѣрная кислота . . . . .	441, 462
„ соли . . . . .	462
Натрій . . . . .	33
„ отдѣленіе отъ калия . . . . .	33, 39
„ сѣрноватистоокислый ( $\frac{1}{10}$ нормальный растворъ) . . . . .	474
Никкель . . . . .	97
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель и магнія . . . . .	104
„ отдѣленіе отъ многовалентныхъ металловъ III группы . . . . .	106, 107
„ отдѣленіе отъ кобальта . . . . .	113
„ отдѣленіе отъ цинка . . . . .	109
„ отдѣленіе отъ марганца . . . . .	113
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
Нормальный растворъ барита . . . . .	413
Нормальные растворы . . . . .	405
Нормальный растворъ ѣдкаго натра . . . . .	409
Нормальная щавелевая кислота . . . . .	409
Нормальная азотная кислота . . . . .	408
Нормальная соляная кислота . . . . .	406
Нормальная сѣрная кислота . . . . .	408

	Стр.
Объемный анализъ . . . . .	375
Озонъ . . . . .	494
Окись углерода, опредѣленіе путемъ поглощенія . . . . .	543
„ опредѣленіе путемъ сожженія . . . . .	545
„ качественное опредѣленіе . . . . .	548
„ опредѣленіе въ воздухѣ . . . . .	548
Олеум, анализъ . . . . .	429
Олово . . . . .	155
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель и магнія . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ металловъ III группы . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ ртути, свинца, висмута, мѣди и кадмія . . . . .	161
„ отдѣленіе отъ сурьмы . . . . .	170
„ отдѣленіе отъ мышьяка . . . . .	174
„ отдѣленіе отъ мышьяка и сурьмы . . . . .	175
„ отдѣленіе отъ кремневой кислоты . . . . .	207
„ отдѣленіе отъ фосфорной кислоты . . . . .	163
„ хлорное, анализъ . . . . .	426
Orgsat, аппаратъ для газоваго анализа . . . . .	568
Ортоклазъ, анализъ . . . . .	356
Ортофосфорная кислота, вѣсовое опредѣленіе . . . . .	309
„ объемное опредѣленіе . . . . .	521
Осадки, промываніе . . . . .	15
„ сушеніе . . . . .	17
„ фильтрованіе . . . . .	15
„ сжиганіе . . . . .	17
Перекиси, анализъ . . . . .	486
Перекись водорода . . . . .	460
Перекристаллизовываніе . . . . .	27
Перманганатъ, установка титра раствора . . . . .	70, 442
Перманганатные методы . . . . .	442
Пипетки . . . . .	375
Пипетки съ одной мѣткой (обыкновенныя) . . . . .	375
Пипетки для взрыва по Hempel'ю . . . . .	546
Пипетка для сжиганія газовъ по Winkler-Dennis'y . . . . .	567
Пиридиновыя основанія, опредѣленія . . . . .	417
Пиритъ, опредѣленіе сѣры въ . . . . .	258
Пиролозитъ, анализъ . . . . .	459, 488
Пирофосфорная кислота . . . . .	308
Платина . . . . .	186
„ отдѣленіе отъ золота и серебра . . . . .	188
„ анализъ . . . . .	189
Платиновый капилляръ Drehschmidt'a . . . . .	547
Поплавки . . . . .	389
Приемы, употребляемые при вѣсовомъ анализѣ . . . . .	5
Произведеніе растворимости . . . . .	109
Разновѣски, провѣрка . . . . .	11



	Стр.
Угольная кислота, определѣние въ минеральныхъ водахъ . . . . .	273
„ определѣние въ воздухѣ . . . . .	440
„ свободная, объемное определѣние . . . . .	438
Уксусная кислота . . . . .	263, 433
Уксусный ангидридъ, анализъ . . . . .	433
Уранъ . . . . .	82
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель и магнеія . . . . .	82
„ отдѣленіе отъ никкеля, кобальта, марганца и цинка . . . . .	106
„ отдѣленіе отъ алюминія и желѣза . . . . .	90
„ отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
„ объемное определѣние . . . . .	457
Фенолфталеинъ . . . . .	402
Фильтрованіе . . . . .	15
Формалинъ, объемное определѣние . . . . .	503
Формальдегидъ, объемное определѣние . . . . .	503
Фосфоръ, определѣние въ желѣзѣ и стали . . . . .	314
„ определѣние въ неэлектролитахъ . . . . .	319
Фосфористая кислота . . . . .	266
Фосфорная кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	309
„ объемное определѣние . . . . .	521
„ отдѣленіе отъ металловъ I, II и III группъ . . . . .	319, 320
„ отдѣленіе отъ кальція, барія, стронція, магнеія и щелочныхъ металловъ . . . . .	320
„ определѣние въ силикатахъ . . . . .	318
Фосфорноватистая кислота . . . . .	264
Фторъ, определѣние:	
а) въ нерастворимыхъ фтористыхъ соединеніяхъ . . . . .	339
б) въ минеральныхъ водахъ . . . . .	346
Фтористоводородная кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	338
„ объемное определѣние . . . . .	432
Хлоръ, вѣсовое определѣние . . . . .	222, 226
„ объемное определѣние . . . . .	481, 513
„ газометрическое определѣние . . . . .	576
„ определѣние въ неэлектролитахъ . . . . .	226
„ определѣние въ горныхъ водахъ . . . . .	225
„ отдѣленіе отъ брома . . . . .	234
„ отдѣленіе отъ іода . . . . .	235
„ отдѣленіе отъ ціана . . . . .	238, 516
„ отдѣленіе отъ родана . . . . .	240, 516
Хлораты (соли хлорноватой кислоты), анализъ . . . . .	330, 465, 492
Хлористоводородная кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	222
„ объемное определѣние . . . . .	425, 513
„ отдѣленіе отъ бромистоводородной кислоты . . . . .	234

	Стр.
„ отдѣленіе отъ іодистоводородной кислоты . . . . .	235
„ отдѣленіе отъ ціанистоводородной кислоты . . . . .	238, 516
„ отдѣленіе отъ роданистоводородной кислоты . . . . .	240, 516
„ отдѣленіе отъ сѣрнистоводородной кислоты . . . . .	230
Хлорная кислота . . . . .	331
„ определѣние въ присутствіи хлорноватой кислоты . . . . .	332
Хлорноватая кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	330
„ объемное определѣние . . . . .	465, 492
„ определѣние въ присутствіи хлорной кислоты . . . . .	332
Хлорноватистая кислота . . . . .	493
„ определѣние наряду съ хлоромъ . . . . .	482
Хлорный газъ, электролитическій, изслѣдованіе . . . . .	576
Хромъ, вѣсовое определѣние . . . . .	79
„ объемное определѣние . . . . .	468, 477, 493
„ определѣние въ желѣзѣ . . . . .	219
„ отдѣленіе отъ магнеія . . . . .	82
„ отдѣленіе отъ кальція, стронція и барія . . . . .	82
„ отдѣленіе отъ желѣза . . . . .	86
„ отдѣленіе отъ алюминія . . . . .	87
Хроматы (соли хромовой кислоты), вѣсовое определѣние . . . . .	79
„ объемное определѣние . . . . .	468, 477, 493
Хромистый желѣзнякъ, анализъ . . . . .	370
Хромовая кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	79
„ объемное определѣние . . . . .	468, 477, 493
Цвѣточная (фортепіанная) проволока, определѣние кажущагося содержанія желѣза . . . . .	75, 446
Церій, объемное определѣние . . . . .	489
„ газометрическое определѣние . . . . .	590
Ціанъ, вѣсовое определѣние . . . . .	236
„ объемное определѣние . . . . .	515
„ определѣние наряду съ галлоидами . . . . .	516
„ определѣние наряду съ роданомъ . . . . .	516
Ціанистоводородная кислота, вѣсовое определѣние . . . . .	236
„ объемное определѣние . . . . .	515
Цинкъ . . . . .	102
„ отдѣленіе отъ щелочныхъ земель и магнеія . . . . .	104
„ отдѣленіе отъ многовалентныхъ металловъ III группы . . . . .	106
Цинкъ, отдѣленіе отъ металловъ II группы . . . . .	135
„ отдѣленіе отъ никкеля, кобальта и марганца . . . . .	104
Цирконъ, определѣние въ горныхъ породахъ . . . . .	367

	Стр.
Щавелевая кислота, вѣсовое опре- дѣленіе . . . . .	303
„ нормальная . . . . .	409
„ объемное опредѣленіе 411.	458
Щелочные металлы, отдѣленіе другъ отъ друга . . . . .	33
Щелочные металлы, опредѣленіе въ силикатахъ . . . . .	356
Ѣдкія щелочи, объемное опредѣ-	

	Стр.
леніе . . . . .	414
„ опредѣленіе въ присут- ствіи углекислыхъ щелочей	418
Эксикаторъ . . . . .	18
Элементарный анализъ . . . . .	293
Этиленъ . . . . .	535
„ отдѣленіе отъ бензола по Naber'у . . . . .	539,584
„ опредѣленіе по Naber'у . . . . .	584





<b>Керковіусъ Э.</b>	Нѣмецкая книга для чтенія . . . . .	1 р. 40 к.
»	Практическій курсъ французскаго языка . . . . .	1 » — »
<b>Лунскій Н.</b>	Коммерческая ариѣметика . . . . .	1 » 25 »
»	Краткій учебникъ коммерческой ариѣметики . . . . .	— » 60 »
»	Коммерція . . . . .	1 » 25 »
»	Сокращенное вычисленіе суммъ, разности, произведенія и частнаго . . . . .	— » 35 »
»	Вычисленіе процентовъ, интересовъ и дисконта . . . . .	— » 25 »
»	Тройныя правила . . . . .	— » 35 »
»	Задачи на тройныя правила . . . . .	— » 15 »
»	Сборникъ задачъ по коммерческой ариѣметикѣ съ отвѣтами . . . . .	1 » — »
»	Политическая ариѣметика . . . . .	— » 60 »
»	Пособіе для изученія торговой практики . . . . .	1 » 25 »
»	Краткій учебникъ коммерческой бухгалтеріи . . . . .	1 » 25 »
»	Общее и коммерческое счетоводство ч. I. . . . .	1 » 50 »
»	Сборникъ вопросовъ и задачъ по счетоводству и конторскимъ работамъ . . . . .	1 » — »
»	Краткій сборникъ задачъ по коммерческой ариѣметикѣ съ отвѣтами . . . . .	— » 60 »
<b>Манжелой.</b>	Законъ Божій для народн. училищъ . . . . .	— » 30 »
<b>Оствальдъ.</b>	Школа химіи, переводъ подъ ред. проф. Л. В. Писаржевскаго, ч. 1-я . . . . .	— » 60 »
	Тоже, 2-я ч. . . . .	1 » — »
<b>Программы и правила мужскихъ гимназій . . . . .</b>		— » 50 »
»	» реальныхъ училищъ . . . . .	— » 50 »
»	» женскихъ гимназій . . . . .	— » 40 »
»	» городскихъ училищъ . . . . .	— » 30 »
»	» испытанія на званіе домашн. учит. и др. . . . .	— » 35 »
»	» » на аптекар. ученика . . . . .	— » 30 »
»	» » на 1-й классн. чинъ . . . . .	— » 30 »
»	» » на вольноопредѣл. 2-го разр. . . . .	— » 25 »
<b>Пашалери, А.</b>	Грамматика на французскомъ языкѣ . . . . .	— » 90 »
<b>Рихарць, Ф.</b>	Новѣйшіе успѣхи въ области электричества . . . . .	— » 50 »
<b>Рябовъ, Г.</b>	Сборникъ геометрическихъ задачъ . . . . .	1 » — »
»	Опытъ методики рѣшен. geometr. задачъ на построеніе . . . . .	2 » — »
»	Школа техническ. черчен. в. I—II 2 р. 25 к. и 1 » . . . . .	— » 50 »
»	Тоже. Вып. 3-й . . . . .	2 » 50 »
»	Таблицы логарифмовъ для женск. гимназій . . . . .	— » 40 »
»	Тоже для мужск. гимназій . . . . .	— » 75 »
»	Проекціонное черченіе . . . . .	2 р. и 2 » 50 »
»	Геометрическое » . . . . .	1 » 50 »
<b>Савѣгинъ, А.</b>	Учебникъ ботаники для сред. уч. завед. . . . .	1 » 25 »
<b>Соколовъ, В. и Борзакревскій, П.</b>	Христоматія. Пособіе при изученіи произведеній русской словесности. Часть 1-я . . . . .	1 » — »
	Часть 2-я, вып. I—80 коп., часть 2-я, вып. II . . . . .	1 » — »

Смитъ, А. Неорганическая химія . . . . .	2 р. 50 к.
Treadwell. Аналитическая химія. Т. I —качественный анализ— 2 р. 25 к., т. II—количественный анализ . . .	3 » 50 »
Тумановъ. Руководство для преподав. Римско-Кат. литургіи. —	» 60 »
Трескинъ, А. Книжка—бесѣда. Учебн. руководство, примѣ- нен. къ обуч. русск. яз. въ инородч. учил. со многими рисунками; одобр. уч. ком. ч. I-я 20 к., ч. II-я . . . . .	— » 30 »
» Руковод. замѣтки о преподаваніи по руковод. «Книжка-бесѣда» . . . . .	— » 20 »
Фюмель. Практ. учебн. франц. языка по натур. методу, въ перепл. изд. 3-е съ 250 рисун. . . . .	1 » 25 »
» Руководство къ французск. произношенію . . . . .	— » 30 »
Фармаковскій, В. Методика школьн. дисциплины по Бему .	1 » — »
» Школьная діететика . . . . .	1 » 50 »
» Методика ручного труда . . . . .	— » 75 »
» Русская исторія съ присовокупленіемъ необходим. свѣд. изъ истор. всеобщей —	» 75 »
» Русская исторія. Курсъ низшихъ учеб. заведеній . . . . .	— » 30 »
» Управление дѣтьми . . . . .	— » 50 »
» Педагогическая мнемоника . . . . .	— » 60 »
Цотманъ. Римско-Католическій Катехизисъ . . . . .	— » 50 »
Чемена, М. Переводъ на русск. яз. самыхъ употребит. мо- литвъ, въ папкѣ . . . . .	— » 17 »
Швайкевичъ, А. Элементарн. курсъ рисов. геометрич. формъ	1 » — »
Шахрай, Л. Исторія Израильск. Народа, вып. 1-й—30 к. вып. 2-й—25 к., вып. 3-й—20 к. вып. 4-й . . . . .	— » 60 »
» Русское слово еврейскимъ дѣтямъ, ч. 1-я . . . . .	— » 30 »
» » » » ч. 2-я . . . . .	— » 60 »
Шельцель, К. Русская азбука для инородчesk. школь, одобр. Ученымъ Комитетомъ . . . . .	— » 25 »
» Русская книга для чтенія, ч. I-я для инород- чeskихъ школь, въ пер. 45 к., ч. 2-я . . . . .	— » 65 »
» Методическое руководство, ч. 2-я съ рисунок. —	» 75 »
Эртель, М. Hilfsbuch zum prakt. Unterricht in der deutschen Sprache . . . . .	— » 75 »
» Статьи для перев. съ русск. яз. на нѣм. вмѣстѣ съ слов. —	» 60 »
» Сокращ. нѣмецк. грамматика для русск. юнош. . . . .	— » 60 »

### Складъ изданій С.-Петербургскаго Общества грамотности.

Требованія гг. иногороднѣвъ исполняются аккуратно съ первѣю отходящею почтою.

Учебныя заведенія и гг. книгопродавцы пользуются уступкою.

Лица, обращающихся въ магазинъ письменно и требующихъ отвѣта, просятъ прилагать почтовую марку.

Адресъ для телеграммъ: **Одесса, Книгопродавцу Располову.**

приведенный же къ 0° и 760 мм.:

$$v'_0 = \frac{(P-w) P}{P \cdot 760 \cdot (1+\alpha t)} = v'_0 = \frac{P-w}{760(1+\alpha t)}$$

Если первоначальный объемъ не равенъ 1, но =  $V_t$ , то

$$V_0 = \frac{P-w}{760(1+\alpha t)} \cdot V_t$$

Такимъ же образомъ вычисляется объемъ паровъ воды при 0° и 760 мм. давления:

$$V''_0 = \frac{w}{760(1+\alpha t)} \cdot V_t^1)$$

2. *Определение влажности воздуха при нормальномъ давлении (760 мм.) и при температурѣ t°.*

Сколько объемомъ водяныхъ паровъ содержатъ 100 к. см. влажнаго воздуха при 0°, 25° и 35°? По таблицѣ находятъ:  $w_0 = 4.6$  мм.;  $w_{25} = 23.5$  мм. и  $w_{35} = 41.8$  мм., поэтому объемъ паровъ воды въ единицѣ объема:

$$\frac{w_0}{760} = \frac{4.6}{760}; \quad \frac{w_{25}}{760} = \frac{23.5}{760}; \quad \frac{w_{35}}{760} = \frac{41.8}{71.0}$$

и въ процентахъ при 0°:

$$1 : \frac{4.6}{760} = 100 : x$$

$$x = \frac{460}{760} = 0.61\% \text{ влаги}$$

$$\text{при } 25^\circ = 3.09\% \quad "$$

$$\text{при } 35^\circ = 5.50\% \quad "$$

Если газъ не насыщенъ водяными парами, то отношеніе сухого къ влажному газу не можетъ быть непосредственно определено. Но если *степень влажности* извѣстна, то это легко сдѣлать. Степень влажности показываетъ, сколько надѣльное количество паровъ составляетъ процентовъ отъ наибольшаго возможнаго количества. Степень влажности въ 50 % обозначаетъ, что газъ при господствующей температурѣ могъ бы еще ровно столько же содержать паровъ, сколько въ немъ имѣется въ данный моментъ.

Пусть степень влажности будетъ  $r$ , тогда объемъ сухого газа при данной температурѣ и 760 мм. давления равенъ:

$$\frac{V(P-rw)}{760}$$

<sup>1)</sup> По этой формулѣ сдѣлано допущеніе, что водяной паръ точно слѣдуетъ закону *Boyle*'я, что, на самомъ дѣлѣ, не совсемъ вѣрно. Относительно уклоненій отъ закона *Boyle*'я см. *Clausius*, *Mechan. Wärmetheorie*, Bd. I (1876), стр. 153.

а объемъ водяныхъ паровъ:

$$\frac{V \cdot r \cdot w}{760}$$

3. Вычисление веса водяныхъ паровъ въ какомъ-либо объемъ воздуха, насыщеннаго ими при температурѣ  $t^0$  и давленіи  $P$  мм.

1 к. см. водяныхъ паровъ вѣситъ при  $0^0$  и 760 мм. 0.000801 гр.

1 к. см. водяныхъ паровъ при  $t^0$  и  $P$  мм. давленія занимаетъ при  $0^0$  и 760 мм. давленія объемъ:

$$V_0 = \frac{1 \cdot P}{760(1 + \alpha t)}$$

и вѣситъ:

$$\frac{P}{760(1 + \alpha t)} \cdot 0.000801 \text{ гр.}$$

Если же  $w$  = упругость паровъ при  $t^0$  и давленія  $P$ , то объемъ водяныхъ паровъ въ объемъ  $V_t$  при этихъ условіяхъ:

$$\frac{w \cdot V_t}{P}$$

и вѣсъ водяныхъ паровъ составляетъ:

$$g = \frac{P}{760(1 + \alpha t)} \cdot 0.000801 \cdot \frac{w \cdot V_t}{P} = \frac{0.000801 \cdot w \cdot V_t}{760(1 + \alpha t)}$$

Зная вѣсъ водяныхъ паровъ  $g$ , вычисляютъ объемъ влажнаго воздуха  $V_t$ :

$$V_t = \frac{g \cdot 760(1 + \alpha t)}{0.000801 \cdot w} \text{ )}$$

Если газъ ненасыщенъ водяными парами, но степень влажности ( $r$ ) известна, то нижеслѣдующая формула даетъ вѣсъ водяныхъ паровъ, содержащихся въ  $V_t$  объемовъ газа:

$$g = \frac{0.000801 \cdot r \cdot w \cdot V_t}{760(1 + \alpha t)} \text{ гр.}$$

Зная вѣсъ паровъ, содержащихся въ данномъ объемъ газа, вычисляютъ степень влажности  $r$  изъ предыдущей формулы:

$$r = \frac{g \cdot 760(1 + \alpha t)}{0.000801 \cdot w \cdot V_t}$$

4. Вычисление веса 1 литра воздуха, содержащаго двуокись углерода и водяные пары при  $0^0$  и 760 мм. давленія.

1 к. см. чистаго сухаго воздуха вѣситъ при  $0^0$  и 760 мм. давленія 0.0012928 гр.

У) Точно такъ-же вычисляютъ объемъ газа, насыщеннаго какимъ-нибудь паромъ, если вѣсъ пара и его плотность известны.