



M<sup>1000</sup>  
38421  
N1

Дозволено цензурою 15 Апрѣля 1900 г. С.-Петербургъ.

# ПРЕДИСЛОВІЕ

къ

русскому изданію.

Быстрый ростъ металлургическаго дѣла за послѣдніе нѣсколько десятковъ лѣтъ вызвалъ обширный спросъ на соотвѣтственную литературу. Для болѣе научной и, вмѣстѣ съ тѣмъ, болѣе рациональной постановки желѣзнодорожной дѣятельности стали въ большихъ размѣрахъ пользоваться химико-аналитическими методами для изслѣдованія желѣза и прочихъ матеріаловъ, употребляемыхъ въ желѣзномъ производствѣ, такъ какъ эти изслѣдованія даютъ возможность слѣдить за металлургическими процессами, управлять ими и улучшать ихъ; кромѣ того, изслѣдованія эти указываютъ на значеніе всякихъ примѣсей въ желѣзѣ и даютъ полную оцѣнку употребляемыхъ матеріаловъ.

Предлагаемое нами въ переводѣ сочиненіе извѣстнаго металлурга и профессора Г. Веддинга—составляетъ одно изъ лучшихъ и наиболѣе полныхъ руководствъ по этому предмету и далеко превосходитъ по содержанію имѣющееся пока на русскомъ языкѣ единственное руководство для желѣзнодорожныхъ лабораторій.

Одно имя автора говоритъ за успѣхъ предлагаемой нами въ переводѣ книги.

*Переводчикъ.*

---

# ПРЕДИСЛОВІЕ

къ

нѣмецкому изданію.

Настоящая книга „Способы изслѣдованія желѣза“ („Eisenprobirkunst“) представляетъ переработанный и дополненный по новымъ изслѣдованіямъ оттискъ второго главнаго отдѣла второй книги автора *общей металлургіи желѣза*.

Поводомъ къ этому изданію послужило, съ одной стороны, желаніе тѣхъ лицъ, которыя занимаются только изслѣдованіемъ желѣза, и поэтому не нуждаются въ книгахъ по другимъ отраслямъ металлургіи желѣза, съ другой же—критика, которая наняла изданіе такого отдѣльнаго оттиска желательнымъ во всѣхъ отношеніяхъ.

Въ „Способахъ изслѣдованія желѣза“ приведены только тѣ методы, которые примѣняются въ желѣзнодорожныхъ лабораторіяхъ или же примѣненіе которыхъ могло бы быть рекомендовано. Нѣкоторые изъ употребляемыхъ методовъ неточны, другіе—нецѣлесообразны, или же требуютъ слишкомъ много времени, другіе, наконецъ, могутъ быть употребляемы или для извѣстныхъ цѣлей, или весьма опытными аналитиками. По этимъ причинамъ мы попытались установить вездѣ вѣрную оцѣнку достоинствъ различныхъ методовъ, основанную на опытахъ, произведенныхъ въ лабораторіи, которой мы завѣдуемъ, лабораторіи для изслѣдованія желѣза при Королев-

ской Горной Академіи. Кромѣ того, мы описали также нѣкоторые, въ настоящее время уже устарѣлые, методы, такъ какъ, можетъ представиться случай вновь пользоваться ими, но на улучшеннѣхъ основаніяхъ, и такъ какъ, кромѣ того, знаніе ихъ удержитъ отъ часто производимыхъ новыхъ (будто бы) открытій.

Нельзя не упомянуть, что въ описаніяхъ выполненія отдѣльныхъ способовъ могутъ встрѣчаться различныя приспособленія, приемы и реакціи, которые были выработаны и установлены у насъ, но впервые предложены были другими, однако каждый разъ знать или назвать ихъ имена не было никакой возможности. Иные способы примѣнялись у насъ уже годами, но мы не придавали имъ особаго значенія, а, въ концѣ концовъ, о нихъ сообщали другіе, придававшіе имъ болѣе серьезное значеніе.

Главными источниками для насъ послужили слѣдующія сочиненія:

*Blair*, Chemical analysis of Iron, также въ нѣмецкомъ переводѣ *Kürup'a*; *Post*, Chemisch-technische Analyse; *Fresenius*, Qualitative und quantitative Analyse; *Kerl*, Probirkunst und Fortschritte derselben; *Jüptner von Jonstorff*, Handbuch für Eisenhüttenchemiker; *Graham-Otto*, Lehrbuch der Chemie, fünfte Auflage; *Hempel*, Gasanalytische Methoden und *Winkler*, Gasanalyse.

Корректурa тщательно прочитана моимъ ассистентомъ, докторомъ Pufahl, который извѣстенъ въ обширныхъ кругахъ, какъ прекрасный аналитикъ и дѣятельность котораго сильно способствовала развитію Берлинской желѣзнодорожной лабораторіи. Выражаю ему свою искреннюю благодарность.

Берлинъ, Май 1894.

Д-ръ Г. Веддингъ.

# ПРЕДИСЛОВІЕ

къ

нѣмецкому изданію.

Настоящая книга „Способы изслѣдованія желѣза“ („Eiseprobirkunst“) представляетъ переработанный и дополненный по новымъ изслѣдованіямъ оттискъ второго главнаго отдѣла второй книги автора *общей металлургіи желѣза*.

Поводомъ къ этому изданію послужило, съ одной стороны, желаніе тѣхъ лицъ, которыя занимаются только изслѣдованіемъ желѣза, и поэтому не нуждаются въ книгахъ по другимъ отраслямъ металлургіи желѣза, съ другой же—критика, которая наняла изданіе такого отдѣльнаго оттиска желательнымъ во всѣхъ отношеніяхъ.

Въ „Способахъ изслѣдованія желѣза“ приведены только тѣ методы, которые примѣняются въ желѣзнодорожныхъ лабораторіяхъ или же примѣненіе которыхъ могло бы быть рекомендовано. Нѣкоторые изъ употребляемыхъ методовъ неточны, другіе—нецѣлесообразны, или же требуютъ слишкомъ много времени, другіе, наконецъ, могутъ быть употребляемы или для извѣстныхъ цѣлей, или весьма опытными аналитиками. По этимъ причинамъ мы попытались установить вездѣ вѣрную оцѣнку достоинствъ различныхъ методовъ, основанную на опытахъ, произведенныхъ въ лабораторіи, которой мы завѣдуемъ, лабораторіи для изслѣдованія желѣза при Королев-

ской Горной Академіи. Кромѣ того, мы описали также нѣкоторые, въ настоящее время уже устарѣлые, методы, такъ какъ, можетъ представиться случай вновь пользоваться ими, но на улучшенныхъ основаніяхъ, и такъ какъ, кромѣ того, знаніе ихъ удержитъ отъ часто производимыхъ новыхъ (будто бы) открытій.

Нельзя не упомянуть, что въ описаніяхъ выполненія отдѣльныхъ способовъ могутъ встрѣчаться различныя приспособленія, приемы и реакціи, которые были выработаны и установлены у насъ, но впервые предложены были другими, однако каждый разъ знать или назвать ихъ имена не было никакой возможности. Иные способы примѣнялись у насъ уже годами, но мы не придавали имъ особаго значенія, а, въ концѣ концовъ, о нихъ сообщали другіе, придававшіе имъ болѣе серьезное значеніе.

Главными источниками для насъ послужили слѣдующія сочиненія:

*Blair*, Chemical analysis of Iron, также въ нѣмецкомъ переводѣ *Kürup'a*; *Post*, Chemisch-technische Analyse; *Fresenius*, Qualitative und quantitative Analyse; *Kerl*, Probirkunst und Fortschritte derselben; *Jüptner von Jonstorff*, Handbuch für Eisenhüttenchemiker; *Graham-Otto*, Lehrbuch der Chemie, fünfte Auflage; *Hempel*, Gasanalytische Methoden und *Winkler*, Gasanalyse.

Корректурa тщательно прочитана моимъ ассистентомъ, докторомъ Pufahl, который извѣстенъ въ обширныхъ кругахъ, какъ прекрасный аналитикъ и дѣятельность котораго сильно способствовала развитію Берлинской желѣзнодорожной лабораторіи. Выражаю ему свою искреннюю благодарность.

Берлинъ, Май 1894.

Д-ръ Г. Веддингъ.

## Вступленіе.

Въ „Способахъ изслѣдованія желѣза“ (или въ „желѣзо пробирномъ искусствѣ“) приведены тѣ способы, которыми можно обнаружить присутствіе желѣза вообще и установить количественное его содержаніе; затѣмъ описаны методы, по которымъ можно узнать свойства и количества веществъ, смѣшанныхъ, сплавленныхъ или химически соединенныхъ съ желѣзомъ.

Изъ многочисленныхъ вспомогательныхъ способовъ, которые существуютъ въ настоящее время, для всѣхъ этихъ случаевъ будутъ подробно изложены только тѣ, которые годны для желѣзозаводскихъ лабораторій. Конечно, и здѣсь могутъ быть весьма различныя требованія, смотря по тому, нужно ли опредѣлить содержаніе желѣза или другихъ элементовъ въ какой-нибудь пробѣ самымъ точнымъ образомъ, или съ точностью до извѣстной степени или же, установивъ предѣлы ошибокъ, произвести опредѣленіе въ самое короткое время.

Обыкновенно работы, ведуніяся съ цѣлью опредѣлить желѣзо или связанная съ нимъ вещества съ достаточной для практики степенью точности, но въ такое короткое время, чтобы, руководствуясь получаемыми данными, производство могло идти безостановочно, причисляютъ къ „желѣзо-пробирному искусствѣ“, въ отличіе отъ тѣхъ, которыя относятся къ „количественному анализу“, и гдѣ время обы-



кновенно не играет никакой роли. Однако-жь „способы изслѣдованія желѣза“ (или желѣзопробирное искусство) составляютъ только часть количественнаго анализа, изъ котораго взяты такіе методы и гдѣ примѣняются такіе приборы и приемы, что цѣль достигается недолгой и простой работой.

Въ виду этого у всѣхъ, кто приступаетъ къ изслѣдованію желѣза, должны быть общія познанія по химіи, а поэтому въ этой книгѣ не будетъ приведено ни теоретическихъ разъясненій установленныхъ уже химическихъ реакцій, ни указаній относительно употребляемыхъ въ каждой лабораторіи приборовъ и выработанныхъ методовъ, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда встрѣтятся такія явленія, которыя имѣютъ для изслѣдованія желѣза особое значеніе.

Условіемъ *одности* какого-нибудь метода для изслѣдованія желѣза должно всегда служить *знаніе* предѣловъ допускаемыхъ имъ ошибокъ.

Если, напримѣръ, желѣзозаводчикъ покупаетъ желѣзную руду, въ которой содержаніе желѣза оплачивается только за цѣлые проценты, тогда достаточно для опредѣленія содержанія желѣза примѣнить такой методъ, который даетъ ошибку не болѣе, чѣмъ на 0,5%; негоднымъ слѣдуетъ признать методъ, который допускаетъ ошибку болѣе 0,5% или же предѣлы ошибокъ котораго неизвѣстны. Когда при производствѣ литого желѣза въ пламенныхъ печахъ, требуется получить желѣзо съ содержаніемъ сѣры менѣе 0,1%, то достаточно, примѣняя методъ, дающій результаты съ точностью до 0,01%, получить 0,09% сѣры или менѣе, такъ что въ этомъ случаѣ совершенно безразлично знать, было ли содержаніе сѣры 0,09, 0,08, 0,07% или еще менѣе.

Даже постоянныя ошибки, лежащія въ основѣ метода, не оказываютъ иногда вреднаго вліянія, особенно, когда извѣстна *относительная* величина ошибки.

Если, напримѣръ, содержаніе фосфора въ какомъ-нибудь сортѣ желѣза соотвѣтствуетъ тому наибольшему количеству фосфора, которое этотъ сортъ можетъ еще содержать, то достаточно лишь установить, что другая проба содержитъ не больше фосфора, причемъ совершенно безразлично, какъ велико это абсолютное содержаніе.

Въ этой книгѣ прежде всего будутъ описаны тѣ методы, которые примѣняются къ изслѣдованію металлическаго желѣза, употребляемаго въ технику, однако-жъ, ради общности и полноты, въ заключеніи будутъ приведены изслѣдованія рудъ и другихъ матеріаловъ, содержащихъ желѣзо (напримѣръ, шлаки и колошниковая пыль), а также такихъ веществъ, которыя употребляются въ желѣзнодорожномъ производствѣ, хотя они и не содержатъ желѣза, какъ, напримѣръ, флюсовъ (известковые камни) и горючихъ газовъ.

---

ПЕРВЫЙ ОТДѢЛЪ.

**Желѣзо какъ элементъ.**

---

## I. Желѣзо въ химическомъ отношеніи.

Цвѣтъ химически чистаго металлическаго желѣза—серебристо-бѣлый, но въ зависимости отъ рода и количества примѣсей онъ мѣняется—отъ бѣлаго черезъ сѣрый до чернаго, чаще съ желтымъ, иногда съ синимъ и фіолетовымъ оттѣнкомъ. Если желѣзо при обыкновенной температурѣ находится въ соприкосновеніи съ воздухомъ и влагой, то оно покрывается слоемъ окисей желтаго или же всѣхъ оттѣнковъ отъ оранжеваго до краснаго цвѣта; окислившееся подъ водою желѣзо покрывается на воздухѣ темнозелеными налетами; если же оно въ раскаленномъ состояніи находилось въ соприкосновеніи съ воздухомъ или водой, то образующійся при этомъ на немъ налетъ бываетъ синеваточернаго цвѣта.

Желѣзо, какъ чистое, такъ и углеродистое, содержащее только небольшія примѣси другихъ элементовъ, легко притягивается магнитомъ, въ чемъ можно убѣдиться при помощи легко подвижной магнитной стрѣлки.—

*Соляная кислота* и *разбавленная серная кислота* растворяютъ желѣзо съ выдѣленіемъ водорода. Если желѣзо содержитъ углеродъ, то выдѣляющійся водородъ имѣетъ неприятный запахъ, вслѣдствіе примѣсей къ нему углеводородовъ, между тѣмъ какъ растворъ содержитъ *железистыя соединенія* (соли закиси).—

*Разбавленная азотная кислота* растворяетъ желѣзо на холоду съ выдѣленіемъ закиси азота, если же раствореніе это происходитъ при нагрѣваніи, то выдѣляется окись азота. Изъ углеродистаго желѣза улетучивается при этомъ также немного угольной кислоты, и остается бурое гуминообраз-

ное (землистое) вещество, а если въ желѣзѣ содержался графитъ, то и послѣдній. Растворы содержатъ *железистыя* (закисныя) соединенія, если раствореніе происходило на холоду, если же при нагрѣваніи, то *железные* (окисныя) соединенія.—

*Сѣрководородъ* изъ сильно-кнслуго раствора закисныхъ соединеній желѣза не выдѣляетъ ничего, между тѣмъ какъ изъ окисныхъ соединеній—сѣру.—

*Сѣрнистый аммоній* осаждаетъ изъ нейтральныхъ и щелочныхъ растворовъ солей закиси и окиси желѣза—черное сѣрнистое желѣзо; въ болѣе слабыхъ растворахъ солей окиси желѣза получается только темнозеленое окрашиваніе.—

*Ѣдкое кали* и *аммиакъ* даютъ въ растворахъ солей закиси желѣза вначалѣ бѣлый осадокъ, который становится отъ поглощенія кислорода грязнозеленымъ, а подъ конецъ краснобурымъ; осадокъ этотъ представляетъ собою гидратъ закиси желѣза= $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; въ растворахъ-же солей окиси желѣза реактивы эти даютъ краснобурый осадокъ гидрата окиси желѣза= $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ .—

*Железисто-синеродистый калий* (желтое синькали) даетъ въ растворахъ солей закиси желѣза бѣлый осадокъ =  $\text{FeK}_2\text{FeC}_6$ <sup>1)</sup>, синѣющій при доступѣ воздуха; въ растворахъ же солей окиси желѣза даетъ, даже при сильномъ разбавленіи ихъ водой, прекрасный синій осадокъ — берлинскую лазурь.—

*Железо-синеродистый калий* (красное синь-кали) даетъ съ растворами солей закиси желѣза синій осадокъ соли закиси желѣза железно-синеродисто-водородной кислоты (турнбуллева синь), съ растворами же солей окиси желѣза не даетъ никакого осадка: получается только красно-бурое окрашиваніе.

*Роданистый калий* (сѣросинеродистый калий) не измѣняетъ раствора соли закиси желѣза, а растворъ соли окиси желѣза окрашиваетъ въ кровянокрасный цвѣтъ, образуя роданистое желѣзо.

Окись желѣза (также металл. желѣзо), сплавленная при посредствѣ паяльной трубки съ бурой, окрашиваетъ стеклышко буры въ окисляющемъ пламени въ желтый цвѣтъ,

<sup>1)</sup> По другимъ источникамъ осадокъ этотъ имѣетъ формулу къ  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{FeCN}_6)_2$ . Прим. перевод.

доходящій въ зависимости отъ количества взятой пробы до темнокраснаго цвѣта; это стеклышко при охлажденіи становится безцвѣтнымъ или же остается окрашеннымъ въ темно-желтый цвѣтъ; въ восстановительномъ-же пламени стеклышко буры окрашивается въ желто-зеленый цвѣтъ.

Степень окрашиванія стеклышка буры зависитъ отъ степени насыщенія его желѣзомъ и отъ температуры.—

### Пассивное состояніе желѣза.

Въ то время, какъ раствореніе желѣза въ азотной кислотѣ удѣльн. вѣса 0,20 не представляетъ никакихъ затрудненій, оно сопровождается нѣкоторыми характерными особенностями въ тѣхъ случаяхъ, когда берется болѣе крѣпкая кислота, или-же когда желѣзо предварительно было погружено въ крѣпкую кислоту.

Желѣзо растворяется довольно быстро въ азотной кислотѣ уд. в. 1,384, но по мѣрѣ того, какъ жидкость приближается къ предѣлу насыщенія желѣзомъ оно становится блестящимъ и, такъ сказать, „пассивнымъ“, такъ что кислота перестаетъ дѣйствовать. Послѣ этого его можно вынуть и погрузить въ кислоту меньшаго удѣльнаго вѣса, но выдѣленія газа все-таки не будетъ; если погрузить его въ кислоту въ соприкосновеніи съ другимъ кускомъ желѣза, то послѣдняя немедленно опять начнетъ на него дѣйствовать. Если теперь вынуть это желѣзо и погрузить въ растворъ азотно-кислой окиси желѣза, то черезъ нѣсколько секундъ оно опять приобретаетъ свою пассивность. Шейреръ—Кестнеръ (Scheurer-Kestner) доказалъ, что пассивность желѣза не зависитъ отъ большей или меньшей степени насышенія кислоты. Schönbein доказалъ, что желѣзо, ставшее пассивнымъ отъ дымящейся азотной кислоты, сохраняетъ это свойство даже послѣ того какъ находилось на воздухѣ нѣсколько часовъ, даже нѣсколько дней; Breff показалъ, что оно теряетъ всю свою пассивность, если смыть съ него всю кислоту. Желѣзная проволока, которая дѣлается въ холодной азотной кисл. уд. в. 1,5 пассивной, выдѣляетъ газъ при температурѣ близкой къ 80°C. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. I. 355—362, гдѣ собраны всѣ данныя относительно этого вопроса до 1848 г.

Пассивное состояніе желѣза можетъ быть вызвано:

1) погруженіемъ въ азотную кислоту уд. в. 1,48. Желѣзо въ этомъ случаѣ остается пассивнымъ и при обработкѣ его слабой кислотой, но до тѣхъ поръ, пока послѣдняя не будетъ содержать на 1 объемъ болѣе 18 объемовъ воды;—

2) погруженіемъ въ дымящуюся азотную кислоту, въ сѣрную кислоту, содержащую азотистую кисл., въ концентрированную сѣрную кислоту, въ которой растворены малыя количества хлорноватокислаго или іодистаго калия;

3) поверхностнымъ окисленіемъ на воздухѣ или въ кислородѣ;

4) рядомъ послѣдовательныхъ погруженій платиновой проволоки, связанной съ желѣзной проволокой, находящейся внѣ кислоты или тѣмъ же способомъ, но съ пассивной и непассивной проволоками.

Пассивность желѣза проявляется не съ одной только азотной кислотой, но и съ нѣкоторыми растворами солей.

Пассивное желѣзо не выдѣляетъ мѣди изъ раствора мѣднаго купороса, такъ какъ оно является относительно мѣди—электроотрицательнымъ, въ то время, какъ „активное“ желѣзо является электроположительнымъ.

Пассивное состояніе желѣза считаютъ слѣдствіемъ образованія весьма тонкаго слоя окиси или закись-окиси, который покрываетъ желѣзо и является относительно мѣди и обыкновеннаго желѣза—электроотрицательнымъ <sup>1)</sup>; поэтому водородъ, свободный отъ кислорода, не дѣлаетъ желѣза пассивнымъ.—

Различные сорта желѣза обладаютъ не одинаковой способностью дѣлаться пассивными. Въ наибольшей степени ею обладаетъ закаленная сталь, а также тонкотянутая проволока съ плотной поверхностью.

Въ практикѣ пассивное желѣзо употребляется для гальваническихъ цѣлей (вмѣсто платины), а также для химическихъ. Можно перевозить азотную и сѣрную кислоты въ желѣзныхъ сосудахъ, если прекратить туда доступъ воздуха и если кислоты достаточно концентрированы (камерная кислота, азотная кислота уд. в. болѣе 1,4). Можно

---

<sup>1)</sup> Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie (Michaelis) 1889 IV Abth., Стр. 902.

также производить въ желѣзныхъ сосудахъ химическія реакціи съ этими кислотами, не портя ихъ (полученіе глауберовой соли изъ поваренной соли и сѣрной кислоты; концентрированіе сѣрной кисл. и пр.); можно также сохранять въ желѣзныхъ сосудахъ жидкую сѣрнистую или угольную кислоту въ безводномъ состояніи, такъ какъ онѣ вообще не дѣйствуютъ на желѣзо, хотя въ случаѣ сѣрнистой кислоты можетъ случиться, что, при выпусканіи ея, въ сосудъ проникнетъ влажный воздухъ, который съ сѣрнистой кислотой даетъ сѣрную кислоту, разѣдающую стѣнки. При угольной же кислотѣ этого опасаться нечего, хотя угольная кислота во влажномъ воздухѣ ускоряетъ окисленіе желѣза.—

## II. Нахожденіе желѣза въ сплавахъ.

Часто встрѣчаются сплавы, похожіе на желѣзо, но при томъ совершенно его не содержащіе; поэтому въ такихъ случаяхъ необходимо удостовѣриться въ томъ, есть ли въ нихъ желѣзо.

Съ этой цѣлью измельченную пробу <sup>1)</sup> кипятятъ съ азотной кислотой уд. в. 1,2, разбавляютъ водой, отфильтровываютъ, если нужно, жидкость отъ осадка и пробуютъ холодный фильтратъ роданистымъ калиемъ на желѣзо. Такъ какъ желѣзо, вслѣдствіе окисленія азотной кислотой, можетъ заключаться въ растворѣ только въ видѣ соли окиси, то уже въ присутствіи самаго незначительнаго количества его замѣтно будетъ красное окрашиваніе.—

## III. Отдѣленіе желѣза отъ химически подобныхъ ему металловъ.

### а) Общія приемы.

Металлы *алюминій, хромъ, желѣзо, марганецъ, цинкъ, никель* и *кобальтъ* осаждаются *сѣроводородомъ* изъ *щелочнаго*, но не *кислаго* раствора. Только одинъ цинкъ осаждается *сѣроводородомъ* изъ *кислаго* раствора въ присутствіи органи-

<sup>1)</sup> Измельченіе производятъ посредствомъ разбиванія, сверленія или напильванія твердымъ инструментомъ; въ послѣднемъ случаѣ, если анализъ долженъ быть произведенъ точно, инструментъ взвѣшиваютъ до и послѣ его употребленія, чтобы убѣдиться, не попали ли куски его въ испытанную пробу.



ческихъ кислотъ, точно также какъ и изъ весьма разбавленныхъ нейтральныхъ растворовъ или даже изъ растворовъ слабо подкисленныхъ минеральными кислотами. Сѣрнистый аммоній поэтому есть общій реактивъ для всей этой группы. Аллюминій и хромъ осаждаются сѣрнистымъ аммоніемъ въ видѣ гидратовъ окисей.

Металлы эти можно раздѣлить на 3 подгруппы:

1) *Окисныя соединенія аллюминія, хрома и желѣза* ( $R_2O_3$  или  $RO_3$ ) осаждаются изъ растворовъ углекислымъ баріемъ на холоду.

Аллюминій и желѣзо даютъ по прибавленіи уксуснокислаго натрія и кипяченіи—нерастворимыя въ водѣ основныя уксуснокислыя соли.

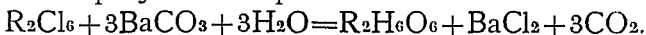
2) *Защисныя соединенія желѣза, марганца и цинка* ( $RO$ ) не осаждаются ни углекислымъ баріемъ, ни уксуснокислымъ натріемъ. Сѣрнистыя соединенія ихъ ( $RS$ ) растворяются въ слабой соляной кислотѣ.

3) *Защисныя соединенія никкеля и кобальта* не осаждаются ни углекислымъ баріемъ, ни уксуснокислымъ натріемъ. Ихъ сѣрнистыя соединенія въ слабой соляной кислотѣ *нерастворимы*.

## б) Отдѣленіе.

### *Первая подгруппа.*

Отдѣленіе первой подгруппы отъ второй производится въ солянокисломъ растворѣ посредствомъ углекислаго барія, при этомъ образуются гидраты окисей металловъ.



Изслѣдуемый растворъ не долженъ содержать сѣрной кислоты, такъ какъ сѣрнокислыя металлы третьей группы могутъ превратить углекислый барій въ сѣрнокислый. Хромъ узнается по изумрудно-зеленому цвѣту стекла, которое получается при сплавленіи его съ фосфорной солью или съ бурой, еще лучіе—по желтому цвѣту, получаемому при сплавленіи его съ содой и селитрой. Если хромъ присутствуетъ, то для отдѣленія его нужно окислить его въ хромовую кислоту.

Для этого растворяютъ влажныя окиси въ концентрированной азотной кислотѣ и окисляютъ потомъ бертолетовой солью; затѣмъ выпариваютъ избытокъ свободной кислоты и осаждаютъ аллюминій и желѣзо амміакомъ.

Если-же хрома нѣтъ, то съ первоначальнымъ осадкомъ можно поступить такъ-же, какъ съ осадкомъ, полученнымъ изъ амміака.

Окиси обрабатываютъ на холоду растворомъ ѣдкаго кали и фильтруютъ. Желѣзо остается на фильтрѣ, а алюминій въ видѣ аллюмината калия проходитъ въ фильтратъ.

Можно поступать еще слѣд. образомъ: кислый растворъ всѣхъ трехъ металловъ нейтрализуютъ содой, прибавляютъ избытокъ уксуснокислаго натрія и брома и нагрѣваютъ. По окончаніи окисленія желѣзо и алюминій остаются въ видѣ основныхъ уксуснокислыхъ солей въ осадкѣ, а хромъ въ растворѣ.

#### *Вторая подгруппа.*

Если имѣется закись желѣза (что можетъ быть обнаружено посредствомъ краснаго синь-кали— $K_6 Fe_2 Cu_{12}$ ), то окисляютъ ее въ окись (посредствомъ бертолетовой соли) и отдѣляютъ, какъ указано въ первой подгруппѣ.

#### *Третья подгруппа.*

Всѣ металлы этой подгруппы осаждаются сѣрнистымъ аммоніемъ по прибавленіи хлористаго аммонія, но при отсутствіи свободнаго амміака и многосѣрнистаго аммонія. Осадокъ обрабатываютъ на холоду слабой соляной кислотой (1 ч. дымящейся соляной кисл. на 10 ч. воды); при этомъ сѣрнистыя соединенія никкеля и кобальта не растворяются и ихъ отфильтровываютъ. Съ находящимися въ фильтратѣ металлами первой и второй подгруппы поступаютъ, какъ указано раньше.

#### *Отдѣленіе въ случаѣ отсутствія хрома.*

Такъ какъ хромъ рѣдко встрѣчается въ сплавахъ вышеупомянутыхъ металловъ, то въ большинствѣ случаевъ можно поступать слѣдующимъ образомъ:

Осаждаютъ всѣ металлы изъ раствора сѣрнистымъ аммоніемъ; влажный осадокъ размѣшиваютъ на холоду съ водой и соляной кислотой (немного). Сѣрнистые никкель и кобальтъ не растворяются почти совершенно, въ то время какъ остальные сѣрнистые металлы растворяются. Отфильтровавъ.

концентрируютъ фильтратъ посредствомъ выпариванія и кипятятъ затѣмъ съ азотной кислотой для окисленія желѣза. Свободную кислоту нейтрализуютъ содой и осаждаютъ желѣзо углекислымъ баріемъ на холоду или же уксуснокислымъ натріемъ при кипяченіи. Весьма малыя количества кобальта и никкеля остаются въ фильтратѣ съ марганцемъ и цинкомъ.

---

ОТДѢЛЪ ВТОРОЙ.

**Составныя части желѣза, употребляемаго въ технику.**

---

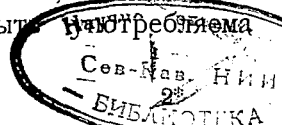
## I. Опредѣленіе углерода.

### Взятіе пробы.

Для опредѣленія углерода въ желѣзѣ, нужно употребить, по крайней мѣрѣ, 20 гр. измельченнаго металла, чтобы быть болѣе или менѣе увѣреннымъ въ полученіи правильной средней цифры; это количество должно быть взято изъ разныхъ мѣстъ желѣзной пробы и на разной глубинѣ, если хотятъ узнать *среднее* содержаніе углерода всего куска, а не *мѣстное* его содержаніе. Для вѣрности лучше брать до 1 кгр., измельчить и смѣшать, какъ будетъ указано дальше.

Обыкновенно, когда желѣзо не слишкомъ твердо и не слишкомъ хрупко, то лучшимъ способомъ полученія порошка является сверленіе. Сверло должно быть достаточно твердымъ, чтобы брать желѣзо и достаточно эластичнымъ, чтобы не ломаться. Оно должно быть взвѣшено до и послѣ его употребленія и въ случаѣ, если получится значительное уменьшеніе въ его вѣсѣ въ сравненіи съ вѣсомъ насверленной пробы, то послѣдняя должна быть оставлена.

Сверло должно быть совершенно свободно отъ нечистаго масла, жира и мази; для этого до употребленія очищаютъ его спиртомъ и хлороформомъ; какъ смазочный матеріалъ, (котораго вообще трудно избѣгнуть) лучше всего употреблять чистое костяное масло, которое легко отдѣляется потомъ отъ стружекъ хлороформомъ и алкоголемъ. Очищенные такимъ образомъ стружки быстро сушатъ при 100° С въ воздушной банѣ. Воду, какъ смазочное средство, нельзя рекомендовать даже при медленномъ сверленіи; мыльная вода для точныхъ анализовъ не должна быть вовсе.



Если получаютъ готовые стружки для анализа, то онѣ должны быть раннее испытаны на ихъ чистоту.

Нѣсколько граммовъ этихъ стружекъ нагрѣваютъ въ чистой и сухой пробиркѣ. Запахъ указываетъ на присутствіе масла и другихъ органическихъ веществъ. Присутствіе послѣднихъ (особенно древесныхъ опилокъ) узнается также при взбалтываніи съ холоднымъ эфиромъ. Онѣ всплываютъ на поверхность и тогда ихъ сливаютъ. Песокъ удаляютъ посредствомъ просѣиванія. Въ однородномъ желѣзѣ (сталь и ковкое желѣзо) для отдѣленія желѣзныхъ стружекъ удобно употребить сильный подково-образный магнитъ, плечи котораго обвертываются пергаментной бумагой.

Сверленіе должно производиться настолько медленно, чтобы не было замѣтнаго нагрѣванія. Температура металла ни въ какомъ случаѣ не должна превышать 200°. Это необходимо для того, чтобы избѣгнуть, во-первыхъ, измѣненія вида углерода, во-вторыхъ, разложешя смазочнаго матеріала.

Если желѣзо покрыто окисью (окалиной или ржавчиной), то необходимо его раннее очистить, для чего лучше всего обрабатывать его напильникомъ до полученія блестящей поверхности. Такимъ же образомъ удаляется приставивій песокъ. Если желѣзо содержитъ раковины, шлаки и проч., то при сверленіи пробы необходимо ихъ избѣгать.

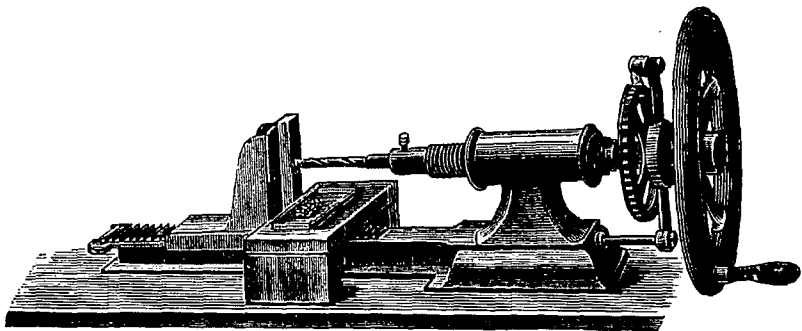
Первые стружки нужно отбросить, тѣ-же, которыя пойдутъ на изслѣдованіе, должны быть сохраняемы въ сухой и плотно закрываемой стеклянной посудѣ.

Сверленіе желѣза производится горизонтально или съ малымъ уклономъ кверху; стружки собираются на глянцевитой бумагѣ и затѣмъ перемѣшиваются. Для точныхъ анализовъ недостаточно смѣшивать полученныя стружки обыкновеннымъ образомъ, а нужно ихъ измельчить въ агатовой ступкѣ и нѣсколько разъ просѣять. Изъ полученныхъ порошковъ составляютъ новыя смѣси. Это необходимо при большихъ пробахъ графитистаго желѣза, такъ какъ разныя зернышки его могутъ содержать разныя количества графита.

Во всѣхъ случаяхъ сверленіе хорошо производить посредствомъ машиннаго привода, хотя для маленькой лабораторіи достаточно имѣть ручной приводъ. Весьма удобный ручной сверлильный станокъ (по Blair'у) изображенъ на фиг. 1.

Хрупкіе сорта желѣза, напр., зеркальный чугунокъ, закаленную сталь и проч., измельчаютъ молоткомъ на наковальнѣ, а затѣмъ въ стальной ступкѣ, которая внутри закалена,

Фиг. 1.



Сверлильный станокъ.

а снаружи отпущена. Нижній конецъ пестика тоже закаленъ, чтобы не ломался при ударахъ.

Отверстіе ступки во время измельченія покрываютъ жестянымъ кружкомъ.

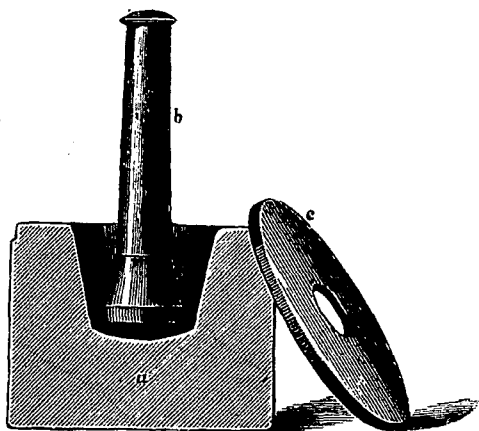
На фиг. 2 изображена ступка очень удобной формы.

Фиг. 2.

**Обнаруженіе присутствія углерода.**

**Обнаруженіе присутствія углерода вообще.**

Нужно принять за правило, что *оселъзо, употребляемое въ технику, всегда содержитъ углеродъ.*



Ступка

Если сомнѣваются въ присутствіи углерода въ мягкомъ, т. е. въ почти чистомъ, желѣзѣ или въ какомъ-нибудь сплавѣ, то растворяютъ ихъ стружки или порошкообразныя пробы въ азотной кислотѣ уд. в. 1,2. Если получается бурый или

буроватый растворъ, то это указываетъ на *присутствіе* углерода.

Если же въ испытуемомъ матеріалѣ имѣются мѣдь, хромъ и кобальтъ, то, пользуясь этимъ способомъ, можно и не замѣтить углерода, такъ какъ металлы эти даютъ окрашенный растворъ.

Въ этомъ случаѣ не остается ничего другого, какъ обнаружить углеродъ какимъ-нибудь изъ количественныхъ способовъ, о которыхъ говорится ниже.

Въ общемъ нужно замѣтить, что качественное опредѣленіе какого-нибудь элемента въ желѣзѣ врядъ ли допускаетъ болѣе простой методъ, чѣмъ количественное опредѣленіе, а поэтому благоразумнѣе всего работать съ самага начала такъ, какъ будто требуется опредѣлить не только видъ, но и количество соотвѣтствующихъ элементовъ.

### Обнаруженіе вида углерода.

Графитовидный углеродъ узнаютъ обыкновенно простымъ глазомъ по одному виду желѣза; углеродъ карбида (Carbidkohle) узнаютъ подъ микроскопомъ по узламъ карбида, и присутствіе его указываетъ всегда на присутствіе углерода закала (Härtungskohle).

Вотъ систематическій ходъ анализа для обнаруженія всѣхъ четырехъ видовъ углерода т. е. графита, углерода отжига (Temperkohle), углерода закала (Härtungskohle) и углерода карбида (Carbidkohle), когда они находятся вмѣстѣ:

6 гр. стружекъ или крупнаго пороника тщательно перемѣшиваются.

1. 0,5 гр. пробы растворяютъ въ пробиркѣ въ 5 к. см. азотной кислоты уд. в. 1,2 при слабомъ нагрѣваніи, пока не прекратится выдѣленіе газовъ.

а) Растворъ остается *безцвѣтнымъ*—отсутствіе *аморфнаго углерода*.

б) Растворъ окрашенъ въ *бурый* цвѣтъ — присутствіе *аморфнаго углерода*.

2. Когда аморфный углеродъ найденъ, то дальше поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 2 гр. пробы обрабатываютъ на холоду 25 к. см. соляной кислоты уд. в. 1,12 (которая растворяетъ только углеродъ закала). Осадокъ собираютъ на



асбестовомъ фильтрѣ, промываютъ холодной соляной кислотой, затѣмъ водой; послѣ этого растворяютъ его въ азотной кислотѣ.

а) Растворъ остается *безцвѣтнымъ* — отсутствіе *углерода-карбида*.

б) Растворъ окраенъ въ *бурый* цвѣтъ — присутствіе *углерода карбида*.

Въ обоихъ случаяхъ въ растворѣ находится углеродъ закала, такъ какъ углеродъ карбида (Carbidkohle) въ желѣзѣ одинъ никогда не встрѣчается, а углеродъ закала можетъ находиться и безъ углерода-карбида.

3. 2 гр. пробы растворяютъ при нагрѣваніи въ 25 к. см. соляной кислоты уд. в. 1,12; осадокъ кипятятъ съ азотной кислотой.

а) Осадокъ не показываетъ черныхъ крупинокъ и при сжиганіи не даетъ угольной кислоты—*отсутствіе углерода графита*.

б) Осадокъ показываетъ черныя частички. Тогда рассматриваютъ этотъ осадокъ черезъ лупу, а пробу желѣза подъ микроскопомъ:

α) Въ осадкѣ замѣчается *кристаллическій углеродъ*; въ желѣзѣ видны черныя полосы (листочки)—*присутствіе графита*.

β) Въ осадкѣ имѣются безформенныя листочки, только нѣкоторые изъ нихъ имѣютъ правильныя очертанія; въ желѣзѣ видны узлы—*присутствіе углерода отжига*.

с) Осадокъ не показываетъ черныхъ частичекъ, но даетъ при сжиганіи угольную кислоту—присутствіе малаго количества *углерода отжига*.

### Опредѣленіе содержанія углерода.

При количественномъ опредѣленіи содержанія углерода въ желѣзѣ узнаютъ или содержаніе *всего углерода* или *графита* или же только *аморфнаго* углерода. Опредѣливъ содержаніе перваго или одного изъ двухъ послѣднихъ углеродовъ, можно опредѣлить количество другихъ по разности.

Методовъ для достаточно точнаго опредѣленія количества углерода закала и углерода карбида, когда они находятся вмѣстѣ, пока еще не имѣется. Приблизительно вѣрное опредѣленіе даетъ отдѣленіе посредствомъ холодной соляной кислоты.

## Опредѣленіе общаго еодержанія углерода.

Методы, примѣняемые для опредѣленія общаго содержанія углерода, основаны или на непосредственномъ изслѣдованіи испытуемаго желѣза, или же на предварительномъ удаленіи желѣза чрезъ улетучиваніе, или же черезъ раствореніе. Во всѣхъ случаяхъ углеродъ превращаютъ въ угольную кислоту, а послѣдняя поглощается и взвѣшивается или же измѣряется по объему. Лишь въ рѣдкихъ случаяхъ употребляютъ другой способъ, состоящій въ выдѣленіи углерода, который и взвѣшиваютъ.

### А. Опредѣленіе общаго содержанія углерода черезъ непосредственное сожиганіе желѣза.

#### а) При помощи свободнаго кислорода.

(Методъ Берцелиуса).

Желѣзо, въ которомъ требуется опредѣлить общее содержаніе углерода по способу непосредственнаго сжиганія пробы, должно быть употребляемо въ самомъ мелко измельченномъ видѣ, въ особенности, если результаты должны быть довольно точны. При мягкихъ сортахъ желѣза пробу лучше готовить очень твердымъ напильникомъ, чѣмъ сверломъ.

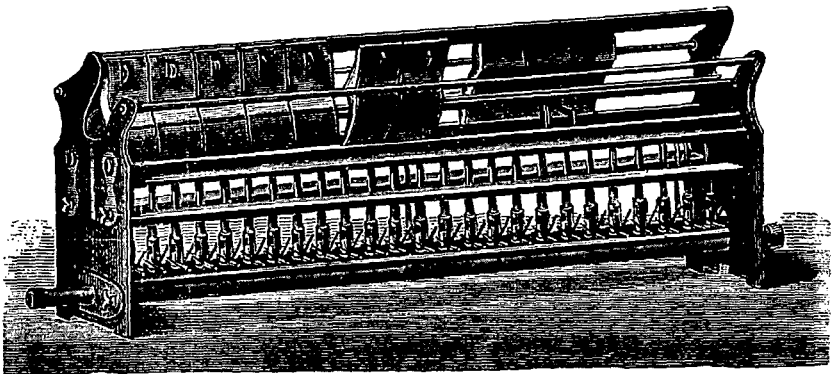
Употребляемая для сожиганія печь, изображена на фигурѣ 3. Она нагрѣвается газомъ, протекающимъ черезъ 12 до 25 Бунзеновскихъ горѣлокъ, изъ которыхъ каждая можетъ быть урегулирована относительно притоковъ воздуха и газа\*). Горѣлки насажены на общей трубѣ, по которой протекаетъ газъ изъ газопровода, съ которымъ она соединяется резиновой трубкой. Эта газопроводная труба находится въ нижней части желѣзнаго нитатива, въ верхней части котораго лежитъ трубка для сожиганія; послѣдняя покоится въ желобкѣ изъ кровельнаго желѣза или глины, выложенномъ внутри жженой магнезіей или асбестомъ. Те-

---

\*) Въ настоящее время можно предположить, что во всѣхъ лабораторіяхъ, въ которыхъ производятся анализы желѣза, имѣется свѣтильный газъ. Тамъ, гдѣ нѣтъ, газоваго освѣщенія, можно безъ большихъ расходовъ держать въ лабораторіяхъ генераторъ для газа.

плота удерживается кафелями изъ огнеупорной глины, которыя, смотря по надобности, могутъ быть сложены такъ, что вверху остается только узкая щель для выхода продуктовъ горѣнія.

Фиг. 3.



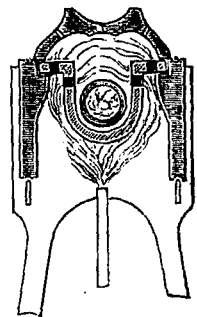
Печь для сожиганія.

Нѣсколько иное, но довольно удобное устройство распстраненія пламени и кафелей изображено на фигурѣ 4<sup>1)</sup>. Трубка для сожиганія, состоящая изъ глазурированной фаянса, открыта съ обоихъ концовъ.

Способъ наполненія ея можно видѣть на рис. 5<sup>2)</sup>.

Между *a* и *b* находится смѣсь окисленныхъ мѣдныхъ стружекъ и зеренъ окиси мѣди, а по обѣимъ сторонамъ этой смѣси заложены мѣдныя или платиновыя сѣтки, обращенныя своими выпуклыми поверхностями во внутрь. Въ части трубы *bc* находится свернутая изъ проволоочной сѣтки и окисленная мѣдная спираль; въ части *ad* находится платиновая или фарфоровая лодочка съ испытуемымъ веществомъ, а въ части *ed* опять мѣдная окисленная спираль.

Фиг. 4.



Направленіе пламени

<sup>1)</sup> Fresenius Quantitiv. anal. 2, 33.

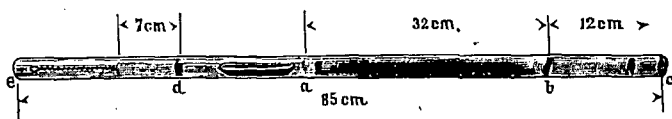
<sup>2)</sup> Тамъ же, стр. 34.

Трубка для сожиганія, уложенная на свое мѣсто, закрывается каучуковыми пробками (съ 1 отверстіемъ) и соединяется съ одной стороны съ трубкой, содержащей хлористый кальцій, затѣмъ съ кали аппаратомъ и съ приборомъ для высасыванія газовъ, а съ другой стороны съ аппаратами для очищенія и сушки газовъ, соединенными съ газометромъ.

Изъ вышеупомянутыхъ аппаратовъ содержатъ: *a* (фиг. 6) и *a'*—растворъ ѣдкаго кали, *b* и *b'* въ  $\frac{2}{3}$  своего объема натровую известь, а въ верхней трети — хлористый кальцій, *и*—образныя трубки *сс*—хлористый кальцій.

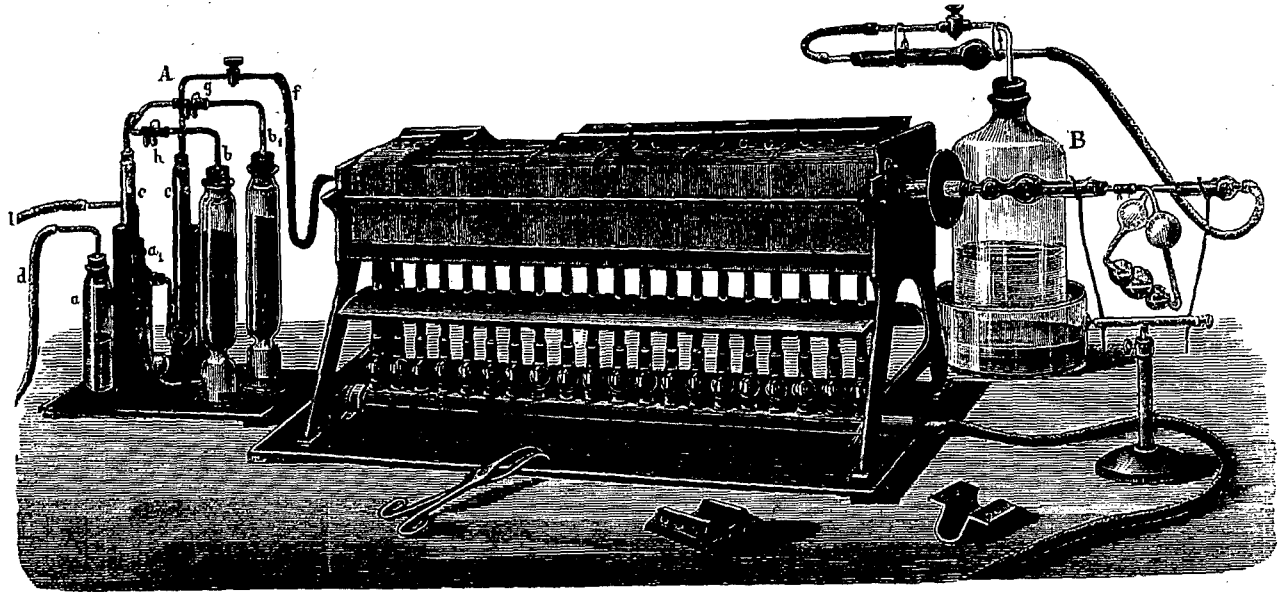
*a* соединенъ при помощи резиновой трубки *d* съ газометромъ, наполненнымъ кислородомъ; *a'* при помощи трубки *l*—съ газометромъ съ воздухомъ; трубка *c*, черезъ которую проходятъ воздухъ или кислородъ въ трубу для сжиганія, соединена съ послѣдней посредствомъ трубки *g* съ краномъ и резиновой трубки *f*.

Фиг. 5.



Работа производится слѣд. образомъ: сперва осторожно зажигаютъ всѣ горѣлки подъ трубкой для сожиганія и пропускаютъ черезъ послѣднюю медленную струю воздуха; затѣмъ вынимаютъ мѣдную спираль, ближайшую къ газометру вставляютъ лодочку съ испытуемымъ веществомъ и вкладываютъ обратно спираль, послѣ чего соединяютъ противоположную часть трубки (надѣвъ предварительно на конецъ ея кружокъ изъ жести или глины, защищающій приборы отъ теплоты печи) съ высасывающимъ аппаратомъ В. Послѣдній соединенъ посредствомъ стеклянной трубки съ краномъ съ трубкой, наполненной въ одной части хлористымъ кальціемъ, а въ другой натровой известью. Высасывающій аппаратъ состоитъ изъ стекляннаго колокола, опущеннаго въ чашку съ водой. Открывъ кранъ, всасываютъ воду настолько, чтобы разница высотъ въ колоколѣ и въ чанкѣ была 12—15 см. Аппаратъ этотъ имѣетъ цѣлью не только уменьшить давленіе въ трубкѣ для сожиганія, вызванное кали аппаратомъ, но и испытать весь аппаратъ на воздухонепроницаемость.

Фиг. 6.



Печь для сжиганія со вспомогательными приборами и аспираторомъ,

Затѣмъ закрываютъ кранъ аппарата для сунки, открываютъ кранъ высасывателя и нагрѣваютъ передній конецъ трубки для сожиганія, а также мѣдную спираль на заднемъ концѣ ея до темно-краснаго каленія; открываютъ кранъ сунильнаго аппарата и пропускаютъ медленную струю кислорода, которая должна препятствовать обратному току продуктовъ сжиганія. Нагрѣваніе пробы регулируется закрываніемъ или открываніемъ кафелей. Когда окисленіе близится къ концу, то тунатъ сгонъ подъ мѣдной спиралью въ *ed* и пропускаютъ болѣе сильную струю кислорода, которая завершаетъ сжиганіе и окисляетъ раскисленную мѣдь. Окись мѣди имѣетъ цѣлью превратить не вполне окислившійся углеродъ въ угольную кислоту. Мѣдная спираль, находящаяся передъ пробой, имѣетъ ту же цѣль, именно окислить газы, въ случаѣ обратнаго ихъ теченія.

Послѣ всего этого пропускаютъ струю воздуха для окончательнаго окисленія и для удаленія изъ аппаратовъ кислорода, тунатъ всѣ газовыя горѣлки, закрываютъ кранъ всасывателя и разобщаютъ послѣдній съ поглощающими аппаратами. Послѣ полнаго охлажденія ихъ взвѣшиваютъ.

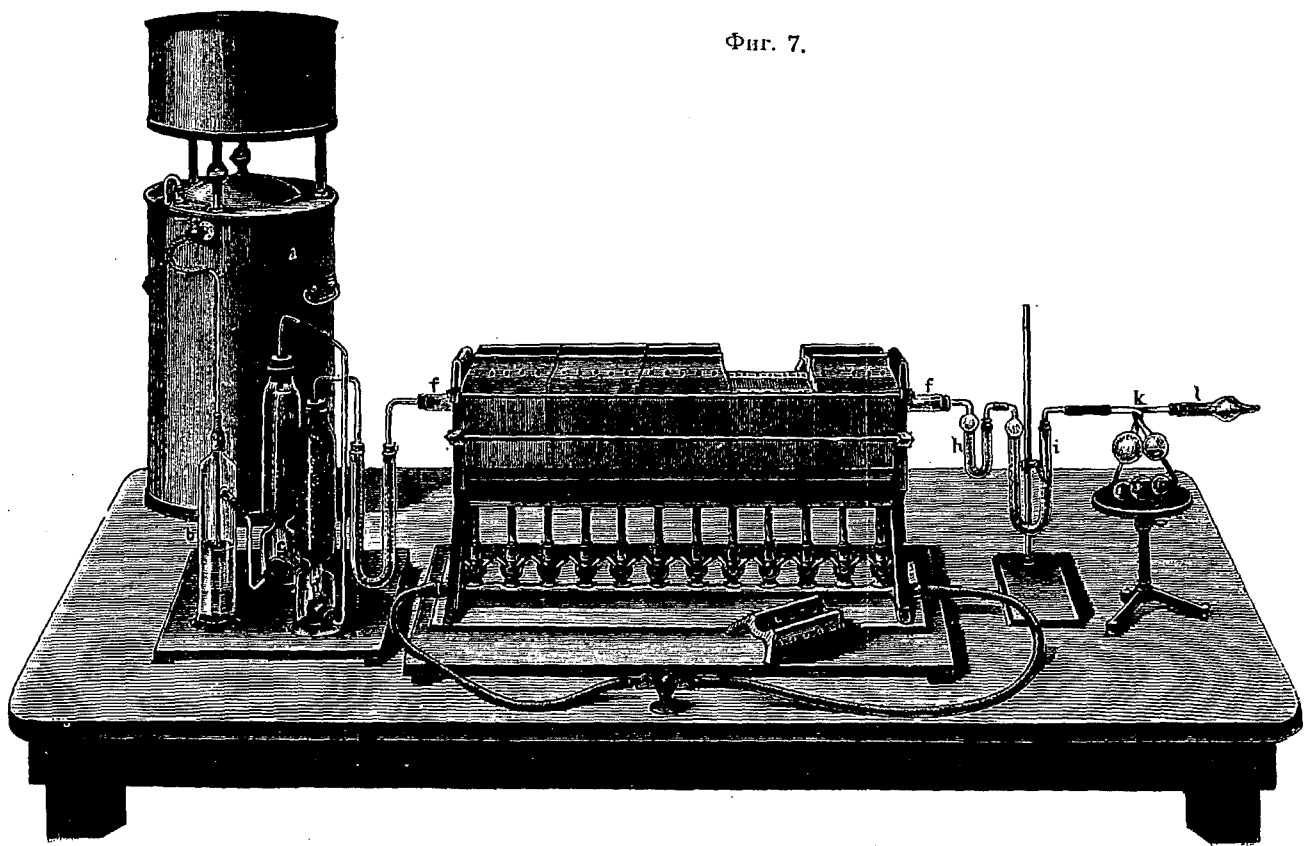
**Видоизмѣненія способа.** вмѣсто бусъ, смоченныхъ растворомъ хромовой кислоты и употребляемыхъ для поглощенія выдѣляющейся сѣрнистой кислоты, можно наполнить трубки кусками сплавленной смѣси нейтральнаго и кислаго хромистаго калия.

Можно также съ успѣхомъ замѣнить высасыватель газометромъ, поставленнымъ на противоположномъ концѣ трубки (см. фигуру 7).

На практикѣ, какъ наполненіе трубы, такъ и установка всего прибора совершается гораздо проще, что видно изъ слѣдующаго примѣра.

**Примѣръ:** Цѣлесообразная печь для сожиганія имѣетъ 750 мм. длины и 25—30 Бунзеновскихъ горѣлокъ. Трубка для сжиганія изъ фаянса покрыта внутри глазурью, имѣетъ 700 мм. (отъ 600 мм. до 800 мм.) длины, при внутреннемъ діаметрѣ въ 15—18 мм. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Сравни Kerl, Eisenprobirkunst, S. 41 и Post, Chem. techn. Anal 1, 455 и 456.



Печь для сожиганія съ вспомогательными приборами и газометромъ.

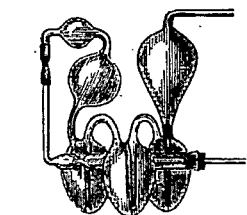
Сперва въ трубку вкладываютъ неплотную, хорошо прокаленную асбестовую пробку въ 20 мм. длины на разстояніи около 120 мм. отъ конца трубки, прилегающаго къ кали-аппарату *к* (см. фиг. 7), послѣ этого наклоняютъ трубку и всыпаютъ въ нее на асбестовую пробку столько окиси мѣди, чтобы она занимала приблизительно  $\frac{2}{3}$  длины трубки. Эта окись мѣди должна быть прокалена при доступѣ воздуха настолько, чтобы отходящіе газы не окрашивали синей лакмусовой бумажки въ красный цвѣтъ<sup>1)</sup>. Затѣмъ кладутъ трубку горизонтально и вставляютъ лодочку съ отвѣшенной пробой, длиною въ 90 мм., шириною въ 12 мм. и высотой въ 3 мм. Весьма мелко измельченная проба должна лежать въ лодочкѣ тонкимъ слоемъ. Для анализа берутъ 4 гр. чугуна, 5 гр. стали или 6 гр. желѣза.

Вспомогательные аппараты соединяются съ трубкой, какъ указано на фиг. 7. Съ одной стороны (гдѣ проба) находится газометръ *а* (для воздуха) съ промывной стеклянкой *б*, наполненной крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, которая соединена съ аппаратомъ *с*, наполненнымъ кусками пемзы, смоченными концентрированной сѣрной кислотой. Аппаратъ этотъ соединенъ съ аппаратомъ *д*, содержащимъ куски ѣдкаго кали, а послѣдній—съ *и*-образной трубкой *е*, содержащей хлористый кальцій. Съ другого конца трубки находятся: *и*-образная трубка *ж*, наполненная бусами, смоченными 20—25 каплями насыщеннаго раствора хромовой кислоты, затѣмъ трубка *и* съ хлористымъ кальціемъ и, наконецъ, кали-аппаратъ *к* съ трубочкой *л*, наполненной хлористымъ кальціемъ или ангидридомъ фосфорной кислоты.

Фиг. 8.

На трубку *л* надѣваютъ кусокъ резиновой трубки со стеклянной палочкой и открываютъ газометръ. Если всѣ соединенія въ аппаратѣ достаточно плотны, то токъ воздуха прекращается черезъ нѣсколько секундъ.

Вмѣсто изображеннаго на фиг. 6 и 7 кали-аппарата, съ большимъ удобствомъ употребляютъ кали-аппаратъ Гейслера, изображенный на фиг. 8. Онъ наполняется 75 гр. ѣдкаго кали, а въ горизонтальныхъ его трубкахъ помѣщается ангидридъ фосфорной



Кали-аппаратъ Гейслера.

<sup>1)</sup> При полученіи окиси мѣди изъ сѣрнокислой мѣди часто остается немного сѣрной кислоты.



кислоты; подобный аппарат поглощает 1,5—2 гр. угольной кислоты.

Кали-аппарат взвѣшиваютъ, соединяютъ его съ соответствующими трубками, испытываютъ запоръ на плотность и снимаютъ резиновую трубку со стеклянной пробкой; затѣмъ начинаютъ мало-по-малу нагрѣвать окись мѣди со стороны кали-аппарата и доводятъ постепенно всю трубку и лодочку до краснаго каленія. Съ начала нагрѣва все время пропускаютъ струю воздуха съ такой скоростью, чтобы черезъ промывную стклянку проходило не болѣе 2 пузырьковъ въ секунду.

Послѣ получасоваго накаливанія замѣняютъ воздухъ кислородомъ, который пропускаютъ 2—3 часа; затѣмъ опять начинаютъ пропускать воздухъ, который вытѣсняетъ изъ аппаратовъ кислородъ и угольную кислоту; при этомъ начинаютъ охлаждать трубку, закрывая постепенно газовыя горѣлки, но въ обратномъ порядкѣ, чѣмъ при зажиганніи.

Кали-аппаратъ взвѣшиваютъ и увеличеніе его вѣса даетъ намъ вѣсъ угольной кислоты. 100 вѣс. частей угольной кислоты содержатъ 27,27 вѣсов. частей углерода или вѣсъ углерода равенъ  $\frac{3}{11}$  вѣса угольной кислоты.

### Недостатки способа.

Методъ этотъ обладаетъ слѣдующими недостатками:

- 1) Трудность измельченія желѣза.
- 2) Возможность спеканія при сильномъ накаливанніи.
- 3) Неполное сгораніе углерода.
- 4) Продолжительность.

Для сокращенія времени наблюдаютъ—поглощаются ли еще пузырьки угольной кислоты и когда поглощеніе прекратилось—заканчиваютъ сжиганіе. Приемъ этотъ, однако, легко вводитъ въ заблужденіе, такъ какъ послѣ продолжительнаго прокаливанія въ струѣ кислорода (даже черезъ нѣсколько часовъ) проба все еще содержитъ не окисленный углеродъ, вслѣдствіе чего, не смотря на то, что приемъ этотъ практикуется довольно часто, его слѣдуетъ признать слишкомъ неточнымъ даже для сравнительныхъ опытовъ, а слѣдовательно непригоднымъ для практики.

**б) Способъ съ хромовокислымъ свинцомъ и хлорноватокаліевою или двухромовокаліевою солью.**

(Методъ Regnault et Lorenz'a),

Вмѣсто сжиганія въ кислородѣ воздуха и въ свободномъ кислородѣ, употребляютъ также кислородъ смѣси хромовокислаго свинца съ хлорноватокаліевою солью или съ двухромовокаліевою солью <sup>1)</sup>). Весьма мелко-измельченное углеродистое желѣзо съ смѣсью, составъ которой будетъ указанъ ниже, помѣщаютъ въ стеклянную трубку, конецъ которой вытянуть остриемъ и загнуть нѣсколько кверху. Желѣза берется отъ 1 до 3 гр., въ зависимости отъ содержанія углерода. Смѣсь составляется слѣдующимъ образомъ: на 1 ч. желѣза берутъ 15 ч. сплавленнаго и измельченнаго хромовокислаго свинца и смѣшиваютъ въ ступкѣ съ 1½ ч. сплавленной и измельченной хлорноватокаліевою соли или двухромовокаліевою солью.

По окончаніи реакціи отламываютъ запаянный кончикъ острия трубки и пропускаютъ очищенный воздухъ, чтобы вытѣснить углекислоту, оставшуюся въ аппаратѣ.

Этотъ методъ, имѣя тѣ же недостатки, что и способъ сжиганія въ печи, представляетъ еще затрудненіе при наполненіи трубки вышеупомянутой смѣсью.

(Методъ Лоренца).

Д-ръ Рихардъ Лоренцъ описалъ <sup>2)</sup> для опредѣленія углерода способъ, который весьма удобенъ для опредѣленія углерода въ нормальныхъ пробахъ желѣза, но слишкомъ дорогъ для постояннаго примѣненія его въ желѣзнодорожныхъ лабораторіяхъ, такъ какъ употребляемая здѣсь фарфоровая трубка слишкомъ быстро портится.

Отъ 2 до 4 гр. желѣза помѣщаютъ въ фарфоровую лодочку длиною въ 15 мм. и покрываютъ слоемъ мелко истолченного, но не сплавленнаго хромовокислаго свинца.

Лодочка вставляется въ фарфоровую трубку, а послѣдняя—въ печь съ дутьемъ. Эта печь должна давать очень высокую температуру, для чего употребляютъ дутье съ упругостью въ ¾ атмосферы. Въ теченіе 5 минутъ достигается требуемая температура бѣлаго каленія, при чемъ она можетъ быть повышена и до размягченія фарфора.

<sup>1)</sup> По Regnault и Blair'y: The chemical analysis of Iron стр. 107.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, выпускъ II, стр. 13 и 14.

Трубка, длиною 70 см., а діаметромъ (внутреннимъ) 14 мм. соединена съ одной стороны съ газометрами, для воздуха и кислорода, имѣющими необходимыя промывныя стклянки и приборы для сушки газовъ, съ другой же стороны посредствомъ стеклянной трубки съ другой фарфоровой трубкой, наполненной окисью мѣди и находящейся въ обыкновенной печи для сжиганія. На концѣ второй трубки находится промывная стклянка, наполненная сѣрной кислотой, выдутая изъ цѣльнаго куска. Если приборъ соединенъ резиновыми пробками, то послѣднія необходимо охлаждать.

Когда аппаратъ весь собранъ, то начинаютъ постепенно накаливать трубку, содержащую окись мѣди и въ то же время пропускаютъ черезъ весь аппаратъ сухой воздухъ.—Промывная стклянка соединена съ маленькимъ промывнымъ аппаратомъ, наполненнымъ сѣрной кислотой или же ангидридомъ фосфорной кислоты; онъ имѣетъ цѣлью воспрепятствовать водѣ при сильномъ выдѣленіи газовъ проникнуть во взвѣшенныя трубки. Затѣмъ слѣдуютъ 2 взвѣшенныя трубки, наполненныя натристой известью, и, для предохраненія отъ обратнаго теченія угольной кислоты, вставляется еще одна не взвѣшенная трубка съ натристой известью.

Послѣ этого печь зажигаютъ и минутъ черезъ 5 уже достигаютъ температуры бѣлаго каленія, при чемъ притокъ газа постоянно регулируется.

Черезъ 10 минутъ процессъ оконченъ, послѣ чего пропускаютъ черезъ весь аппаратъ воздухъ для вытѣсненія кислорода.

Въ пользу этого метода говоритъ то, что при высокой температурѣ оба дѣйствующія другъ на друга вещества находятся въ расплавленномъ состояніи, вслѣдствіе чего взаимодействие между ними сильнѣе; кромѣ того, всѣ образующіеся газы проходятъ надъ окисью мѣди, такъ что и окись углерода тоже окисляется въ угольную кислоту.

Весь процессъ продолжается отъ 30 до 40 минутъ.

### с) Съ окисью мѣди (Методъ Кудерната).

Смѣсь углеродистаго желѣза съ тройнымъ или четвернымъ еще лучше съ шестернымъ количествомъ прокаленной окиси мѣди сжигаютъ въ мѣдной лодочкѣ. Такъ какъ,

однако, смѣсь эта легко плавится<sup>1)</sup> и удерживаетъ углеродъ, то способъ этотъ не точенъ. Впрочемъ, способъ этотъ для ускоренія комбинируютъ съ „методомъ сожиганія посредствомъ кислорода“ а).

#### д) Съ хромовой и сѣрной кислотой.

Окисленіе хромовой и сѣрной кислотой происходитъ мокрымъ путемъ, въ отличіе отъ вышеописанныхъ методовъ, гдѣ окисленіе производится сухимъ путемъ. Но въ виду большаго количества выдѣляющихся газовъ, способъ этотъ не можетъ быть рекомендованъ непосредственно для углеродистаго желѣза, но только для осадка, богатаго углеродомъ. Выполненіе этого способа будетъ описано ниже (подъ буквой В).

### В. Отдѣленіе углерода и сожиганіе его.

Въ методахъ, служащихъ для отдѣленія углерода и не большаго количества другихъ веществъ (вполнѣ или большей частью) отъ желѣза (послѣ чего остатокъ сожигаютъ), употребляютъ разные способы, какъ для сожиганія, такъ и для поглощенія получаемой угольной кислоты и каждый изъ нихъ можетъ быть соединенъ съ однимъ изъ методовъ для отдѣленія углерода.

Поэтому опишемъ раньше методы для отдѣленія. Изъ всѣхъ предложенныхъ методовъ годны только тѣ, которые отдѣляютъ весь углеродъ, независимо отъ вида, въ которомъ онъ находился въ желѣзѣ.

#### 1. Отдѣленіе углерода.

Отдѣленіе углерода ничуть не обуславливаетъ полученія изъ изслѣдуемаго желѣза остатка, содержащаго *исключительно* одинъ углеродъ, но остатокъ этотъ долженъ *главнымъ образомъ* состоять изъ углерода и содержать *весь* углеродъ желѣза.

Методы для отдѣленія углерода дѣлятся на такіе, гдѣ удаляется желѣзо одно или же вмѣстѣ съ другими элементами, посредствомъ *растворенія* и на такіе, гдѣ оно *улетучивается*.

Это случается въ особенности тогда, когда для сожиганія употребляютъ сразу кислородъ, а не воздухъ.

# 1. Отдѣленіе углерода посредствомъ растворенія желѣза.

а) съ двойной солью двухлористой мѣди и хлористаго аммонія.

(Методъ Pearce и Creath).

300 гр. двойной или двухлористой мѣди и хлористаго аммонія растворяютъ въ одномъ литрѣ воды. Для каждого грамма желѣза берутъ 50 см. этого раствора.

Растворъ вливаютъ въ стаканъ, всыпаютъ отвѣненную пробу мелко измельченнаго желѣза и размѣшиваютъ палочкой (берутъ: чугуна отъ 1 до 2 гр., стали 3 гр. и желѣза 5 гр.), затѣмъ стаканъ прикрываютъ часовымъ стеклышкомъ и нагреваютъ до 60—70° С.

Черезъ 20—25 минутъ все желѣзо уже растворилось, а металлическая мѣдь, выдѣлившаяся вначалѣ реакціи, опять успѣла раствориться, образовавъ соответствующее количество однохлористой мѣди. Для растворенія же образовавшихся основныхъ солей и для удержанія въ растворѣ трудно растворимой однохлористой мѣди — прибавляютъ до 20 к. см. соляной кислоты, причемъ послѣднее производится только послѣ полного растворенія желѣза.

Сильнымъ магнитомъ пробуютъ, не находится ли на днѣ стакана не разложенное углеродистое желѣзо.

Остатокъ собираютъ на асбестовый фильтръ въ воронкѣ, имѣющей 5 см. въ верхнемъ діаметрѣ и отводную трубочку въ 30—40 см.

**Видоизмѣненія способа.** Вмѣсто хлористаго аммонія, можно въ качествѣ растворителя, употреблять хлористый калий или натрій (Методъ Richter'a), причемъ, однако, увеличивается продолжительность способа. Преимущество этого способа состоитъ въ томъ, что не получается летучихъ солей, какъ, напримѣръ, хлористый аммоній. Не смотря на это, способъ этотъ, однако, для практики рекомендовать нельзя.

Часто замѣняютъ двойную соль обыкновенной двухлористой мѣдью, при чемъ получаютъ довольно благопріятные результаты; выдѣлившуюся металлическую мѣдь растворяютъ (но только по прекращеніи выдѣленія газовъ), прибавивъ хлорнаго желѣза при нагреваніи.

Послѣдній методъ употребляется на практикѣ очень часто, хотя весь углеродъ рѣдко остается въ остаткѣ. Такъ, напр.,

въ литомъ желѣзѣ (бѣдномъ углеродомъ) получаютъ на 10—20% углерода меньше, чѣмъ на самомъ дѣлѣ имѣется, но при равныхъ условіяхъ работы и съ однородными сортами желѣза, потеря бываетъ почти всегда одинаковая.

**б) съ мѣднымъ купоросомъ.**  
(Методъ Parry, Langley и др.).

1 ч. мѣднаго купороса растворяютъ въ 5 ч. воды; раствора этого готовятъ около 10 литровъ и прибавляютъ къ нему слабого раствора ѣдкаго натра до тѣхъ поръ, пока не получится муть, т. е. пока вся свободная кислота не будетъ нейтрализована.

Или же растворяютъ въ водѣ одинаковые эквиваленты сѣрнокислой мѣди и хлористаго натрія. Во всемъ же остальномъ ходъ работъ въ обоихъ случаяхъ одинаковъ съ а). Выдѣлившуюся металлическую мѣдь и въ этомъ случаѣ растворяютъ въ соляной кислотѣ, двухлористой мѣди или хлорномъ желѣзѣ. До прибавленія этихъ растворителей нужно, однако, испробовать, не притягивается ли остатокъ, находящійся на днѣ стакана, магнитомъ, т. е. не находится ли тамъ еще не разложенное углеродистое желѣзо; если послѣднее обнаружено, то слѣдуетъ продолжать нагрѣваніе.

Этотъ методъ требуетъ, однако, больше времени, чѣмъ а) и, кромѣ того, и не отличается большей точностью, такъ какъ здѣсь, какъ и тамъ при недосмотрѣ или же при невыполненіи предписываемыхъ правилъ, напр., при нагрѣвѣ выше 70° или прибавленіи соляной кисл. до полного растворенія желѣза, выдѣляются углеводороды и получается слишкомъ мало углерода.

Разложеніе желѣза бѣднаго углеродомъ происходитъ очень медленно, въ особенности, если не употреблять хлористаго натрія.

**в) съ хлористымъ серебромъ.**  
(Методъ Binks, Weyl и др.).

Для 3 гр. желѣза достаточно 20 гр. хлористаго серебра, которые сплавляютъ въ фарфоровомъ тигелькѣ въ королекъ.

Королекъ помѣщаютъ въ фарфоровую чанку діаметромъ въ 15 см. и прибавляютъ въ него грубо-измельченную пробу желѣза.

Ко всему этому прибавляютъ 300 куб. см. воды, подкисленной 2 каплями соляной кислоты и прикрываютъ чашку пришлифованнымъ стекломъ, задерживающимъ притокъ воздуха. — Реакція ( $\text{Fe} + 2\text{AgCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{Ag}$ ) требуетъ нѣсколькихъ дней.

Затѣмъ серебро удаляютъ, углеродистую массу промываютъ, оставшуюся окись желѣза растворяютъ въ небольшомъ количествѣ хлористоводородной кислоты и фильтруютъ.

Методъ этотъ требуетъ очень много времени, и поэтому рекомендованъ быть не можетъ.

#### д) съ іодомъ и бромомъ.

(Методъ Эггерца).

Способъ разложенія желѣза іодомъ и бромомъ, хотя и удобенъ для опредѣленія шлака въ желѣзѣ (о чемъ будетъ сказано ниже), но для отдѣленія углеродистаго остатка пригоденъ мало, такъ какъ, вслѣдствіе образованія летучихъ углеродистыхъ соединений, получается всегда слишкомъ мало углерода. Кроме того, при немъ невозможно примѣнить для сжиганія способъ съ кислородомъ или съ хромовой и сѣрной кислотой, такъ какъ въ остаткѣ имѣются галлоиды.

#### е) съ воздухомъ и водой.

(Методъ Berthier).

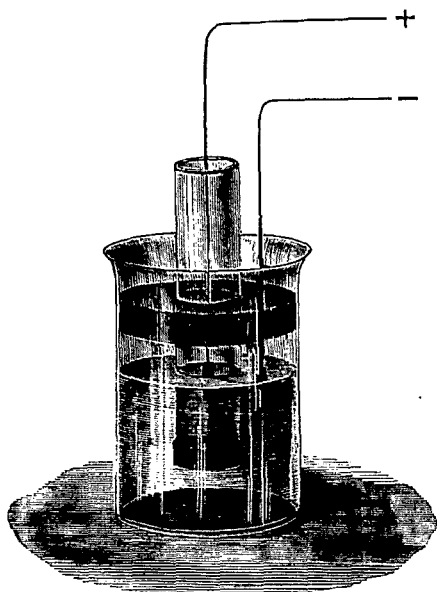
Этотъ способъ основанъ на совмѣстномъ дѣйствіи воздуха и воды на углеродистое желѣзо и образованіи ржавчины. Мелкія стружки смачиваютъ многократно водой, даютъ окислиться въ прикрытой фарфоровой чашкѣ, взбалтываютъ и сливаютъ жидкость; послѣдній остатокъ желѣза растворяютъ въ маломъ количествѣ разбавленной соляной кислоты. Углеродъ получается въ остаткѣ; способъ этотъ, однако-жь, требуетъ очень много времени и потому не удобенъ.

При пользованіи этимъ способомъ мелко измельченную пробу желѣза помѣщаютъ въ плоскую чашку, смачиваютъ водой, покрываютъ стекломъ и даютъ стоять 24 часа. Послѣ этого прибавляютъ 20—30 к. см. воды, размѣшиваютъ, сливаютъ жидкость въ стаканъ, остатку даютъ опять окислиться и эту операцію продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока все желѣзо не окислилось. Гидратъ окиси желѣза растворяютъ тогда въ слабой соляной кислотѣ, фильтруютъ и опредѣляютъ углеродъ.

f) съ соляной кислотой подъ вліяніемъ электрическаго тока.  
(Методъ Weyl'a).

Удобство этого способа заключается въ томъ, что можно употреблять не измельченные куски желѣза. Способъ этотъ почти незамѣнимъ для крѣпкихъ сортовъ желѣза, измельченіе которыхъ невозможно, какъ, напр., марганцовая, хромистая, никкелевая сталь и др.

Фиг. 9.



Разница въ вѣсѣ куска до и послѣ его обработки даетъ количество употребленнаго желѣза.

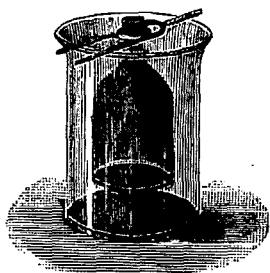
Аппаратъ представленъ въ фигурѣ 9.

Въ стаканъ опущенъ открытый цилиндръ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ обвязанный внизу пузыремъ, пергаментной бумагой или платиновой сѣткой; онъ удерживается въ стаканѣ пробкой, въ которую онъ вставленъ. Цилиндръ можно замѣнить бутылкой съ отбитымъ дномъ, удерживаемой за горлышко

проволокой, положенной на края стакана.

Изслѣдуемый кусокъ, вѣсомъ отъ 10 до 40 гр., лучше въ 20 гр., опускается въ цилиндръ съ соляной кислотой. Если употребляется бутылка, то кусокъ подвѣшивается снизу къ горлышку. Въ обоихъ случаяхъ кусокъ удерживается пинцетомъ съ платиновыми наконечниками, при чемъ нужно слѣдить, чтобы мѣста соприкосновенія пинцета съ желѣзомъ не смачивались—

Фиг. 10.



кислотой, такъ какъ иначе на этихъ мѣстахъ выдѣлится углеродъ, который

будетъ мѣшать процессу. Въ сущности даютъ погрузиться въ кислоту только части желѣза въ 5—6 гр. вѣсомъ.



Соляная кисл. (1 об. кисл. и 1 об. воды) должна находиться на одинаковой высотѣ внутри и внѣ цилиндра, даже и въ томъ случаѣ, когда цилиндръ внизу обтянуть перепонкой.

Металлическая ручка пинцета соединяется еще до погруженія желѣза съ положительнымъ полюсомъ (съ углемъ) элемента Бунзена.

Съ отрицательнымъ полюсомъ (съ цинкомъ) соединяется платиновая сѣтка, опущенная между цилиндромъ и стаканомъ.

Токъ долженъ быть такой силы, чтобы получилось только хлористое желѣзо, но не хлорное, что замѣтно будетъ по желто-зеленому окрашиванію раствора.

Спротивленіе тока регулируютъ посредствомъ опусканія и подыманія платиновой сѣтки, т. е. посредствомъ увеличенія и уменьшенія разстоянія между обоими электродами.

Черезъ нѣкоторое время, обыкновенно черезъ 12—14 час., въ растворъ переходятъ 5—6 гр. желѣза; тогда токъ прерываютъ, вынувъ платиновую сѣтку, и вынимаютъ пинцетъ съ кускомъ желѣза, обмываютъ послѣдній отъ нависшаго углерода, высушиваютъ по возможности быстро, сначала между пропускной бумагой, затѣмъ въ воздушной банѣ и взвѣшиваютъ.

**Мѣры предосторожности.** При употребленіи слишкомъ крѣпкой кислоты или же, когда большая часть углерода въ желѣзѣ находится въ аморфномъ состояніи, какъ, напр., въ зеркальномъ чугуна, углеродъ садится на платиновую сѣтку.

Въ случаѣ, если разбавленіе кислоты водой не помогаетъ, то одѣваютъ мембрану на дно цилиндра или бутылки.

Очень неприятно и при рыхломъ строеніи желѣза почти неизбежно то, что маленькіе куски отрываются желѣза и, падая на дно, выходятъ изъ сферы дѣйствія тока; помимо того, они даютъ углеводороды, что влечетъ за собой потерю углерода.

Въ этомъ заключается главное препятствіе для употребленія этого способа на практикѣ.

## 2. Отдѣленіе углерода посредствомъ улетучиванія желѣза.

### а) Улетучиваніе желѣза въ струѣ хлора. (Методъ Вёлера Wöhler).

Методъ этотъ основанъ на томъ, что при нагрѣваніи углеродистаго желѣза въ струѣ хлора все желѣзо <sup>1)</sup> улетучивается въ видѣ хлорнаго желѣза, а углеродъ остается. Съ углеродомъ остаются еще шлаки, окиси, а также хлористыя соединенія металловъ, которыя не летучи или менѣе летучи, чѣмъ хлорное желѣзо, какъ, напр., хлористый марганецъ ( $MnCl_2$ ).

Послѣднее обстоятельство и есть причина тому, что при изслѣдованіяхъ чугуновъ, богатыхъ марганцемъ, какъ, напр., зеркальнаго чугуна, ферромарганца, а также марганцовистой стали, приходится способъ этотъ видоизмѣнять. Неудобство этого метода состоитъ еще въ томъ, что необходимо употреблять совершенно сухую и свободную отъ кислорода струю хлора, ибо малѣйшая примѣсь влажности влечетъ за собою потерю углерода въ видѣ углеводородовъ, а примѣсь кислорода окисляетъ углеродъ. Всѣ эти необходимыя мѣры предосторожности затрудняютъ примѣненіе этого способа; удобенъ же онъ только тогда, когда предстоитъ дѣлать много пробъ заразъ, ибо разъ установленный аппаратъ даетъ возможность дѣлать одновременно до шести пробъ.

Хлоръ долженъ быть также свободенъ и отъ соляной кислоты. Этого лучше всего достигаютъ (по Намре <sup>2)</sup>), пропуская хлорный газъ маленькими пузырьками черезъ концентрированный растворъ марганцовокислаго калия (минеральнаго хамелеона).

### б) Способъ опредѣленія для сортовъ желѣза, свободныхъ отъ марганца или содержащихъ его въ маломъ количествѣ.

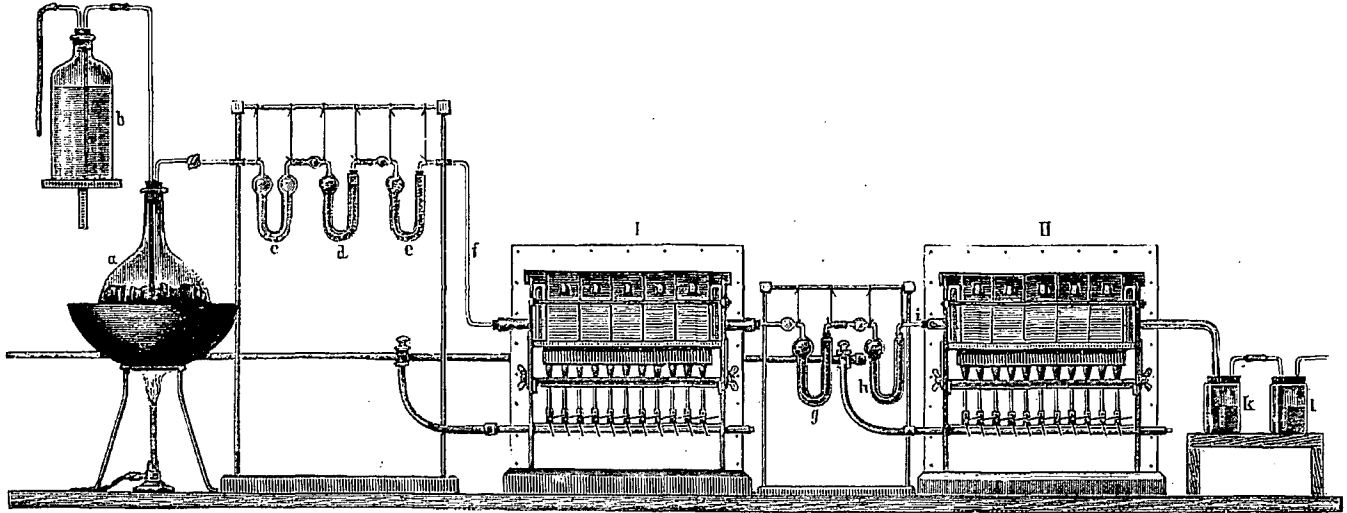
Взвѣшиваютъ 1 гр. чугуна или 3 гр. желѣза въ видѣ мелкихъ стружекъ или порошка и всыпаютъ тонкимъ слоемъ въ фарфоровую лодочку въ 75 мм. длины. Лучшій аппаратъ для этого предложенъ Blair'омъ.

Общее его устройство изображено (на фиг. 11).

<sup>1)</sup> Улетучиваются также при этомъ кремній, фосфоръ, сѣра и др.

<sup>2)</sup> Stahl und Eisen 1891, S. 151.

Фиг. 11.



Аппаратъ для улѣтучиванія хлорнаго желѣза

Колба *a* содержитъ перекись марганца (пиролюзитъ или бурый марганецъ) въ кускахъ; выше этой колбы находится стеклянка *b* съ крѣпкой продажной соляной кислотой; кислота попадаетъ въ *a* посредствомъ изогнутой трубки, доходящей почти до дна колбы *a*; послѣдняя вставляется въ водяную баню, подогреваемую снизу.

Отводная трубка изъ *a* находится въ соединеніи съ 3-мя  $\pi$ -образными трубками *c*, *d* и *e*, изъ которой первая содержитъ дистиллированную воду, вторая—куски пемзы, а третья—пемзу, смоченную крѣпкой сѣрной кислотой (послѣднюю можно наполнить также трехкальціевой или средней солью фосфорной кислоты), она соединяется съ фарфоровой трубкой печи I. Фарфоровая трубка, которая можетъ быть замѣнена тугоплавкой стеклянной трубкой большаго діаметра (60 мм.), содержитъ небольшіе куски древеснаго или ретортнаго угля; этотъ слой угля длиною около 200 мм. заключенъ, во избѣжаніе передвиженій, между двумя асбестовыми пробками. Эта трубка соединена посредствомъ двухъ  $\pi$ -образныхъ трубокъ *g* и *h*, наполненныхъ пемзой, смоченной крѣпкой сѣрной кислотой, съ фарфоровой или стеклянной трубкой второй печи II. Эта трубка оканчивается изогнутой подъ прямымъ угломъ трубкой, ведущей вначалѣ въ стеклянки *k* и *l*, наполненные на половину водой.

Всѣ отдѣльныя части соединены посредствомъ резиновыхъ трубокъ и пробокъ, а послѣднія залиты сверху парафиномъ. Плотность аппарата узнается посредствомъ продуванія. На всемъ протяженіи пузырьки должны быть одинаковой величины.

**Ходъ работы.** Въ колбу *a* наливаютъ соляной кислоты, пропускаютъ черезъ весь аппаратъ слабую струю хлора и зажигаютъ горѣлку подъ водяной баней; затѣмъ зажигаютъ горѣлки первой печи I и доводятъ трубу до темно краснаго каленія. Когда весь аппаратъ наполнится хлоромъ, то вынимаютъ заднюю пробку изъ трубки печи II, всовываютъ туда фарфоровую лодочку съ пробой желѣза приблизительно до середины трубки (что можно измѣрить стеклянной палочкой) и пропускаютъ черезъ холодную печь струю хлора въ продолженіи 10—15 мин., чтобы быть увѣреннымъ, что весь кислородъ удаленъ. Послѣ этого вставляютъ вынутую трубку, и черезъ нѣсколько минутъ зажи-

гають печь II, при чемъ вначалѣ зажигаютъ горѣлки на лѣвой сторонѣ. Жаръ долженъ быть достаточно силенъ, чтобы хлорное желѣзо могло улетучиться. Послѣднее осаждается на болѣе холодномъ концѣ трубки, струя хлора должна быть пущена настолько медленно, чтобы хлорное желѣзо не прошло въ промывныя стклянки *к* и *л*.

Когда выдѣленіе паровъ начнетъ прекращаться, то зажигаютъ слѣдующую горѣлку (вправо) и т. д., пока всѣ горѣлки не будутъ зажжены и все хлорное желѣзо не улетучится, для чего достаточно довести трубку до темно краснаго каленія. Послѣ полного охлажденія вынимаютъ изъ трубки фарфоровую лодочку и сохраняютъ ее подъ колоколомъ въ безвоздушномъ пространствѣ, пока не приступятъ къ сожиганію углерода.

**Мѣры предосторожности.** Трудность полученія струи хлора, вполне свободнаго отъ кислорода и угольной кислоты, устраняется проще всего тѣмъ, что все имѣющееся количество этихъ газовъ отъ трехкальціевой соли въ трубкѣ *в* пропускаютъ черезъ наполненную чистымъ углеродомъ и раскаленную трубку печи I, гдѣ вся угольная кислота восстанавливается въ окись углерода. Наконецъ, чтобы не допустить обратнаго поступленія кислорода въ аппаратъ, помѣщаютъ на концѣ отводной трубки изъ кали-аппарата нѣсколько *и*—образныхъ трубокъ, наполненныхъ хлоромъ; эти трубки должны имѣть большой объемъ, чтобы вмѣстить много хлору, такъ какъ реакція идетъ очень бурно.

**с) Способъ опредѣленія для сортовъ желѣза, болѣе богатыхъ марганцемъ.**

Для желѣза болѣе, но не очень богатаго марганцемъ, употребляется вышеописанный методъ во всѣхъ деталяхъ до выниманія лодочки. Вынувъ лодочку изъ трубки обливаютъ остатокъ холодной водой для растворенія хлористаго марганца, размѣшиваютъ, фильтруютъ черезъ асбестовый фильтръ <sup>1)</sup> и промываютъ холодной водой. Затѣмъ остатокъ помѣщаютъ опять въ лодочку, гдѣ его, прежде чѣмъ сжечь, просушиваютъ.

<sup>1)</sup> Асбестъ, употребляемый для фильтровъ, на которыхъ собираютъ углеродъ, долженъ быть предварительно прокаленъ для удаленія органическихъ веществъ и углекислоты.

Этотъ способъ требуетъ много времени, а потому и для этихъ сортовъ желѣза употребляютъ часто методъ 1.

**д) Способъ опредѣленія для желѣза, богатаго марганцемъ.**  
(Зеркальный чугуны, ферромарганецъ, марганцовая сталь и пр.).

Измельченная и просѣянная проба желѣза обрабатывается по способу а.); остатокъ же въ фарфоровой чашкѣ обрабатывается по методу съ двойной солью-двухлористой мѣди и хлористаго аммонія.

Въ отдѣльныхъ случаяхъ слѣдуетъ испробовать, что даетъ лучше и болѣе скорые результаты: соединенный ли методъ ж) или же одинъ только способъ съ двойной солью двухлористой мѣди и хлористаго аммонія. Въ общемъ слѣдуетъ отдать предпочтеніе соединенному методу, когда въ лабораторіи имѣется аппаратъ для добыванія хлора, въ противномъ же случаѣ—второму способу, ибо составленіе аппарата для хлора требуетъ слишкомъ много времени.

**е) Улетучиваніе желѣза посредствомъ хлористоводороднаго газа.**  
(Методъ Deville'я).

Работа при этомъ способѣ производится совершенно также, какъ и въ предъидущемъ случаѣ, съ тою только разницею, что вмѣсто хлора употребляютъ совершенно сухіе и свободные отъ кислорода пары соляной кислоты. Кислоту эту добываютъ, обливая куски каменной соли (величиною въ орѣхъ) разбавленной сѣрной кислотой въ объемѣ равномъ  $\frac{2}{3}$  объема соли. Методъ этотъ не нашелъ примѣненія въ желѣзно-заводскихъ лабораторіяхъ въ виду не поддающейся контролю ошибкѣ, получаемой вслѣдствіе образованія углеводородовъ.

## **2. Сожиганіе углерода.**

Какой бы способъ (изъ описанныхъ подъ рубрикой 1) мы ни употребили для отдѣленія всего углерода, остатокъ все же не есть чистый углеродъ. А потому, чтобъ опредѣлить количество углерода, послѣдній сожигаютъ въ угольную кислоту, которую поглощаютъ ѣдкимъ кали или натристой извѣстью, взвѣшиваютъ, или же измѣряютъ по объему.

Конечно, можно соединить разные способы сожиганія (т. е. превращеніе углерода въ угольную кислоту) съ разными же методами для поглощенія угольной кислоты, но поглощеніе

ніе это почти всегда производится ѣдкимъ кали. Разные способы для поглощенія будутъ описаны отдѣльно подъ рубрикой 3 (стр. 60).

## 1. Сожиганіе въ струѣ кислорода.

Не вполне чистый углеродъ, отдѣленный какимъ-нибудь изъ вышеописанныхъ методовъ и вполне высушенный при  $70^{\circ}$ , помѣщаютъ тонкимъ слоемъ въ лодочку, которую затѣмъ вставляютъ въ трубку для сожиганія. Весь аппаратъ, который тождественъ съ аппаратомъ для сожиганія желѣза, изображенъ на фигурѣ 12.

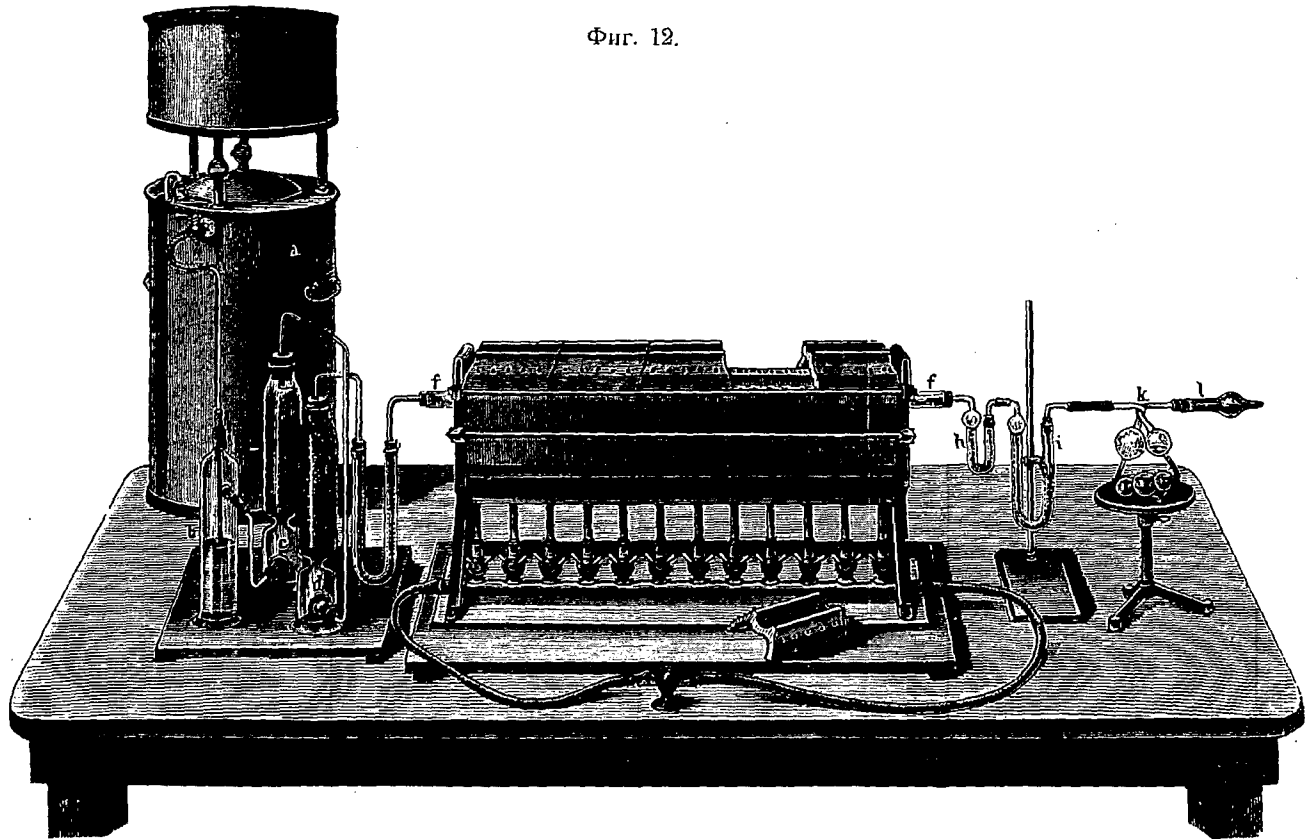
Аппаратъ этотъ имѣетъ 10—12 горѣлокъ. Трубка изъ фарфора или туго-плавкаго стекла длиною въ 625—650 мм., внутренній діаметръ ея равенъ 15 мм. Она выступаетъ обоими концами *f* изъ печи приблизительно на 150 мм.; концы эти предохраняютъ отъ нагрѣва изогнутыми жестяными пластинками. Резиновые пробки соединяютъ трубку съ обѣихъ сторонъ съ остальными частями аппарата. Пробку, находящуюся на сторонѣ, гдѣ помѣщенъ аппаратъ для поглощенія угольной кислоты, хорошо замѣнить кускомъ резиновой трубки:—для чего конецъ *f* долженъ быть вытянуть въ остріе, для соединенія его посредствомъ резиновой трубки съ *u*—образной трубкой *h*.

Трубка для сожиганія, если она стеклянная, лежитъ въ полукругломъ желѣзномъ желобкѣ, на асбестѣ и прикрыта глиняными кафелями *g*.

Фарфоровыя трубы нагрѣваются непосредственно.

Въ трубку, со стороны аппарата для поглощенія углекислоты, вкладываютъ рыхлую асбестовую пробку и часть трубки въ которой она находится, не нагрѣвается, сзади находится слой въ 5 см. длины изъ сплавленной смѣси нейтральной и кислой хромовокалиевой соли, а затѣмъ слой окиси мѣди длиною около  $\frac{2}{3}$  трубы, находящейся въ печи.

Слой окиси мѣди заканчивается прокаленной асбестовой пробкой, за которой уже помѣщается фарфоровая, иногда и платиновая, лодочка съ углеродистымъ остаткомъ, послѣ чего трубка соединяется съ газометромъ; *a*—газометръ, наполненный кислородомъ; около него находится другой газометръ, наполненный воздухомъ. Газъ проходитъ черезъ про-



Печь для сжиганія съ вспомогательными приборами и газометромъ.



мывную стеклянку *b* съ концентрированнымъ растворомъ ѳдкаго кали уд. в. 1,27; отсюда газъ идетъ въ сосудъ *c*, содержащій куски пемзы, смоченные концентрированной сѳрной кислотой, проходить черезъ *d* съ палочками ѳдкаго кали и попадаетъ, наконецъ, въ *u*-образную трубу *e* съ хлористымъ кальщемъ.

Часто для очистки воздуха и кислорода пропускаютъ ихъ вначалѣ черезъ концентрированную сѳрную кислоту уд. в. 1,83, затѣмъ зерненую натристую известь и, наконецъ, черезъ пористые, обезвоженные куски хлористаго кальщя.

Въ зависимости отъ мѣста, ставятъ или двойной газоочиститель (для воздуха и для кислорода) или одиночный. Въ послѣднемъ случаѣ устанавливаютъ впереди газоочистителя тройникъ для соединенія его съ обоими газометрами. Во всякомъ случаѣ, двойной очиститель цѣлесообразнѣе одиночнаго.

Въ виду того, что трудно избѣжать употребленія каучуковыхъ пробокъ при соединеніи аппаратовъ съ трубкой для сжиганія, необходимо слѣдить, чтобъ онѣ во время процесса не нагрѣвались; ихъ часто ощупываютъ и постоянно охлаждають. Всѣ остальные соединенія производятся посредствомъ резиновыхъ трубокъ, надѣтыхъ на взаимно соприкасающіеся или, что еще лучше, на всунутые одинъ въ другой концы стеклянныхъ трубокъ; этимъ исключается возможность соприкосновенія воздуха и кислорода съ резиной, иначе, могли бы получиться газы, содержащіе углеродъ.

Въ началѣ соединяютъ весь аппаратъ съ воздушнымъ газометромъ, другой же конецъ трубки—съ *u*-образной трубкой *h*, гдѣ находятся бусы, смоченныя насыщеннымъ растворомъ хромовой кислоты (около 20 капель); вмѣсто чего можно брать пемзу, смоченную растворомъ сѳрнокислой мѣди; затѣмъ идетъ трубка *i*, содержащая хлористый кальщій, за которой слѣдуетъ аппаратъ для поглощенія угольной кислоты, въ данномъ случаѣ—кали-аппаратъ *kl*. На трубку *i* надѣвають резиновую трубочку, наружный конецъ которой закрыть стеклянной палочкой. Если аппаратъ соединенъ плотно, то уже черезъ нѣсколько секундъ по открытіи крана воздушнаго газометра въ стеклянкѣ *b* должно прекратиться выдѣленіе пузырьковъ.

Кали-аппаратъ предварительно взвѣшиваютъ, а потомъ вставляютъ въ приборъ, послѣ чего опять пробуютъ плотность всѣхъ соединеній, а затѣмъ начинаютъ пропускать струю воздуха, нагрѣвая въ то же время постепенно слой окиси мѣди до краснаго каленія. Нагрѣваніе начинаютъ съ конца, прилегающаго къ кали-аппарату. Только послѣ того, какъ вся окись мѣди раскалена, начинаютъ подогрѣвать самую лодочку; при этомъ усиливаютъ струю воздуха (но, во всякомъ случаѣ, не болѣе 2 пузырьковъ въ секунду въ стеклянкѣ *b*). Такъ продолжаютъ накаливать около получаса, послѣ чего начинаютъ пропускать, вмѣсто воздуха, кислородъ. Накаливаніе въ струѣ кислорода продолжаютъ около 2 час.

Это время можетъ быть значительно сокращено, если не требуются весьма точные результаты. Послѣ того, какъ всѣ горѣлки зажжены, достаточно пропускать 15 мин. кислородъ, а потомъ 15 мин. воздухъ, чтобы вытѣснить весь кислородъ. Конецъ реакціи (окисленія углерода) узнаютъ потому, что пузырьки начинаютъ опять свободно проходить черезъ аппаратъ, поглощающій углекислоту.

**Мѣры предосторожности.** *Окись мѣди* въ данномъ случаѣ не играетъ роли вещества, отдающаго свой кислородъ углероду, какъ, напр., при смѣшеніи ея съ сожигаемымъ тѣломъ. Хотя здѣсь постоянно и происходитъ обратное окисленіе (благодаря притоку кислорода) раскисленной ея формы, т. е. закиси или металлической мѣди, однако-жъ дѣйствіе окиси мѣди состоитъ въ разложеніи образовавшихся углеводородовъ и въ окисленіи окиси углерода въ угольную кислоту.

Покупная и очищенная окись мѣди представляетъ собою куски темносѣраго или чернаго цвѣта. Чистоту ея пробуютъ прокаливаніемъ ея въ фарфоровой трубкѣ въ струѣ воздуха; при этомъ не должны получаться ни кислые пары, ни углекислота (отъ органич. примѣсей), ни вода. Всѣмъ требованіямъ удовлетворяетъ окись мѣди, полученная изъ обезвоженной сѣрнокислой мѣди, сильно прокаленной въ печи съ дутьемъ. Окись мѣди, полученную осажденіемъ изъ мѣдныхъ растворовъ посредствомъ ѣдкаго кали или соды, слѣдуетъ нагрѣвать въ теченіе  $\frac{1}{2}$  час. съ разведенной (5<sup>0</sup>/0) азотной кислотой, послѣ чего промываютъ ее водой, не содержащей извести, сушатъ и прокаливаютъ, послѣ чего только она можетъ быть употреблена въ дѣло.

**Газоочистители** для воздуха и кислорода имѣютъ цѣлью отнять изъ нихъ всю влажность и всю углекислоту.

**Газоочистители**, служащіе для очистки газовъ, полученныхъ послѣ сжиганія, лишь въ исключительныхъ случаяхъ содержатъ безводную сѣрнокислую мѣдь для поглощенія хлористоводородной кислоты, но содержатъ всегда хлористый кальціи для поглощенія воды.

Пропусканіе воздуха въ началѣ сжиганія имѣетъ цѣлью не столько предохранить углеродистое вещество отъ слишкомъ быстрого нагрѣванія и связаннаго съ этимъ спеканія или плавленія массы, что впоследствии можетъ препятствовать прониканію кислорода, сколько устранить слишкомъ бурное выдѣленіе углекислоты.

Собственно говоря, для этой цѣли достаточно уже имѣющагося въ аппаратѣ количества воздуха.

Вторичное пропусканіе воздуха по окончаніи окисленія необходимо и имѣетъ цѣлью вытѣснить углекислоту изъ трубокъ и кислородъ—изъ аппаратовъ для поглощенія, такъ какъ разница въ вѣсѣ обоихъ газовъ относится, какъ 11:10 вслѣдствіе чего оставленный въ кали-аппаратѣ кислородъ увеличитъ его вѣсъ.

*Остатокъ* не долженъ послѣ этого содержать углеродъ. Въ сомнительныхъ случаяхъ пробуютъ его въ стаканчикѣ съ разбавленной соляной кислотой. Выдѣленіе газовъ, имѣющихъ запахъ углеводородовъ, указываетъ на неполное сжиганіе.

Для вставленія лодочки въ трубку употребляютъ платиновую или мѣдную палочку опредѣленной длины.

Лодочку просовываютъ до слоя окиси мѣди. Но раньше, чѣмъ вставить лодочку, нужно включить въ приборъ аппаратъ для поглощенія углекислоты.

Закрывъ трубку пробкой, производятъ испытаніе воздухопроницаемости всего аппарата.

*Нагрѣваніе* должно происходить медленно. Въ началѣ зажигаютъ двѣ горѣлки на концѣ, прилежащемъ къ аппарату для поглощенія углекислоты, затѣмъ зажигаютъ одну горѣлку на противоположномъ концѣ и продолжаютъ зажигать горѣлки постепенно съ обѣихъ сторонъ; горѣлки же подъ лодочкой должны быть зажжены послѣдними.

*Охлаждение* должно происходить медленно, такъ какъ въ противномъ случаѣ трубка можетъ лопнуть.

При многихъ, слѣдующихъ одно за другимъ сжиганіяхъ, аппаратъ можетъ безъ замедленія нѣсколько разъ быть опять употребленъ въ дѣло. Къ вечеру аппаратъ для поглощенія снимаютъ, ставятъ его подъ колоколь съ сухимъ воздухомъ, или же просто трубку *l*, которая должна быть у всякаго кали-аппарата, дополняютъ еще второй трубкой съ хлористымъ кальціемъ, чтобы совершенно прекратить снаружи доступъ влаги. На слѣдующее утро печь зажигаютъ, пропуская все время воздухъ, пока трубка не дойдетъ до краснаго каленія.

## 2. Окисленіе хромовой кислоты.

Углеродистый остатокъ, выдѣленный какимъ-нибудь изъ вышеописанныхъ способовъ (см. 1, стр. 34 до 44) и находящійся на асбестовомъ фильтрѣ или въ лодочкѣ, окисляютъ посредствомъ хромовой кислоты, превращая, такимъ образомъ, углеродъ въ угольную кислоту, количество которой можетъ быть опредѣлено разными способами, хотя и здѣсь большею частью употребляется кали-аппаратъ для поглощенія угольной кислоты. При этомъ необходимо имѣть въ виду что углеродистый остатокъ нужно помѣстить въ сосудъ для окисленія, *не смывая его водой*, чтобы не разбавить раствора хромовой кислоты.

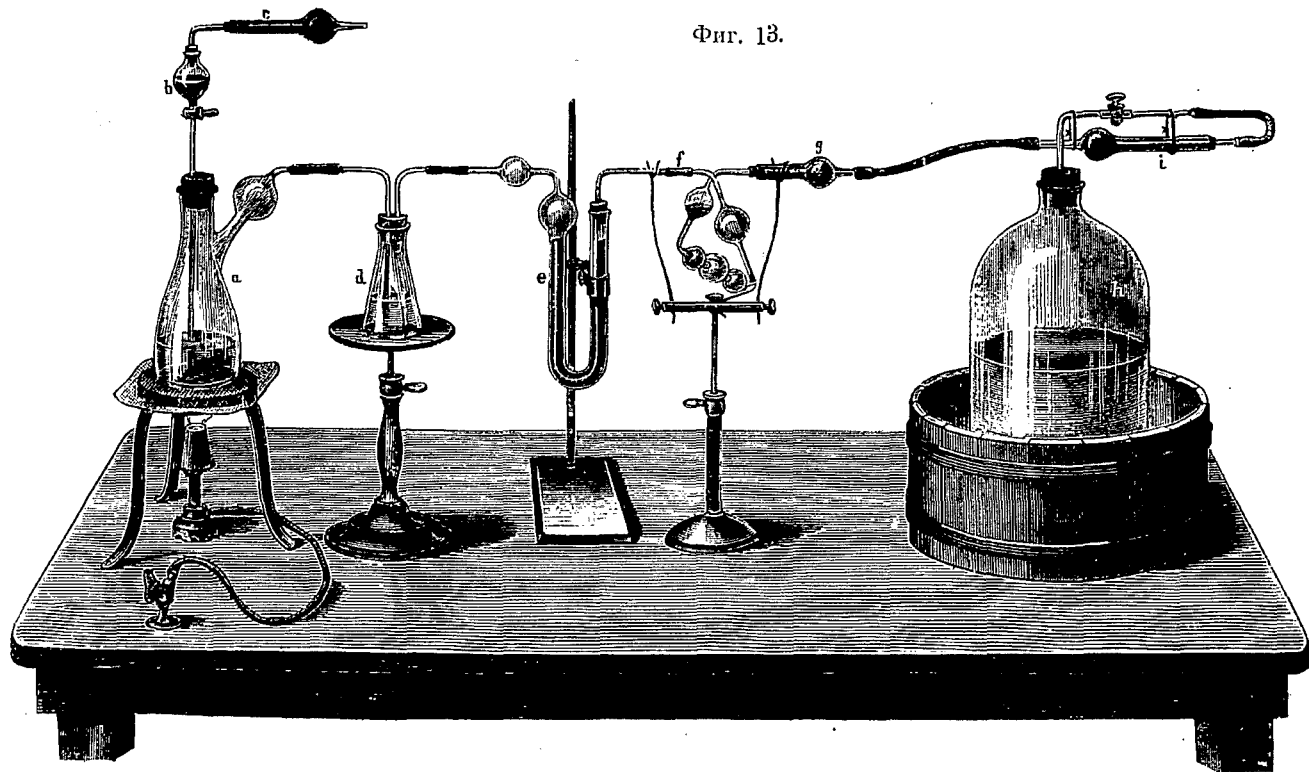
Для окисленія примѣняются два аппарата:

### а) Аппаратъ Ульегрена.

Аппаратъ этотъ изображенъ на фиг. 13. Воронка или лодочка съ углеродистымъ остаткомъ помѣщается въ колбѣ *a*, объемъ которой равенъ приблизительно 500 куб. см. Въ эту колбу вставляется воронка съ шарикомъ—*b*, имѣющая стеклянный кранъ; наверху воронка соединена съ трубкой *c*, наполненной кусками ѣдкаго кали и служащей для предохраненія отъ доступа влаги; воронка *b* содержитъ около 10 куб. см. раствора хромовой кислоты, получаемого раствореніемъ 30 гр. продажной хромовой кислоты въ 100 куб. см. воды.

Но прежде, чѣмъ влить вышеупомянутый растворъ хромовой кислоты въ колбу, необходимо испытать весь аппаратъ на плотность соединеній. Колба *a* соединена посред-

Фиг. 13.



Аппаратъ Ullgren'a.

ствомъ тубула съ шарикомъ съ промывной стеклянкой *d* объемомъ около 100 куб. см., одна треть которой наполнена концентрированной сѣрной кислотой. Съ промывной стеклянкой соединена трубка *e* съ хлористымъ кальціемъ, затѣмъ идетъ кали-аппаратъ *f* для поглощенія углекислоты, вторая трубка *g* съ хлористымъ кальціемъ и предохранительная трубка *i*, въ шарикѣ которой находится ѣдкое кали, а въ горизонтальномъ ея отросткѣ—хлористый кальцій. На концѣ находится аспираторъ *h* (бутыль безъ дна).

Въ то время, какъ взвѣшиваютъ аппаратъ для поглощенія углекислоты, аспираторъ соединенъ непосредственно съ трубкой *e* и такимъ образомъ черезъ аппаратъ проходитъ струя воздуха, не содержащая углекислоты, такъ какъ послѣдняя поглощается въ трубкѣ *e*.

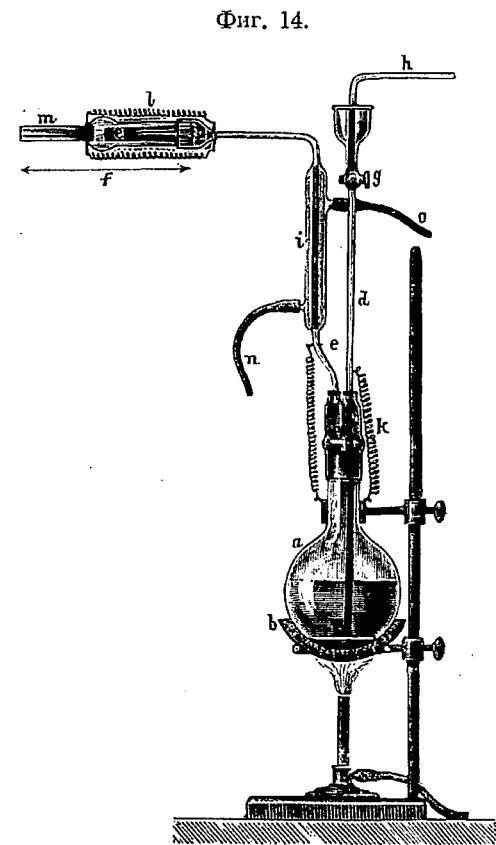
Включивъ кали-аппаратъ, открываютъ еще разъ кранъ аспиратора и пробуютъ аппаратъ на воздухо непроницаемость, затѣмъ удаляютъ трубку *e*, вливаютъ въ *b* 10 куб. см. раствора хромовой кислоты, снова надѣваютъ трубку *e* и, открывъ кранъ подъ *b*, даютъ раствору хромовой кислоты медленно вытекать въ колбу *a*. По окончаніи этого, закрываютъ кранъ и вливаютъ въ воронку *b* 50 к. см. концентрированной сѣрной кислоты, которую (надѣвши предварительно трубку *e*) медленно и при постоянномъ помѣшиваніи переливаютъ въ колбу *a*. Закрывъ кранъ, зажигаютъ подъ колбой *a* горѣлку и начинаютъ осторожно нагревать. Начинаящееся довольно скоро выдѣленіе углекислоты регулируютъ пламенемъ настолько, чтобъ черезъ промывную стеклянку *d* проходило въ секунду не болѣе 2—3 пузырьковъ газа. Когда же выдѣленіе углекислоты почти прекратится, то жидкость въ *a* кипятятъ, но недолго. Послѣ этого отнимаютъ горѣлку подъ *a* и открываютъ кранъ подъ *b*, кранъ же аспиратора остается закрытымъ. Когда весь приборъ охладится, открываютъ кранъ аспиратора и пропускаютъ воздухъ черезъ весь аппаратъ, чтобъ перевести оставшуюся углекислоту въ кали-аппаратъ.

Болѣе старое видоизмѣненіе аппарата содержитъ между колбой и кусками пемзы, смоченными сѣрной кислотой, шаръ для конденсированія, затѣмъ трубку для хлористаго кальція въ 600 мм. длины, а потомъ уже аппаратъ для поглощенія угольной кислоты съ трубкой для предохраненія отъ обратнаго тока воздуха.

б) Аппаратъ Финкенера.

Этотъ аппаратъ имѣетъ то преимущество, что въ немъ отсутствуютъ соединенія посредствомъ резиновыхъ трубокъ. Запоры сдѣланы изъ притертыхъ стеклянныхъ трубокъ, удерживаемыхъ пружинящими проволочными спиралями. Улетучиванію паровъ кислоты препятствуетъ ихъ конденсація посредствомъ вертикальнаго холодильника Либиха. Колба *a*, куда помещается углеродъ, стоитъ на сѣткѣ *b*, покрытой асбестомъ. Черезъ воронку, запирающуюся краномъ *g*, вливаютъ въ колбу *a* хромовую и сѣрную кислоты.

Трубка *h* служитъ въ случаѣ засоренія для вдуванія воздуха, не содержащаго углекислоты. Колба *a* закрывается притертой стеклянной пробкой *e*, черезъ которую еще проходитъ отводная трубка *e*, снабженная холодильникомъ *i*; вода входитъ черезъ тубуль *n* и выходитъ черезъ *o*. Какъ воронка, такъ и трубка *e* прижаты къ колбѣ посредствомъ пружины *k*. Въ трубкѣ *f* находится еще открытая трубка, въ



Аппаратъ Финкенера для сжиганія съ хромовой кислотой.

Аппаратъ Финкенера для сжиганія съ хромовой кислотой. Отверстіе трубки *f* закрывается стеклянной ватой. Прикрѣпленіе къ отводной трубкѣ производится и здѣсь посредствомъ пружинъ *e*. Конѣцъ трубки *m* соединенъ съ кали-аппаратомъ.

Когда аппаратъ составленъ и испробованъ на воздухо-непроницаемость, то въ него вливаютъ сначала хромовую кис-

лоту, затѣмъ сѣрную и въ остальномъ поступаютъ аналогично со способомъ, описаннымъ въ а). Обыкновенно для каждой пробы достаточно просто наполнить холодильникъ водой.

Чтобъ избѣжать выдѣленія углеводовъ, нужно принять данное раньше количество сѣрной кислоты (50 куб. см. на 1 до 5 гр. желѣза) за минимумъ.

### Окисленіе хромовой и сѣрной кислотой <sup>1)</sup>.

Отвѣшенную пробу желѣза растворяютъ при продолжительномъ кипяченіи въ смѣси сѣрной и хромовой кислоты, при чемъ большая часть углерода сгораетъ въ угольную кислоту, незначительная же часть его улетучивается въ видѣ водорода, который въ свою очередь также сжигается въ отдѣльномъ приборѣ, послѣ чего весь выдѣлившійся газъ пропускаютъ черезъ вышеупомянутые аппараты, служащіе для поглощенія углекислоты. Образование водорода и углеводорода при раствореніи желѣза можно уменьшить прибавленіемъ къ растворяющей жидкости мѣднаго купороса.

Способъ этотъ весьма пригоденъ для пзслѣдованія всѣхъ тѣхъ сортовъ желѣза, которые разлагаются вышеупомянутой смѣсью кислотъ, т. е. для всѣхъ сортовъ ковкаго желѣза, для обыкновеннаго сѣраго и бѣлаго чугуна, а также и для ферромангановъ; но непримѣнимъ для опредѣленія углерода въ желѣзѣ, богатомъ кремніемъ, а также въ сплавахъ хрома и желѣза, богатыхъ хромомъ.

Въ частностяхъ методъ этотъ допускаетъ много видоизмѣненій.

Описываемый ниже способъ выработанъ *Corleis'омъ* и рекомендованъ обществомъ нѣмецкихъ желѣзо-заводчиковъ, для опредѣленія углерода въ желѣзѣ <sup>2)</sup>.

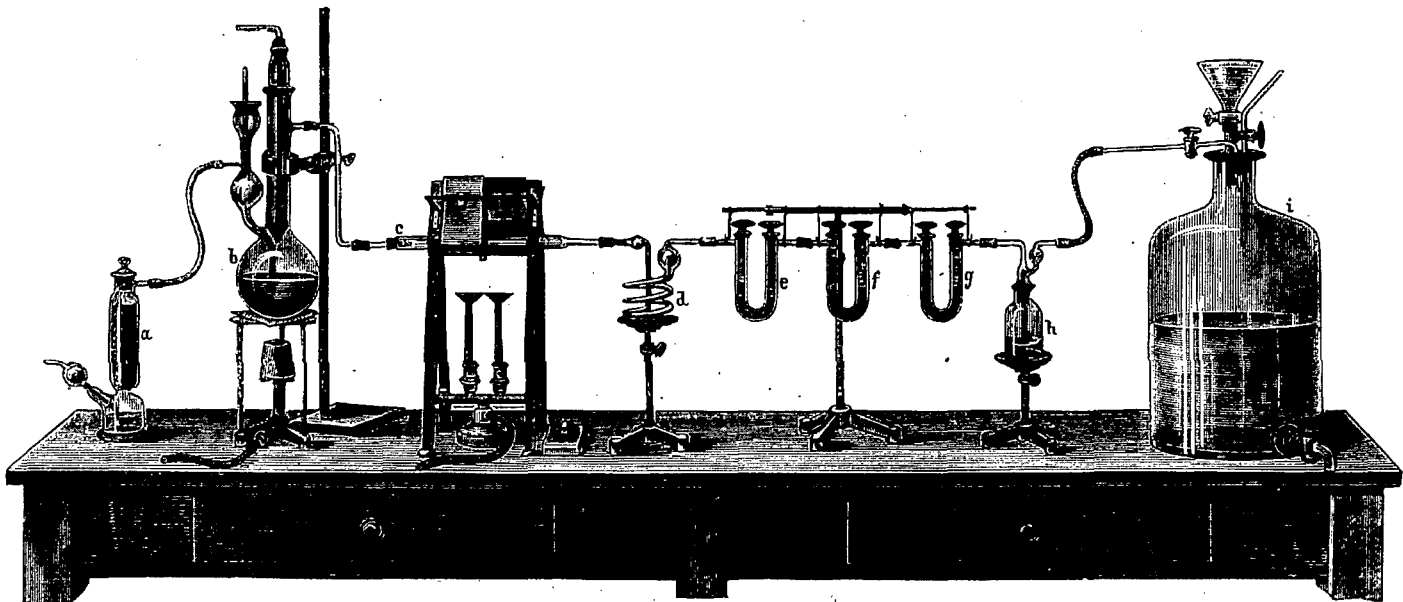
<sup>1)</sup> За послѣднее время стали во многихъ желѣзно-заводскихъ лабораторіяхъ пользоваться приборомъ *Corleis'a*, служащимъ для сжиганія желѣза съ хромовой и сѣрной кислотой, а потому привожу здѣсь описаніе какъ прибора, такъ и способа, взятое изъ: „*Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium von A. Ledebur*“. 4. Aufl. 1895, S. 59 и др.

*Прим. перев.*

<sup>2)</sup> *Stahl und Eisen* 1894 S. 587. При сравненіи первоначальнаго описанія съ тѣмъ, которое я привожу здѣсь, можно будетъ замѣтить мѣстами нѣкоторыя незначительныя уклоненія, которыя, по моимъ наблюденіямъ, пригодны тѣмъ, что сокращаютъ нѣсколько продолжительность способа или дѣлаютъ примѣненіе его болѣе удобнымъ, не влияя на точность получаемыхъ результатовъ.



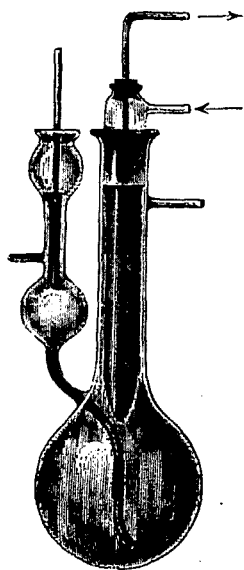
Фиг. 15.



Аппаратъ Corleis'a.

Аппаратъ, изображенный на фигурѣ 15, является весьма удобнымъ. *a* представляетъ собою воздухоочиститель, наполненный въ верхней части натристой известью, а въ нижней части, куда вставлена трубка съ шарикомъ, находится столько раствора ѣдкого кали, чтобъ нижній конецъ трубки погрузился въ растворъ на нѣсколько миллиметровъ. Колба *b*, изображенная отдѣльно на фигурѣ 15 *a*, служитъ для сжиганія углерода пробы; вмѣстимость ея равна приблизительно 0,7 литра. Въ горло колбы вставляется длинный, хорошо пришлифованный холодильникъ. Входъ и выходъ изъ холодильника обозначены на фигурѣ 15а стрѣлками<sup>1)</sup>.

Фиг. 15а.



Указанная форма холодильника представляетъ большую поверхность для охлажденія, не увеличивая черезъ-чуръ высоты аппарата. Верхній край горла колбы расширенъ воронкообразно, сюда вливають во время опыта немного воды, чѣмъ достигается плотный затворъ.

Съ лѣвой стороны колбы впаяна трубка, доходящая почти до дна; она имѣетъ шарообразное расширеніе, препятствующее смѣсикислотъ попасть въ воздухоочиститель. Боковая трубка оканчивается вверху шарообразной воронкой, закрывающейся притертой стеклянной пробкой и служащей для вливанія жидкостей. Послѣ того, какъ жидкости налиты въ колбу, закрываютъ воронку вышеупомянутой притертой пробкой и вливають въ расширеніе воронки (т. е. надъ пробкой) немного воды, чѣмъ достигается вполне плотный затворъ. Диаметръ колбы равенъ 120 мм., а высота ея до верхняго края холодильника равна 360 мм.

<sup>1)</sup> По Corleis'у входъ и выходъ воды изъ холодильника производится въ обратномъ направленіи. Я, однако, изъ сравнительныхъ опытовъ нашель, что указанное мною направленіе болѣе пригодно, такъ какъ оно болѣе соотвѣтствуетъ закону противоположныхъ теченій.

*c* — трубка для сжиганія изъ тугоплавкаго стекла; внутренний діаметръ ея приблизительно 10 мм., длина — 250 мм.; выступающій конецъ трубки (на фигурѣ — справа) вытянуть въ остріе, діаметръ отверстія котораго равенъ приблизительно  $1\frac{1}{2}$  мм., благодаря чему соединеніе трубки со слѣдующимъ за ней сосудомъ происходитъ непосредственно при помощи надвинутой каучуковой пробки. Трубка помещается въ обыкновенной печи для сжиганія, нагревается двумя газовыми горѣлками съ широкимъ пламенемъ и наполнена слоемъ въ 50—60 мм. длины крупно-зернистой и хорошо прокаленной окиси мѣди<sup>1)</sup>, заключенной между двумя не плотно вставленными пробками изъ прокаленного асбеста.

*d* — маленькій змѣвикъ (или же промывная стеклянка) съ концентрированной сѣрной кислотой; *e* — трубка, наполненная безводной фосфорной кислотой<sup>2)</sup>.

*f* и *g* — трубки для поглощенія углекислоты. Лѣвыя колѣна ихъ и нижнія части правыхъ колѣнъ наполнены натристой известью; верхнія части — безводной фосфорной кислотой. Между натристой известью и фосфорной кислотой кладутъ пробку изъ прокаленного асбеста. Обѣ трубки, также какъ и трубка *e* съ фосфорной кислотой, снабжены стеклянными кранами, допускающими быстрое закрываніе трубокъ.

За этими трубками находится промывная стеклянка *h*, наполненная концентрированной сѣрной кислотой, не допуска-

---

<sup>1)</sup> Продажная окись мѣди можетъ содержать еще нѣкоторыя кислородныя соединенія азота, и поэтому до употребленія должна довольно долгое время прокаливаться въ струѣ воздуха. Для этого употребляютъ стеклянную или фарфоровую трубку и прокаливаютъ въ ней окись мѣди до тѣхъ поръ, пока влажная лакмусовая бумажка, даже при продолжительномъ дѣйствіи на нее выходящихъ газовъ, не будетъ болѣе окрашиваться въ красный цвѣтъ.

<sup>2)</sup> Сѣрная кислота въ *d* имѣетъ цѣлью исключить частую перемену фосфорной кислоты въ *e*. По опытамъ Corleis'a, сѣрная кислота, хотя и поглощаетъ небольшія количества углеводовъ (или угольной кислоты) Stahl und Eisen 1894, S. 585), но они слишкомъ незначительны, чтобы быть принятыми въ расчетъ. Послѣ 3-хъ мѣсячнаго употребленія такой промывной стеклянки, количество поглощенного углерода дало только 4 mgr. углекислоты.

ющей обратнаго прониканія влаги въ трубки; затѣмъ слѣдуетъ аспираторъ *i* вмѣстимостью въ 20 литровъ. Всасывающее дѣйствіе его можетъ быть значительно усилено вставленіемъ стеклянной трубки, доходящей почти до пола комнаты; нижній конецъ трубки цѣлесообразнѣе загнуть нѣсколько кверху. Вмѣсто изображеннаго аспиратора можно, конечно, употребить какой-нибудь другой высасывающій приборъ.

Трубка для сожиганія *e* служитъ обыкновенно только для трехъ-четырехъ опытовъ, при чемъ нагрѣвать ее каждый разъ слѣдуетъ весьма осторожно, иначе она можетъ лопнуть. Потеря углерода при совершенномъ удаленіи трубки для сжиганія, прибавивъ, однако, къ растворяющей жидкости (т. е. смѣси кислотъ) соотвѣтствующаго количества раствора сѣрнокислой мѣди, составляетъ, по изслѣдованіямъ Cogleis'a, для всѣхъ сортовъ ковкаго желѣза не болѣе  $\frac{1}{50}$ , а при чугуна не болѣе  $\frac{1}{30}$  всего количества углерода. При заводскихъ изслѣдованіяхъ, въ особенности при опредѣленіяхъ углерода въ ковкомъ желѣзѣ, можно совершенно удалить трубку для сжиганія, но тогда нужно къ полученному углероду прибавить  $\frac{1}{50}$  результата или же навѣску брать на  $\frac{1}{50}$  больше (напр., вмѣсто 3 гр. взять 3,060 гр., а расчетъ вести относительно 3 гр.).

Для изслѣдованія берутъ: чугуна — 1 гр., ковкаго желѣза — 3 гр.

Послѣ того, какъ аппаратъ составленъ, убѣждаются въ его воздухопроницаемости (для чего входную трубку цилиндра съ натристой известью закрываютъ каучуковой трубкой со вставленной въ нее стеклянной пробкой и открываютъ постепенно кранъ аспиратора *i*). Затѣмъ разъединяютъ колбу *b* съ трубкой для сожиганія *e* и вливаютъ въ послѣднюю по порядку:

25 к. см. насыщеннаго раствора хромовой кислоты (приблизительно 180 гр. хромовой кислоты въ 100 гр. воды <sup>1)</sup>).

---

<sup>1)</sup> По моимъ наблюденіямъ, растворъ этотъ слишкомъ концентрированъ, отъ чего узкая трубочка колбы часто засоряется, что ведетъ къ неприятымъ осложненіямъ.

150 к. см. раствора мѣднаго купороса, полученнаго раство-  
рениемъ 200 гр. чистой сѣрнокислой мѣди въ 1 литръ воды.

200 к. см. чистой концентрированной сѣрной кислоты.

Колбу хорошо встряхиваютъ, чтобы жидкости хорошо смѣшались <sup>1)</sup>, послѣ чего пускаютъ воду въ холодильникъ, зажигаютъ подъ колбой горѣлку и жидкость кипятятъ около 10 минутъ для разрушенія могущихъ быть органическихъ веществъ. Послѣ этого гасятъ на время пламя, соединяютъ колбу съ трубкой для сжиганія, накаливаютъ послѣднюю постепенно и пропускаютъ черезъ аппаратъ въ течение 10 минутъ струю воздуха, не содержащаго углекислоты. На это время обѣ трубки *f* и *g* для поглощенія углекислоты удалены изъ прибора, а въ то время, когда воздухъ проходитъ черезъ приборъ, провѣряютъ вѣсъ трубокъ, опредѣленный еще въ началѣ опыта <sup>2)</sup>. Затѣмъ, закрывъ краны аспиратора, вводятъ взвѣшенные трубки въ приборъ, удаляютъ холодильникъ, вводятъ въ колбу отвѣшанную пробу, помещенную въ небольшое стеклянное ведрышко, привѣшенное на платиновой проволоцѣ, которое вмѣстѣ съ пробой бросаютъ въ колбу <sup>3)</sup>, закрываютъ аппаратъ и наливаютъ немного воды въ вышеупомянутое воронкообразное расширение горла колбы и, равнымъ образомъ, въ воронку надъ притертой пробкой. Послѣ этого краны аспиратора открываютъ, чтобы черезъ аппаратъ проходила не очень быстрая струя воздуха, зажигаютъ опять горѣлку подъ *b* и нагрѣваютъ жидкость до кипѣнія. Въ началѣ кипѣшя, если желѣзо быстро растворяется, происходитъ иногда такое сильное выдѣленіе газовъ, что жидкость поднимается до шарика впускной трубки. Чтобы воспрепятствовать обратному теченію жидкости, умень-

<sup>1)</sup> Если не принять этой мѣры предосторожности, то при нагрѣваніи жидкости можетъ произойти внезапное выдѣленіе паровъ влекущее иногда за собой взрывъ колбы.

<sup>2)</sup> Передъ каждымъ взвѣшиваніемъ слѣдуетъ трубки вытирать мягкой тряпкой или кожей. Если  $t^0$  въ вѣсовой комнатѣ сильно отличается отъ  $t^0$  рабочей комнаты, то передъ взвѣшиваніемъ слѣдуетъ трубки оставлять на нѣкоторое время въ вѣсовой комнатѣ, пока онѣ не примутъ температуры послѣдней. По опытамъ Reiss'a вѣсъ трубки приблизительно въ 50 гр., уменьшается при повышеніи  $t^0$  на  $1^{\circ}C$  на 10, mgr. (Stahl и Eisen 1894, S. 591).

<sup>3)</sup> Для поддержанія холодильника въ то время, когда колба открыта, служитъ невидный на рисункѣ второй зажимъ штатива, служащаго для удержанія колбы.

шаютъ пламя и больше открываютъ главный кранъ аспиратора, пока выдѣлеше газозъ не уменьшится.

Жидкость кипятятъ въ продолженіи 2-хъ часовъ и все время наблюдаютъ, чтобы вода въ холодильникѣ не нагрѣвалась.

Послѣ этого удаляютъ пламя, уменьшаютъ постепенно огонь подъ трубкой *e* съ окисью мѣди, чтобы она остывала постепенно, пропускаютъ черезъ аппаратъ еще приблизительно 2 литра воздуха и взвѣшиваютъ затѣмъ трубки *f* и *g*, соблюдая тѣ же мѣры предосторожности, что и при первомъ взвѣшиваніи. 1 часть углекислоты соотвѣтствуетъ  $\frac{3}{11}$  част. углерода.

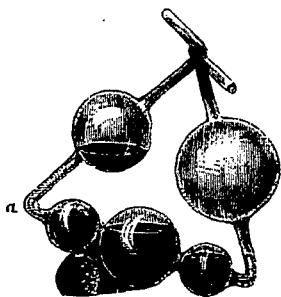
### 3. Опредѣленіе углекислоты, полученной при сжиганіи.

#### 1. Поглощеніе углекислоты ѣдкимъ кали.

Аппаратъ, гдѣ находится растворъ ѣдкаго кали, короче говоря, кали-аппаратъ состоитъ, собственно, изъ стеклянной трубки съ пятью выдутыми шариками, формы, указанной на фигурѣ 16.

Аппаратъ этотъ наполняется растворомъ 15 гр. ѣдкаго кали въ 25 куб. см. воды. Растворъ всасываютъ черезъ конецъ трубки, прилегающій къ шарикѣ *m*, пока аппаратъ не наполнится, насколько указано на фигурѣ. Тогда конецъ этотъ обсушиваютъ снаружи и внутри пропускной бумагой и соединяютъ съ аппаратомъ для сжиганія, но такимъ образомъ, чтобы струя угольной кислоты поступала сначала въ

Фиг. 16.



Кали-аппаратъ.

шарикъ *m*, а оттуда въ остальные шарики, проходя черезъ весь растворъ. На противоположный конецъ кали-аппарата надѣваютъ предохранительную трубку съ хлористымъ кальціемъ, оставляемую на немъ и при взвѣшиваніи.

Эта предохранительная трубка имѣетъ форму трубки *g* (фиг. 13 стр. 51); въ шарикъ ея вкладываютъ клочекъ хлопчатой бумагой, заполняющей и часть прямого отростка трубки; туда кладутъ куски ѣдкаго натра, а въ прямой от-

ростокъ—куски хлористаго кальція, удерживаемые въ открытомъ концѣ хлопчатобумажной пробкой. Оба открытыхъ конца кали-аппарата и предохранительной трубки закрываются пробочками, или, что еще лучше, резиновыми трубочками, закрытыми съ одного конца.

Вполнѣ „высушенный“ снаружи аппаратъ кладутъ на вѣсы и оставляютъ его лежать минутъ 20, чтобы онъ принялъ температуру окружающей среды, затѣмъ снимаютъ на нѣсколько моментовъ затворы, для уравниванія наружнаго и внутренняго давленія, опять ихъ надѣваютъ, оставляютъ еще минутъ на пять, взвѣшиваютъ, записываютъ вѣсъ и, наконецъ, соединяютъ кали-аппаратъ съ приборомъ для сжиганія.

Вмѣсто этого кали-аппарата можетъ служить изображенный на фиг. 17 *аппаратъ Гейслера*. Въ лабораторіи Берлинской Горной Академіи его даже предпочитаютъ, благодаря его большимъ удобствамъ. Вмѣсто трубки для сушки (g, фиг. 13) находится здѣсь горизонтальная трубка, наполненная ангидридомъ фосфорной кислоты, поглощающимъ влагу, которая выдѣляется изъ кали-аппарата вслѣдствіе тока воздуха.

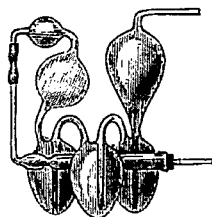
По окончаніи сжиганія закрываютъ концы кали-аппарата; аппаратъ снаружи тщательно обсушиваютъ и взвѣшиваютъ съ вышеуказанными предосторожностями. Увеличеніе вѣса даетъ количество углекислоты, которому соотвѣтствуютъ 27,27 (точнѣе 27,2727...) процентовъ углерода, или же вѣсъ углекислоты, умноженный на  $\frac{3}{11}$ , даетъ вѣсъ углерода.

Если послѣ многократнаго употребленія, вѣсъ кали-аппарата увеличился на 2,5 гр. противъ первоначальнаго, то необходимо наполнить его свѣжимъ растворомъ ѣдкаго кали.

## 2. Поглощеніе натристой известью.

Вмѣсто ѣдкаго кали употребляютъ также и *натристую известь*. Растворъ ѣдкаго натра, полученнаго изъ чистаго, кристаллическаго углекислаго натра, примѣняютъ для гашенія извести, причемъ на одну часть ѣдкаго натра, находящагося въ растворѣ, слѣдуетъ взять 2 части безводной из-

Фиг. 17.



Кали-аппаратъ Geissler'a.

вести. Все это выпаривается въ желѣзномъ сосудѣ до суха и полученный твердый остатокъ прокаливается въ желѣзномъ тиглѣ. Теплая еще масса измельчается и просѣивается сквозь жестяное сито съ отверстіями въ 3 мм. Кусочки, полученные послѣ втораго просѣиванія сквозь сито съ отверстіями въ 2 мм., служатъ для анализова. Препаратъ этотъ сохраняется въ закрытыхъ сосудахъ. Для употребленія, наполняютъ имъ 2 ц—образныя трубки въ 110 мм. длины и 12 мм. ширины до  $\frac{5}{6}$  ихъ объема; въ оставшемся свободномъ съ обоихъ концовъ пространствѣ помѣщаютъ хлористый кальцій. Въ остальномъ работа производится также, какъ и съ кали-аппаратомъ.

Вмѣсто натристой извести можно (по Jopson'у)<sup>1)</sup> употребить смѣсь, состоящую изъ 1 об. обезвоженнаго углекислаго или сѣрнокислаго натрія и 1 об. сухаго гидрата калия.

**Примѣчаніе.** Приготовленіе раствора ѣдкаго кали гораздо проще, чѣмъ полученіе вышеупомянутыхъ препаратовъ, а потому методъ 1 заслуживаетъ предпочтенія.

### 3. Измѣреніе объема угольной кислоты.

Методъ для измѣренія объема углекислоты, вмѣсто ея взвѣшиванія, имѣетъ, на первый взглядъ, преимущество своею большою точностью. Такъ, напр., на обыкновенныхъ химическихъ вѣсахъ менѣе 0,0001 гр. углекислоты взвѣшивать уже невозможно, между тѣмъ какъ это же количество занимаетъ вполнѣ измѣримый объемъ: 0,05 куб. см. соотвѣтствуютъ 0,001 гр.

**Способъ Виборга.** Аппаратъ, по описанію Виборга, состоитъ изъ пробирнаго цилиндра *a* (фиг. 18) въ 140 мм. длины и 20 мм. внутрен. діам.<sup>2)</sup> Онъ сдѣланъ изъ толстаго стекла; въ него вставляется каучуковая пробка съ 2 отверстіями; въ одно отверстие вставляется воронка *b* съ краномъ, а въ другое—отводная трубка *c* съ краномъ. Послѣдняя состоитъ изъ 2 трубокъ, соединенныхъ резиновой трубкой, при чемъ вторая трубка, согнутая подъ прямымъ угломъ, проходитъ черезъ каучуковую пробку бюретки *d*. Разстояніе

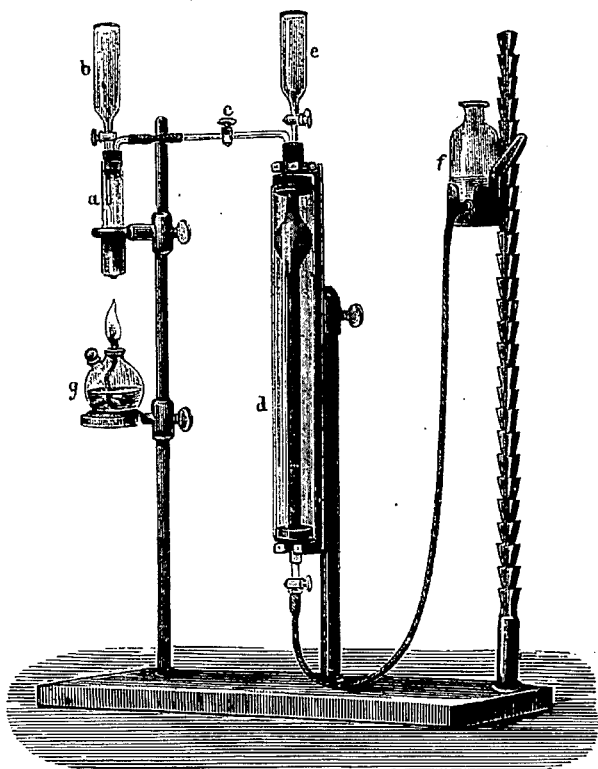
<sup>1)</sup> Фрезеніусъ. Колич. анал. 6 изд. 2,65.

<sup>2)</sup> Kerl, Fortschritte der Probirkunst, Fig. 25.



между бюреткой и цилиндромъ *a* равно приблизительно 200 мм.; діаметръ отводныхъ трубокъ равенъ 2 мм. Отводная трубка оканчивается у нижней поверхности пробки бюретки, между тѣмъ, какъ проходящая черезъ ту же пробку воронка *e*, заканчивается на 15—30 мм. глубже.

Фиг. 18.



Аппаратъ Wiborgh'a для измѣренія углекислоты.

Бюретка *d*, внизу градуированная, имѣетъ объемъ около 60 к. см.; діаметръ ея внизу равенъ 9 мм.; на верху она грушевидно расширена до 16 мм. Объемъ грушевиднаго расширенія равенъ 25 куб. см. Въ градуированной части каждый кубич. сантим. имѣетъ высоту около 15 мм. Градуированная часть имѣетъ, по крайней мѣрѣ, 20 см. высоты и дѣлѣнія нанесены чрезъ 0,1 или, что еще лучше, 0,05 куб. см.

Бюретка запирается внизу краномъ и соединена посредствомъ резиновой трубки со стеклянкой  $f$ , вмѣстимостью около 200 куб. см.

Цилиндръ  $a$  вставляется въ мѣдный цилиндрической сосудъ (въ мѣдную гильзу), и нагревается спиртовой или газовой горѣлкой.

Бюретка находится въ стеклянной трубѣ, наполненной водой, служащей для удерживашя равномерной температуры.

Стеклянка  $f$  находится на подставкѣ, — которая можетъ передвигаться вверхъ и внизъ или же привѣшена, какъ показано на фигурѣ, къ зубчатой стойкѣ.

**Ходъ работы.** Испытуемая проба, очень тонко измельченная (беруть 0,1 гр. чугуна или 0,2 гр. желѣза въ видѣ опилокъ, которыя должны проходить сквозь сито съ дырками въ 1,5 мм.), высыпается на дно цилиндра. На стѣнкахъ цилиндра не долженъ оставаться порошокъ, — его снимають кисточкой.

Если для выдѣленія углерода примѣняютъ способъ съ сѣрнокислой мѣдью, то желѣзо можно прямо обработать въ пробирномъ цилиндрѣ  $a$ . Приливаютъ 4 куб. см. насыщеннаго раствора чистой кристаллизованной сѣрнокислой мѣди, размѣшиваютъ отъ времени до времени стеклянной палочкой и оставляють стоять минутъ 10. Если почувствуется запахъ углеводородовъ, то размѣшиваніе прекращають. Въ это время отвѣшиваютъ 1,2 гр. кристаллизованной хромовой кислоты въ маленькомъ фарфоровомъ тигелькѣ, всыпають въ пробирный цилиндръ и опять размѣшиваютъ стеклянной палочкой; палочку затѣмъ обмываютъ нѣсколькими каплями воды (не болѣе 1 куб. см.) и осторожно взбалтываютъ жидкость для смѣшешя этой воды съ растворомъ, послѣ чего нагрѣтый цилиндръ опускають для охлаждешя въ холодную воду. Теперь стеклянку съ водой  $f$  поднимають на столько, чтобы вода въ бюреткѣ стояла выше грушевиднаго расширенія; послѣ этого вливаютъ черезъ воронкообразную трубку бюретки столько воды, чтобы трубка ниже крана была вся наполнена водой.

Когда это произведено, открываютъ кранъ  $c$  между пробирнымъ цилиндромъ и бюреткой, а также кранъ бюретки; верхній же кранъ бюретки остается закрытымъ. — Пробирный

цилиндръ, вынутый изъ воды, долженъ быть хорошо высушенъ.

Въ каучуковую пробку пробирнаго цилиндра вставляется колѣнообразная отводная трубка, кранъ у воронкообразной трубки оставляется пока открытымъ; потомъ ставятъ на мѣсто мѣдный цилиндрической сосудъ (мѣдную гильзу), вставляютъ туда пробирный цилиндръ, закрываютъ кранъ воронкообразной трубки и опускаютъ стеклянку съ водой до тѣхъ поръ, пока внутреннее давленіе станетъ немного меньше атмосфернаго.

Затѣмъ наливаютъ въ пробирный цилиндръ черезъ вставленную въ него воронкообразную трубку по каплямъ 8 куб. см. сѣрной кислоты уд. вѣса. 1,7 (100 объемовъ сѣрной кисл. уд. в. 1,83 на 20 объемовъ воды). Когда кислота стечетъ до крана, то его закрываютъ, зажигаютъ горѣлку и медленно нагреваютъ; мало по малу содержимое пробирнаго цилиндра начинаетъ кипѣть. Послѣ десяти минутнаго кипяченія-операція кончена; за это время уровень воды въ бюреткѣ понижается, поэтому бюретку опускаютъ, чтобы избѣжать высокаго давленія и связанной съ нимъ потери углекислоты черезъ запорные краны.

Лампу *g* тушатъ и охлаждаютъ минутъ 15. Послѣ этого наполняютъ водой воронкообразную трубку пробирнаго цилиндра и даютъ ей стекать въ пробирный цилиндръ до тѣхъ поръ, пока она наполнитъ самый цилиндръ и отводную трубку. Тогда закрываютъ кранъ отводной трубки и разобщаютъ ее съ пробирнымъ цилиндромъ.

Черезъ нѣсколько минутъ отмѣчаютъ высоту воды въ бюреткѣ, заставивъ предварительно жидкость въ бюреткѣ и въ стеклянкѣ съ водой придти къ одному уровню.

Затѣмъ уменьшаютъ нѣсколько давленіе въ бюреткѣ, опустивъ стеклянку съ водой, закрываютъ нижній кранъ и вливаютъ въ воронку растворъ ѣдкаго кали (нѣсколько кубич. сантиметровъ раствора 10 гр. ѣдкаго кали въ 100 куб. см. воды), растворъ этотъ переливаютъ въ бюретку по каплямъ. Прежде, чѣмъ вылить весь растворъ въ бюретку, кранъ закрываютъ и наклоняютъ нѣсколько разъ бюретку въ разныя стороны. Теперь, открывъ нижній кранъ, заставляютъ воду въ бюреткѣ подняться соотвѣтственно объему поглощенной углекислоты. Послѣ этого опять приводятъ поверхности

воды въ бюреткѣ и въ стклянкѣ къ одному уровню и отмѣчаютъ его высоту.

Разница высотъ въ обоихъ случаяхъ даетъ объемъ угольной кислоты.

Поглощенному объему углекислоты соответствуетъ при определенной температурѣ определенное содержаще углерода; такъ, напр., при 0,2 гр. желѣза 1 куб. см. углекислоты при  $18^{\circ}\text{C} = 0,253$  процентамъ углерода, такимъ образомъ, чтобъ узнать содержаніе углерода, нужно отмѣченную разницу уровней въ кубич. сантим. умножить на 0,253; но вслѣдствіе того, что вода сама поглощаетъ немного углекислоты, то по даннымъ Виборга, нужно для чугуна взять множителемъ 0,28, а для желѣза — 0,29 (при данныхъ, понятно, величинахъ и количествахъ).

Если вмѣсто 0,2 гр. желѣза взять только 0,1 гр., то нужно вышеуказанное число удвоить. Если температура выше или ниже  $18^{\circ}\text{C}$ , то дѣлятъ или помножаютъ найденное количество на  $1 + 0,00367 t$ , гдѣ  $t$  обозначаетъ разницу температуръ.

Послѣ каждаго опредѣленія промываютъ весь аппаратъ сначала соляной кислотой (при помощи подниманія и опусканія стклянки съ водой), а затѣмъ чистой водой.

Все опредѣленіе длится 45 мин.

### Способъ Лунге и Маршлевекаго <sup>1)</sup>.

Послѣ того, какъ *Виборгъ* <sup>2)</sup> первый сталъ опредѣлять количество углерода по объему углекислоты, получаемой при окисленіи углерода желѣза въ смѣси сѣрной и хромовой кислоты, *Рейсъ* и *Тернеръ* улучшили этотъ способъ, а *Лунге* <sup>3)</sup> довелъ его до того состоянія, въ которомъ онъ примѣняется въ настоящее время.

Способъ Лунге до момента вытѣсненія угольной кислоты во всемъ сходенъ со способомъ Виборга: желѣзо растворяютъ по способу, описанному на стр. 64 посредствомъ мѣднаго купороса. Выдѣленный углеродъ окисляютъ въ самой жидкости хромовой кислотой и полученную углекислоту измѣряютъ въ газообразномъ состояніи. Такъ какъ выдѣленіе углекислоты, оставшейся въ жидкости, посред-

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1891, S. 666. — <sup>2)</sup> Stahl und Eisen 1887, S. 465. —

<sup>3)</sup> Stahl und Eisen 1891, S. 666.

ствомъ кипяченія обусловливаетъ крупныя неточности, то ее вытѣсняють оттуда, разрѣжая надъ жидкостью воздухъ или же пропуская въ нее струю кислорода.

Выдѣлившуюся углекислоту собирають надъ ртутью.

При этомъ употребляются слѣд. реактивы:

1) Насыщенный нейтральный растворъ мѣднаго купороса.

2) Растворъ 100 гр. хромовой кислоты въ 100 куб. см. воды.

3) Сѣрная кисл. уд. вѣса 1,65, насыщенная хромовой кислотой.

4) " " " " 1,71, насыщен. хромовой кис.

5) " " " " 1,10, " " "

6) Перекись водорода.

Количество реактивовъ показываетъ слѣдующая таблица

Содержаніе углерода въ %.	Жельзо Граммы.	Растворъ мѣднаго купороса куб. см.	Сѣрная кисл. уд. в. 1,65 куб. см.	Сѣрная кисл. 1,71 куб. см.	Сѣрная кисл. 1,10 куб. см.	Растворъ хромовой кислоты куб. см.	Перекись водорода куб. см.
Болѣе 1,5	0,4—0,5	5	135	—	30	5	1
1,5—0,8	1	10	130	—	25	10	2
0,8—0,5	2	20	130	—	5	20	2
0,5—0,25	3	50	—	75	5	45	2
Менѣе 0,25	5	50	—	70	5	50	2

Понятно, температура и барометрическое давленіе должны всегда быть одинаковы, въ противномъ случаѣ они должны быть приведены къ 0° и 760 мм.<sup>1)</sup> или же употребляется всегда опредѣленный соотвѣтственный противовѣсъ<sup>2)</sup>.

### Недостатки газообъемнаго способа.

По методу Виборга приходится работать съ очень малыми количествами, а потому всѣ ошибки при взвѣшиваніи и всѣ потери значительно увеличиваются. Въ Берлинской Горной Академіи не работаютъ даже по улучшеннымъ объемнымъ способамъ, ибо не замѣчено преимуществъ ни въ точности

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1891, S. 672; <sup>2)</sup> Stahl und Eisen, S. 667.

вѣсоваго опредѣленія угольной кислоты, для котораго можно употреблять гораздо большее количество желѣза (до 5 гр.), ни въ скорости ихъ выполненія.

То обстоятельство, что угольную кислоту цѣлесообразнѣе собирать надъ ртутью, чѣмъ надъ водой, вытекаетъ изъ того, что углекислота въ водѣ поглощается.

Лунге <sup>1)</sup> утверждаетъ, что предложенный имъ способъ (Zeitschrift für angewandte Chemie 1892 S. 677) ужь потому даетъ гораздо большую точность, чѣмъ первоначальный способъ Виборга, что здѣсь возможно брать болѣнія количества, именно 0,5 гр. чугуна и отъ 2 до 3 гр. желѣза.

Это утвержденіе справедливо въ томъ случаѣ, если точность, требуемая при опредѣленіи вѣса угольной кислоты, меньше чувствительности вѣсовъ. Неточность опредѣленія можетъ произойти вслѣдствіе неодинаковаго сгущенія (конденсаци) влаги на стѣнкахъ сосуда, а также вслѣдствіе нѣкотораго количества влаги, которое или попадаетъ въ аппаратъ извнѣ или же уносится оттуда, не обнаруживаясь никакими внѣшними признаками.

Лунге значительно улучшилъ тѣ аппараты, которые онъ употреблялъ вначалѣ, а именно, онъ придумалъ новый запоръ къ трубкѣ для раскисленія (Reductionsrohr), см. фиг. 21.

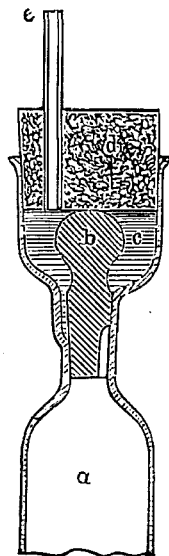
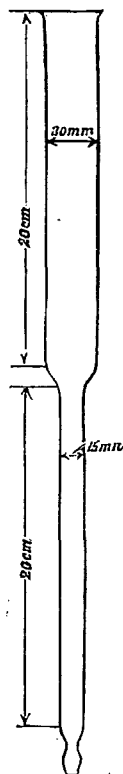
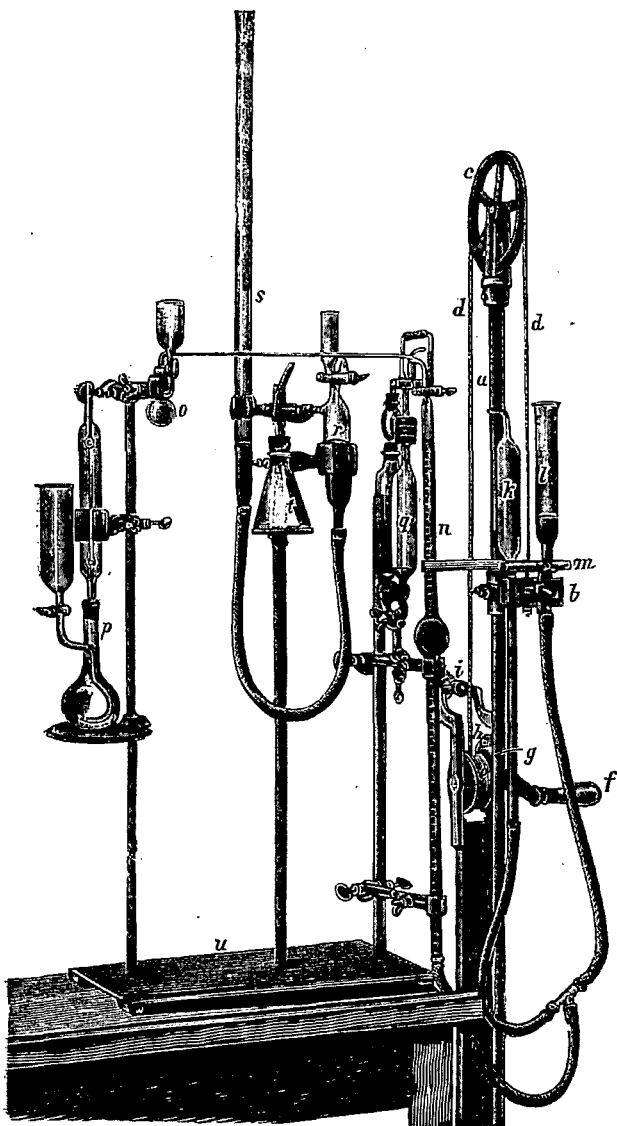
Трубка *a* имѣетъ на верху стеклянную пробку *b* съ желобкомъ, соотвѣтствующимъ желобку въ нейкѣ трубки; повернувъ пробку такъ, чтобъ она заняла положеніе, указанное на фигурѣ 21, получимъ плотный затворъ трубки. Для полученія же вполнѣ непроницаемаго затвора, наливаютъ поверхъ крана ртути *c*. Кранъ *b* прижимается книзу пробкой *d*, черезъ которую проходитъ трубочка *e* для наливанія ртути.

Чтобъ не расходовать много ртути, придаютъ трубкѣ *e* (показывающей уровень—(Niveauöhrchen)—форму, изображенную на фиг. 20. Штативъ, къ которому прикрѣпленъ весь аппаратъ, изображенъ на фиг. 19.

Сѣченіе стержня трехгранное; сторона его имѣетъ 20 мм. длины, а весь стержень — 1750 мм. вышины. По немъ скользитъ чугунная скоба *b*. На концѣ стержня находится колесо *c*, черезъ желобокъ котораго проходитъ про-

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1893, S. 655.

Фиг. 19.



Фиг. 19. Газовой волюметр Lunge.  
Фиг. 20. Трубка, показывающая уровень.  
Фиг. 21. Запорь для редукионной трубки.

Фиг. 21.

волока  $d$  въ 3 мм. толщины. На этой проволоки находится вышеупомянутая скоба и, разматывая или наматывая проволоку при помощи ручки  $gf$  на барабанъ  $e$ , можно заставить скобу то опускаться, то подниматься. Вращение останавливается собачкой  $h$ . Точная установка производится посредствомъ тормазы  $i$ , представляющаго собой винтъ, который выводитъ немного проволоку изъ ея вертикальнаго положенія. Газоизмѣрительная трубка  $n$  имѣетъ вмѣстимость въ 140—150 куб. см. Дѣленія въ ней идутъ сверху отъ 0 до 30 въ 0,1 см., затѣмъ слѣдуетъ нарообразное утолщеніе, а подь нимъ снова идутъ дѣленія отъ 100 до 140 см., такъ что малые объемы газовъ можно отсчитывать на верху, а большіе объемы — внизу.

Основанія способа тѣ же, что и у Виборга, т. е. углекислота вмѣстѣ съ воздухомъ, находящимся въ аппаратѣ, измѣряется въ газовой бюреткѣ, затѣмъ она поглощается и по разности объемовъ узнаютъ количество поглощенной углекислоты. Собираютъ углекислоту слѣдуетъ надъ ртутью.

Подробныя данныя относительно этого способа можно еще найти въ *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1891, S. 229 und 412.

Приведемъ здѣсь его описаніе:

$p$ —аппаратъ для растворенія. Колба емкостью въ 200 куб. см.; воронка, запираемая стекляннѣмъ краномъ, вмѣщаетъ столько же. Когда раствореніе въ мѣдномъ купоросѣ окончится, то вставляютъ холодильникъ съ притертой пробкой, а съ нимъ соединяютъ аппаратъ  $o$  для опредѣленія углекислоты.

Послѣ достаточнаго разрѣженія воздуха, вливаютъ въ колбу хромовую и сѣрную кислоту, открываютъ кранъ газоизмѣрительной трубки  $n$ , опускаютъ трубку  $l$  (Niveauohr), и начинаютъ подогрѣвать колбу для выдѣленія углекислоты, которую и собираютъ. Послѣ того, какъ удалить пламя изъ подь колбы, въ воронку вливаютъ около 2 куб. см. перекиси водорода, и отсюда переливаютъ въ колбу.

Кислородъ вытѣсняетъ всю углекислоту; послѣднюю измѣряютъ въ измѣрительной трубкѣ  $n$ , поглощаютъ въ трубкѣ  $g$  ѣдкимъ кали и опять измѣряютъ.



Каждый кубический сантиметръ углекислоты, приведенный къ 0° и 760 мм. давленія, соотвѣтствуетъ 0,000536 гр. углерода.

Нерселъ, благодаря своимъ точнымъ изслѣдованіямъ, нанель, что способы, предложенные Лунге и Маршлевскимъ, не смотря на улучшенія въ методѣ и въ аппаратахъ, не даютъ точныхъ результатовъ, такъ какъ невозможно избѣжать выдѣленія газообразныхъ углеводородовъ.

Онъ нашель также, что въ данномъ случаѣ окисленіе желѣза посредствомъ хромовой и сѣрной кислоты одинаково не можетъ быть рекомендовано, какъ и раствореніе желѣза въ смѣси сѣрной кислоты и минеральнаго хамелеона (марганцево-кислаго кали); даже соединеніе обоихъ методовъ вмѣстѣ не ведетъ къ желаемой цѣли.

Онъ выработалъ способъ, который мы опишемъ подробно, такъ какъ онъ оказался весьма удобнымъ для желѣзнодорожныхъ лабораторій. ;

### Способъ Нерсел'я.

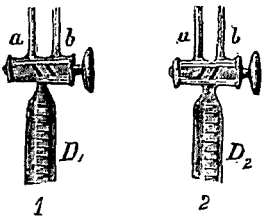
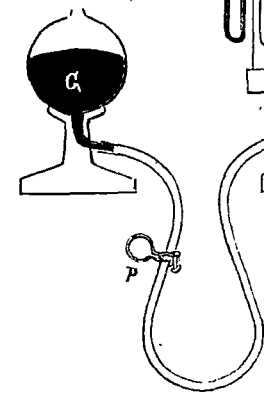
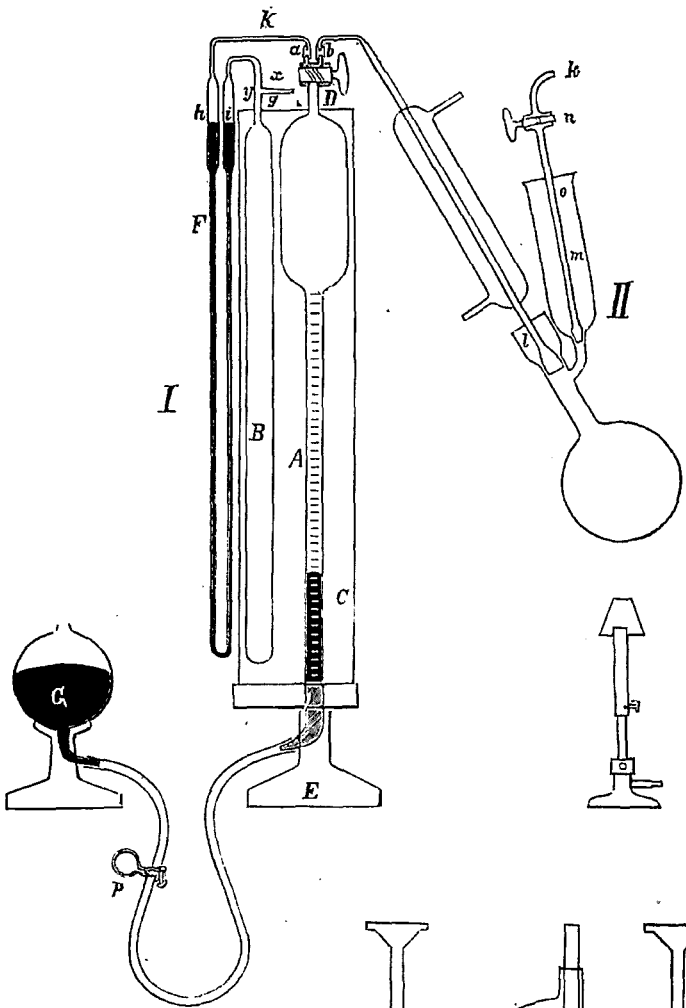
Основанія способа: 0,5 гр. желѣза растворяють въ присутствіи 2,3 гр. ртути въ смѣси хромовой кислоты, сѣрной кислоты и воды; раствореніе должно происходить въ разрѣженномъ пространствѣ; образующуюся при этомъ смѣсь воздуха, кислорода (получаемаго изъ хромовой кислоты при кипяченіи ея съ сѣрной кисл.) и углекислоты — измѣряють, а угольную кислоту опредѣляютъ объемнымъ способомъ посредствомъ поглощенія растворомъ ѣдкаго натра.

Аппаратъ для этого (см. фиг. 22, 23 и 24) состоитъ изъ газовой бюретки I, колбы для растворенія II и газовой пипетки III (см. стр. 72).

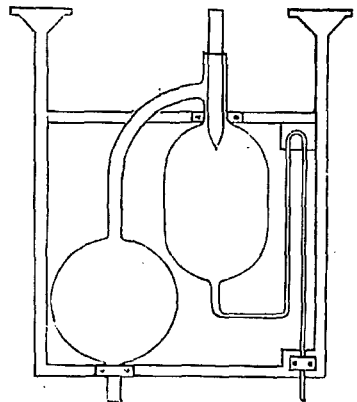
Газовая бюретка устроена такъ, что всѣ объемы приводятся самостоятельно къ 0° и 760 мм. барометр. давл. Измѣренія газовъ производятся надъ ртутью.

Бюретка состоитъ изъ измѣрительной трубки А, коррекціонной трубки В (Correctionsrohr) и манометрической трубки F. Измѣрительная трубка А, а также трубка В опущены въ стеклянный сосудъ С, наполненный водою; весь сосудъ покоится на желѣзной подставкѣ E. Бюретка А имѣетъ емкость въ 150 куб. см.; верхняя часть ея значительно расширена, нижняя же раздѣлена на десятыя части кубич. сантим. На

Фиг. 22.



Фиг. 23.



Фиг. 24.

Газовой волюметръ Непре'я.

верху въ D бюретка А закрывается краномъ съ 2 отверстиями (системы Greiner-Friedrich).

Этотъ стеклянный кранъ (см. фиг. 23) даетъ возможность соединять измѣрительную трубку, смотря по надобности, то съ капиллярной трубочкой *a*, то съ *b*.

Коррекціонная трубка В образуетъ съ манометрической трубкой F одно цѣлое. Это обыкновенная трубка, запаянная снизу и имѣющая въ *g* капиллярный отростокъ.

Манометрическая трубка F представляетъ собою U — образную стеклянную трубку, расширяющуюся при *h* и *i*. Посредствомъ капиллярной трубки *k* она соединяется съ измѣрительной трубкой.

Для начала работы съ аппаратомъ всасываютъ черезъ капиллярную трубочку въ коррекціонную трубу В немного дистиллированной воды и смачиваютъ стѣнки бюретки А. Затѣмъ наполняютъ шаръ G ртутью и, установивъ газовый кранъ въ положеніе 1, указанное на фиг. 28, шаръ G поднимаютъ настолько, чтобы ртуть наполнила всю манометрическую трубку до отмѣтокъ *h* и *i*.

Въ началѣ необходимо опредѣлить объемъ манометрической трубки отъ *h* до *a*. Для этого втягиваютъ находящуюся въ манометрѣ ртуть до *a*, закрываютъ кранъ D, а затѣмъ, установивъ кранъ D въ положеніе 2, указанное на фиг. 23, впускаютъ въ бюретку произвольный объемъ воздуха. Послѣ этого отсчитываютъ на шкалѣ бюретки величину этого объема воздуха, находящагося подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ. Затѣмъ поворачиваютъ кранъ D такъ, чтобы соединить бюретку съ манометрической трубкой и вытѣсняютъ въ послѣднюю столько воздуха, чтобы ртуть стала у отмѣтокъ *h* и *i*, т. е. въ обоихъ колѣнахъ на одинаковой высотѣ и опять отсчитываютъ объемъ оставшагося въ бюреткѣ воздуха. Разность объемовъ при обоихъ измѣреніяхъ (понятно, что припаянная сбоку капиллярная трубка *g* должна быть открыта) дастъ величину объема въ манометрической трубкѣ между *h* и *a*.

Для устройства аппарата съ той цѣлью, чтобы наблюденія на шкалѣ измѣрительной трубки А соответствовали объему при 0° и 760 мм. давленія, прикрѣпляютъ въ *g* тоненькую резиновую трубочку съ зажимомъ. Высасываютъ газъ въ манометрѣ до *a* и ставятъ весь аппаратъ съ открытымъ

краномъ D въ такое мѣсто, гдѣ нѣтъ рѣзкихъ колебаній температуры. Здѣсь онъ остается часа два, въ присутствіи термометра и барометра.

Какъ только убѣдились, что всѣ части аппарата приняли одинаковую температуру, измѣряютъ самымъ точнымъ образомъ объемъ газа и отмѣчаютъ температуру и барометрическое давленіе, а затѣмъ закрываютъ кранъ D.

Теперь можно вычислить, какую величину будетъ имѣть измѣренный объемъ газа при 0° и 760 мм. барометр. давленія.

На прим. Объемъ газа равенъ . . . 97 куб. см.  
 Барометрическое давленіе = 753,3 см.  
 Температура . . . . . = 8,75° С.

Пусть найденный раньше объемъ отъ  $h$  и  $i$  въ манометрической трубкѣ равенъ 1,8 куб. см.

Упругость водянаго пара = 8,4 мм.

Если  $b$  будетъ отмѣченное раньше барометрическое давленіе,  $t$  — температура,  $e$  — сжатіе водянаго пара и  $V$  измѣренный объемъ газа, то искомый объемъ  $V_0$  опредѣлится по формулѣ:

$$V_0 = V \frac{b - e}{760 (1 + 0,00367 t)}$$

Для предъидущаго примѣра объемъ этотъ равенъ 92,1 куб. см.

Но такъ какъ при измѣреніи при помощи коррекціонной трубки газъ наполняетъ еще пространство отъ  $h$  до  $i$ , то нужно объемъ этотъ, т. е. 1,8 см. вычесть изъ найденнаго объема:

$$92,1 - 1,8 = 90,3 \text{ куб. см.}$$

Чтобъ установить коррекціонную трубку поворачиваютъ кранъ D такимъ образомъ, чтобы соединить измѣрительную трубку съ манометрической и сжимаютъ измѣренный объемъ газа до того объема, который онъ занималъ бы, по вычисленію, при 0° и 760 мм. Отъ этого давленія ртуть въ манометрѣ выходитъ, конечно, изъ уравновѣшеннаго положенія; тогда вдвуютъ въ коррекціонную трубку посредствомъ резиновой трубочки, прикрѣпленной въ  $g$ , столько воздуха, чтобы ртуть въ обоихъ колѣнахъ манометра стала опять на одномъ уровнѣ, а затѣмъ запираютъ резиновую трубочку при  $g$  крѣпкимъ зажимомъ.

Но такъ какъ мы не гарантированы, что резиновая трубочка черезъ нѣкоторое, болѣе или менѣе продолжительное, время не будетъ пропускать газы, то необходимо поэтому запаять капиллярную трубочку *g*. Сдѣлать же это пока невозможно, такъ какъ внутреннее давленіе больше наружнаго, вслѣдствіе чего нужно уменьшить внутреннее давленіе. Поэтому поступаютъ слѣдующимъ образомъ: разъединяютъ соединеніе манометра съ бюреткой при *a*, опускаютъ коррекціонную трубку *B* въ охладительную смѣсь изъ льда и поваренной соли и оставляютъ ее здѣсь до тѣхъ поръ, пока ртуть въ манометрѣ не покажетъ, что давленіе внутри коррекціонной трубки стало меньше атмосфернаго; тогда запаиваютъ трубку *g* при *x* на пламени бунзеновской горѣлки. Если запаиваемое мѣсто находится слинкомъ близко отъ трубки *y*, куда впаяна капиллярная трубка *g*, такъ что можно опасаться, что трубка въ этомъ мѣстѣ можетъ лопнуть, то покрываютъ это мѣсто разведеннымъ въ водѣ гипсомъ, который по затвердѣніи представляетъ прекрасную защиту отъ чрезмѣрнаго нагрѣва. Гипсъ легко затѣмъ смывается водой.

Снаряженную такимъ образомъ коррекціонную трубку соединяютъ опять съ измѣрительной трубкой и отсчитанные на ней объемы газовъ относятся уже къ 0° и 760 мм. давленія, совершенно независимо отъ измѣненій температуры и барометрическаго давленія.

Устройство колбы II, предназначенной для растворенія, изображено на фиг. 22. Къ колбѣ, припаяна сбоку трубка, въ которую входитъ другая трубочка съ притертой пробкой и закрывающаяся сверху стекляннымъ краномъ. Съ колбой соединенъ холодильникъ Либиха, снабженный притертой пробкой. — Вместимость колбы около 200 куб. см.

Газовая пипетка III (фиг. 27 стр. 79) представляетъ собою обыкновенную пипетку для твердыхъ и жидкихъ поглощающихъ веществъ, наполняемую растворомъ ѣдкаго кали, получаемымъ при раствореніи 100 гр. ѣдкаго кали въ 200 гр. воды.

## Приготовление требуемыхъ для анализа растворовъ.

При анализахъ употребляются слѣдующіе растворы:

### 1. Растворъ хромовой кислоты.

Въ виду того, что для плотнаго закрыванія сосудовъ, гдѣ сохраняется хромовая кислота, стеклянныя пробки ихъ обливаются парафиномъ, и нельзя быть увѣреннымъ, что въ покупномъ препаратѣ не находится случайно попавшихъ туда органическихъ веществъ,—самое лучшее самому готовить хромовую кислоту.

Для этого растворяютъ при нагреваніи 300 гр. продажной двуххромокалиевой соли въ 500 куб. см. воды и 420 куб. см. концентрированной сѣрной кислоты.

Жидкость оставляютъ стоять 12 часъ, сливаютъ затѣмъ прозрачный растворъ съ кристалловъ кислаго сѣрнокислаго калия и промываютъ ихъ 10—12 куб. см. воды.—Растворъ нагреваютъ до 80—90°, приливаютъ 150 куб. см. концентрированной сѣрной кислоты и столько воды, чтобъ выдѣлвившеся вначалѣ красные хлопья осажденной хромовой кислоты опять растворились; затѣмъ растворъ выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока поверхность подернется пленкой, состоящей изъ мелкихъ кристалликовъ, оставляютъ стоять 12 часъ и отцѣживаютъ выдѣлвившуюся хромовую кислоту сквозь воронку съ платиновымъ конусомъ. Фильтратъ опять осторожно выпариваютъ до полученія кристаллической пленки и снова оставляютъ кристаллизоваться.

Если при выпариваніи нагревъ былъ слишкомъ силенъ, то получается сѣрнокромовая соль и выдѣляется кислородъ. Понятно, хромовая кислота должна быть защищена отъ всякаго доступа органической пыли.

100 гр. полученной такимъ образомъ хромовой кислоты (которая, понятно, содержитъ еще немного сѣрной кислоты и кислаго сѣрнокислаго калия) растворяютъ въ 300 гр. воды и 30 гр. сѣрной кислоты уд. в. 1,704 (приготовление ея описано ниже, подъ 2).

Удѣльный вѣсъ полученнаго раствора долженъ быть равенъ 1,2. Если же удѣльный вѣсъ больше, то растворъ содержитъ слишкомъ много хромовой кислоты, что даетъ поводъ къ выдѣленію кислорода при раствореніи желѣза.

## 2. Сѣрная кислота

удѣльнаго вѣса 1,704 при 16° С, что соотвѣтствуетъ 78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ее готовятъ, смѣшавъ 1000 куб. см. самой крѣпкой сѣрной кислоты (не требуется, чтобъ она была химически чистая) съ 500 куб. см. воды и 10 гр. хромовой кислоты.

Эту смѣсь кипятятъ втеченіе цѣлаго часа въ большой колбѣ на песчаной банѣ. Затѣмъ, погасивъ пламя, пропускаютъ воздухъ въ теченіе 5 минутъ для удаленія образовавшейся при кипяченіи угольной кислоты. Такъ какъ кислота вслѣдствіе кипяченія стала болѣе концентрированной, то устанавливаютъ первоначальную концентрацію прибавленіемъ воды. Для этой цѣли опредѣляютъ по охлажденіи жидкости ея удѣльный вѣсъ и въ соотвѣтствующихъ таблицахъ находятъ содержаніе сѣрной кислоты (хромовая кисл. при этомъ въ расчетъ не принимается) и тогда уже прибавляютъ требуемое количество воды. Разница на 1—2% для анализа значенія не имѣетъ.

### Ходъ работы съ аппаратомъ.

Въ трубочку для взвѣшиванія (фиг. 25) помѣщаютъ 0,5 гр. изслѣдуемаго желѣза. Трубочка эта должна быть точно взвѣшена. Затѣмъ всыпаютъ ея содержимое въ колбу для растворенія и новымъ взвѣшиваніемъ трубочки узнаютъ точное количество употребленнаго для анализа вещества.

Затѣмъ вливаютъ въ колбу 2,3 гр. ртути посредствомъ маленькой пипетки (фиг. 26), сдѣланной изъ стеклянной трубки.

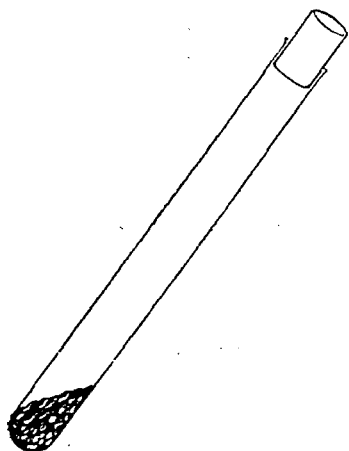
Потомъ весь аппаратъ собираютъ такъ, какъ показано на фиг. 22 и, наполнивъ всю измѣрительную трубку ртутью и закрывъ кранъ *D*, выкачиваютъ посредствомъ обыкновеннаго водянаго насоса воздухъ изъ колбы черезъ трубку *k*. Чтобы быть совсѣмъ увѣреннымъ, что аппаратъ собранъ совершенно плотно (т. е., что воздухъ нигдѣ не проникаетъ), наливаютъ въ расширеніе горлышка колбы, куда входитъ холодильникъ, т. е. въ *l* немного воды, а въ трубку *m* — 30 куб. см. раствора хромовой кислоты. Послѣ этого закрываютъ кранъ *n* и поднимаютъ осторожно служащую запоромъ трубку *o*, вслѣдствіе чего налитые 30 куб. см. раствора хромовой кислоты попадаютъ въ колбу. Тотчасъ же послѣ этого на-

грѣвають колбу на маломъ огнѣ до кипѣнія, пустивъ предварительно въ дѣйствіе холодильникъ Либиха. Жидкость вслѣдствіе разреженнаго воздуха кипитъ очень легко. Кипѣніе поддерживаютъ минутъ 30.

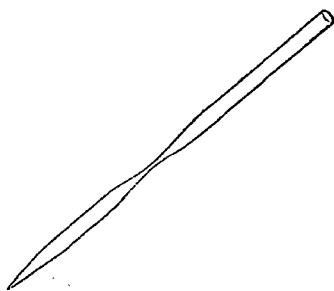
Затѣмъ вводятъ въ колбу черезъ трубку *m* 120 куб. см. сѣрной кислоты и опять кипятятъ въ теченіе 30 минутъ.

Колбу для растворенія соединяютъ съ бюреткой (открывъ кранъ D) только тогда, когда изъ желѣза выдѣлилось столько

Фиг. 25.



Фиг. 26.



угольной кислоты, что нечего будетъ опасаться выступанія ртути изъ бюретки, что было вполне возможно въ виду разреженности воздуха въ колбѣ. Это обыкновенно бываетъ послѣ прибавленія сѣрной кислоты.

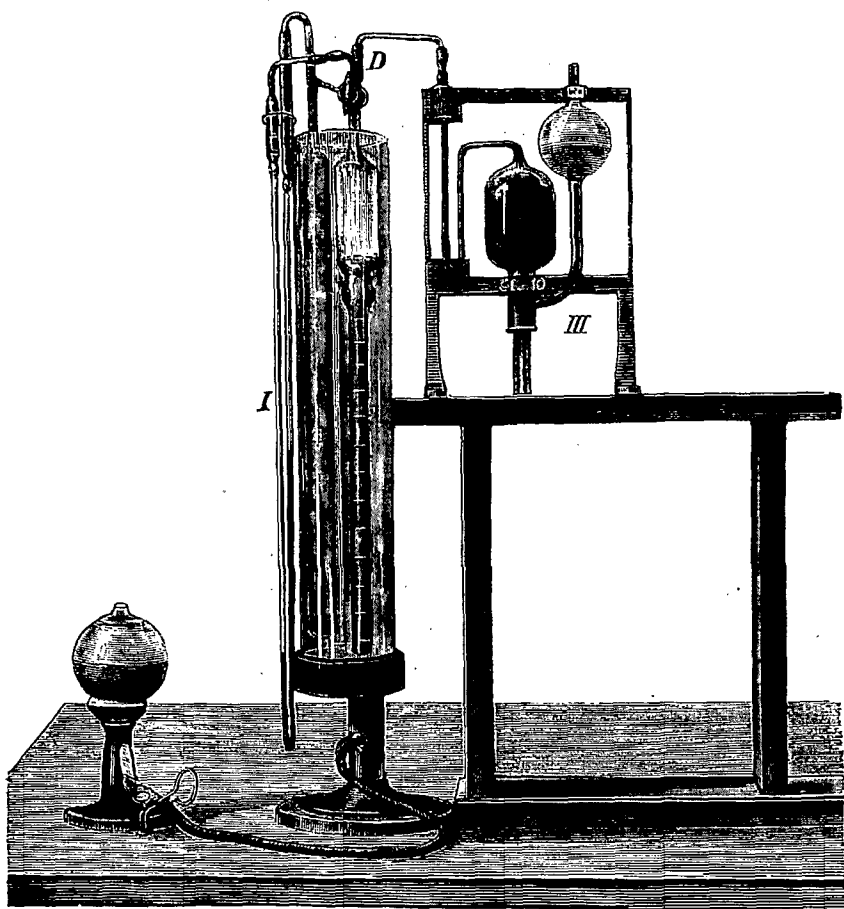
Вначалѣ выдѣляется только одна угольная кислота, подъ конецъ же реакціи, вслѣдствіе повышенія температуры, образуется значительное количество кислорода изъ хромовой кислоты при дѣйствіи на нее сѣрной кислоты.

По истеченіи вышеуказаннаго времени пламя удаляютъ, наполняютъ трубку *m* дистиллированной водой и, открывая постепенно запорную трубку *o*, вливаютъ въ колбу для растворенія столько воды, чтобы весь газъ былъ вытѣсненъ въ измѣрительную трубку, при чемъ нужно наблюдать, чтобы жидкость въ трубку не попала. Если выдѣлившійся газъ не наполняетъ измѣрительной трубки до градуированной ея части, то впускаютъ столько воздуха, чтобы газовая смѣсь заняла нѣкоторую часть трубки съ дѣленіями.



Послѣ этого измѣряютъ весь объемъ газа; для чего давленіе въ измѣрительной трубкѣ должно быть нѣсколько больше атмосфернаго. Тогда устанавливають кранъ *D* такимъ образомъ, чтобъ измѣрительная трубка была соединена съ манометромъ и, подымая и опуская шаръ *g*, при-

Фиг. 27.



Аппаратъ Непре'я для измѣренія углекислоты.

водятъ ртуть въ манометръ въ равновѣсіе. Малую разницу въ давленіи уравнивають тѣмъ, что сжимаютъ пальцами резиновую трубочку у зажима *p* и открываютъ послѣдній на нѣсколько секундъ. Вслѣдствіе этого происходитъ измѣ-

неніе въ давленіи соотвѣтственно разницѣ въ количествѣ ртути въ резиновой трубчкѣ между пальцами и зажимомъ.

Послѣ измѣренія закрываютъ кранъ D, затѣмъ даютъ газу въ измѣрительной трубкѣ сильно расшириться, а потомъ, открывъ немного кранъ D, вытягиваютъ воздухъ, оставшійся въ манометрѣ между *h* и *i*.

Для поглощенія углекислоты соединяютъ бюретку съ газовой пипеткой III такъ, какъ указано на фиг. 27. Открывъ кранъ D, вытѣсняютъ газъ въ пипетку III и сейчасъ же высасываютъ его обратно, послѣ чего измѣряютъ оставшійся объемъ газа.

Разница въ объемахъ при обоихъ измѣреніяхъ даетъ количество выдѣлившейся углекислоты.

Многочисленные опыты показали, что вполне достаточно только одинъ разъ перевести газъ въ газовую пипетку, чтобы поглотить всякіе слѣды углекислоты.

Употребляемое для анализа желѣзо не должно быть въ крупныхъ кускахъ. При изслѣдованіи стали или сѣраго чугуна можно употреблять обыкновенныя опилки. При анализѣ зеркальнаго чугуна куски его должны быть измельчены въ ступкѣ Абиха настолько, чтобъ весь полученный порошокъ просѣивался бы сквозь сито съ 400—500 отверстій на каждый квадратный сантиметръ.

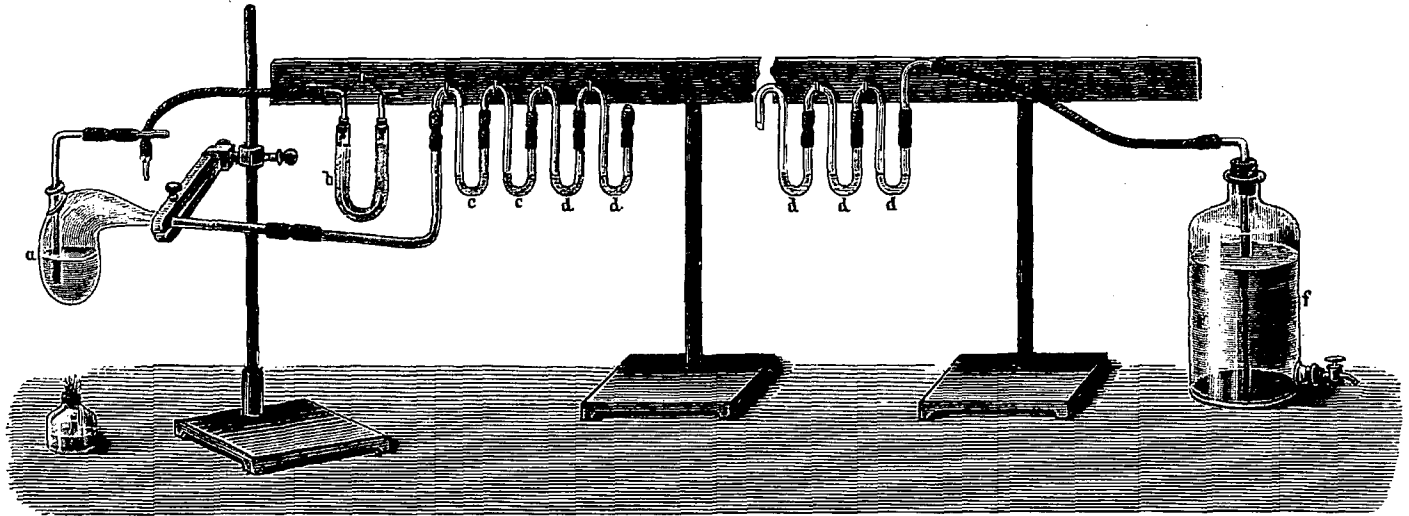
#### 4. Опредѣленіе угольной кислоты посредствомъ окрашиванія.

Способъ для опредѣленія углекислоты черезъ окрашиваніе употребляется весьма рѣдко. Аппаратъ, которымъ при этомъ пользуются, изображенъ на фиг. 28. <sup>1)</sup> Взвѣшенную пробу желѣза въ видѣ опилокъ помѣщаютъ въ колбу *a* вмѣстѣ съ 5 гр. мѣднаго купороса и 30 до 40 куб. см. воды. Колбу слабо нагрѣваютъ, пока все желѣзо не растворится, затѣмъ сливаютъ сверху прозрачную жидкость, приливаютъ 30—35 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и по охлажденіи всей смѣси, прибавляютъ 4—5 гр. чистой кристаллизованной хромовой кислоты.

Теперь соединяютъ колбу *a*, снабженную предохранительной трубкой *b* (срав. фиг. 14), съ промывными трубками *c*,

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1891. I. S. 260.

Фиг. 28.



Аппаратъ для опредѣленія углекислоты посредствомъ окрашиванія.

изъ которыхъ каждая содержитъ немного воды для поглощенія кислоты, увлекаемой выходящими газами. Съ этими трубками соединено нѣсколько, смотря по надобности, изогнутыхъ трубокъ *d*, изъ которыхъ каждая содержитъ 1 к. см. раствора углекислаго калия. Трубку *b* соединяють съ газометромъ, послѣ чего колбу *a* нагрѣвають возможно сильнѣе. Подъ конецъ пропускають черезъ колбу воздухъ для вытѣсненія всей углекислоты.

Углекислота во время ея выдѣленія высасывается при помощи аспиратора *f*. Растворъ поташа приготавливаютъ раствореніемъ 4,65 гр. чистаго углекислаго калия въ 1 литръ воды. 1 к. см. такого раствора соотвѣтствуетъ 0,0005 гр. углерода.

Незадолго до употребленія прибавляютъ къ раствору поташа марганцовистокислаго калия по 0,25 гр. на каждые 60 к. см. раствора. Углекислота, проходящая черезъ трубки *d*, насыщаетъ вначалѣ весь углекислый калий, а затѣмъ окрашиваетъ жидкость (вслѣдствіе превращенія марганцовистокислаго калия въ марганцовокислый калий).

Каждая трубка соотвѣтствуетъ 0,005 гр. углерода и число окрашенныхъ трубокъ, умноженное на это число, даетъ сумму всего углерода.

Для установки опытовъ на болѣе точныхъ началахъ, опредѣляютъ эмпирически посредствомъ сжиганія чистаго углерода степень насыщенія ( $0,0441 \text{ гр. Na}_2\text{CO}_3 = 0,005 \text{ гр. C}$ ).

**Недостатокъ этого способа.** Этотъ методъ не можетъ быть рекомендованъ, такъ какъ одинаково *легко* и скоро углекислота можетъ быть опредѣлена при помощи взвѣшиванія, и притомъ не требуется устанавливать эмпирическія данныя для исправленія неточностей.

### **С. Раствореніе желѣза и взвѣшиваніе углерода въ видѣ углерода.**

Для растворенія желѣза съ той цѣлью, чтобы остался весь углеродъ, годится только способъ Реарсе и Мс. Сгеатъ, т. е. раствореніе въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго аммонія (стр. 35) или же способъ Эггерца, т. е. раствореніе въ іодѣ или бромѣ (стр. 37).

Послѣдніе методы даютъ при соблюденіи большой осторожности довольно надежные результаты; всѣ же остальные,

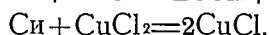
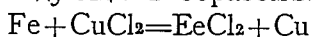
включая и электролитическій методъ Weyl'я, негодны къ употребленію, даже для скорыхъ, только сравнительныхъ опредѣленій. Но такъ какъ способы эти все-таки находятъ примѣненіе въ нѣкоторыхъ горнозаводскихъ лабораторіяхъ, то они будутъ потомъ вкратцѣ описаны.

**а) Способъ растворенія въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго аммонія.**

Къ 1 гр. чугуна прибавляютъ 100 к. см. нейтральнаго насыщеннаго раствора выше упомянутой двойной соли, или же къ 3 гр. желѣза прибавляютъ 250 к. см. того же раствора и размѣшиваютъ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ при обыкновенной температурѣ.

Чѣмъ дальше размѣшивать двойную соль съ желѣзомъ, тѣмъ скорѣе растворится желѣзо и осадокъ мѣди. Послѣ этого растворъ нагрѣваютъ при постоянномъ размѣшиваніи на водяной банѣ, но не выше 60°—70° С.

Реакція идетъ слѣдующимъ образомъ:



Хлористый аммоній способствуетъ растворенію мѣди.

На поверхности выдѣляется всегда немного основной соли хлорнаго желѣза, что происходитъ отъ окисленія.

Какъ только осажденная мѣдь растворится, что бываетъ обыкновенно черезъ полчаса послѣ прибавленія раствора къ желѣзнымъ опилкамъ,—прибавляютъ въ стаканъ 10 к. см. горячей разбавленной соляной кислоты (1 ч. кислоты на 5 ч. воды), но такъ, чтобъ она находилась вначалѣ на поверхности раствора.

Пленка основной соли растворяется тогда очень быстро. Если поверхность чиста, то растворъ перемѣшиваютъ, оставляютъ на нѣсколько минутъ въ покоѣ для осажденія углеродистаго осадка и затѣмъ фильтруютъ при соблюденіи нижеизложенныхъ правилъ, черезъ продыравленную платиновую воронку или черезъ одинъ изъ двухъ равныхъ по вѣсу бумажныхъ фильтровъ.

Высушивъ осадокъ при 100°, взвѣшиваютъ его, а послѣ сжиганія въ платиновомъ тиглѣ взвѣшиваютъ вторично. Сжиганіе это производится такъ, какъ описано ниже. Разница въ вѣсѣ даетъ вѣсъ углерода.

**Примѣнимость способа.** Этотъ методъ по своей точности стоитъ гораздо ниже способа опредѣленія углерода посредствомъ сожиганія, такъ какъ получаемый углеродистый остатокъ не есть чистый углеродъ, а содержитъ въ среднемъ послѣдняго только 70 0/0.

**б) Способы опредѣленія съ іодомъ и бромомъ.**

Способъ съ іодомъ.

5 гр. опилокъ обливаютъ въ стаканѣ очень холодной водой, охлаждая въ то же время сосудъ снѣгомъ или льдомъ для вытѣсненія всего воздуха. Затѣмъ прибавляютъ осторожно 28—30 гр. іода при постоянномъ помѣшиваніи; при этомъ нужно наблюдать, чтобы температура не возвышалась. Черезъ нѣсколько часовъ выдѣляется нерастворимый остатокъ; тогда жидкость сверху сливаютъ, промываютъ осадокъ холодной водой, снова сливаютъ и прибавляютъ, наконецъ, нѣсколько капель хлористоводородной кислоты, наблюдая, не выдѣляются ли пузырьки водорода. Эти пузырьки указываютъ, что не все еще желѣзо растворилось; послѣ этого сливаютъ подкисленную воду, промываютъ остатокъ водой и опять обрабатываютъ іодомъ. Если же пузырьковъ этихъ нѣтъ, то промываютъ и собираютъ на фильтръ нерастворимый остатокъ, который можетъ состоять изъ углерода, шлака, окиси желѣза и кремнезема, здѣсь его снова промываютъ и смываютъ съ фильтра въ платиновую или серебряную чашку, выпариваютъ до суха и сожигаютъ. Разность въ вѣсѣ до и послѣ сожиганія даетъ искомое количество углерода.

Такъ какъ углеродистый остатокъ не есть чистый углеродъ, а содержитъ его только 59 0/0, также и немного іоду (около 10 0/0), то окислять его смѣсью хромовой и сѣрной кислоты нельзя, если хотятъ взвѣсить углеродъ въ видѣ угольной кислоты.

**Примѣненіе способа.** Хотя этотъ методъ употребляютъ только для опредѣленія аморфнаго углерода, но и для этой цѣли способъ этотъ слишкомъ неточенъ.

Способъ съ бромомъ.

При этомъ способѣ, который требуетъ еще большихъ предосторожностей и постоянного охлажденія жидкости почти до 0°, прибавляютъ къ 5 гр. желѣза до 10 к. см. брома.

Потеря углерода, вслѣдствіе образованія углеводовъ, здѣсь почти неотвратима. Въ остальномъ производство опредѣленія по этому способу то же самое, что и съ іодомъ.

## Фильтрованіе и сжиганіе.

### Фильтрованіе.

Хотя фильтрованіе углеродистыхъ веществъ производится различно, смотря по тому, опредѣляется ли количество углерода по образовавшейся послѣ сжиганія углекислотѣ или же по разности въ вѣсѣ до и послѣ сжиганія, однакожъ въ обоихъ способахъ примѣняютъ азбестовые фильтры и при ихъ употребленіи соблюдаютъ тѣ же мѣры предосторожности.

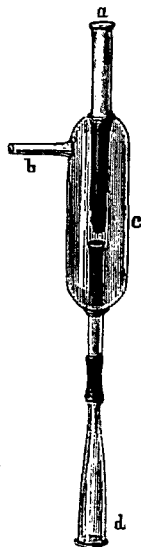
### Фильтрованіе черезъ азбестовый фильтръ.

Берутъ стеклянную трубку длиною въ 75 мм. и шириною въ 15—20 мм. и вытягиваютъ одинъ конецъ ея въ остріе діаметромъ въ 4 мм. или же употребляютъ стеклянную воронку съ трубкой въ 40—50 см. длины. Острый конецъ трубки или нижнюю часть воронки наполняютъ стеклянными бусами (достаточно и одного нарика соотвѣтствующей величины), а сверху накладываютъ тонкія азбестовыя волокна, прокипяченныя предварительно въ соляной кислотѣ, а затѣмъ тщательно вымытыя и прокаленныя. Волокна эти раскладываютъ крестообразно и плотно прижимаютъ другъ къ другу. Для приготовленія хорошаго фильтра нуженъ навыкъ, иначе онъ выходитъ или слишкомъ плотнымъ, или же рыхлымъ. Если имѣется азбестъ только въ короткихъ волокнахъ, то размачиваютъ его въ небольшомъ количествѣ воды и выливаютъ на бусы, отчего образуется нѣчто въ родѣ плотнаго войлока.

Такой фильтръ, однако, имѣетъ тотъ недостатокъ, что фильтруемая жидкость образуетъ отдѣльные значительные каналцы.

Азбестовый фильтръ до употребленія долженъ быть смоченъ водой.

При надлежащей плотности фильтра не приходится прибѣгать къ искусственному ускоренію фильтрованія, тѣмъ болѣе, что этому помогаетъ длин-



Фиг. 29.

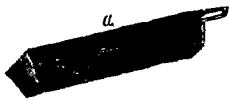
Водяной насосъ.

ная трубка воронки. Въ противномъ случаѣ употребляютъ водяной насосъ, изображенный на фигурѣ 29.

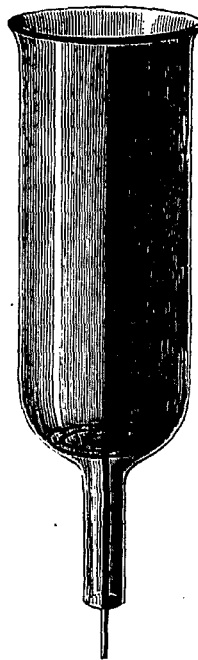
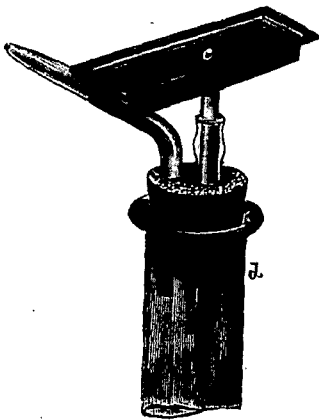
Трубка *a* соединяется непосредственно съ краномъ водопровода, высасывающая трубка *b* соединяется съ сосудомъ для фильтрованія; черезъ коническую трубку *d* вытекаетъ вода. Сосудъ для фильтрованія состоитъ изъ колбы съ плотно пригнанной резиновой пробкой съ 2 отверстиями. Черезъ одно отверстіе пробки проходитъ трубка воронки, а черезъ другое—стеклянная трубка, согнутая подъ прямымъ угломъ и соединяющаяся съ всасывающей трубкой *b* <sup>1)</sup>. Гдѣ не имѣется

Фиг. 30.

Фиг. 32.



Фиг. 31.



Фиг. 33.



Платиновая шайба для фильтрованія углерода.

Фильтръ для углерода.

Платиновая спираль.

водопровода, тамъ можно для разрѣженія воздуха употребить вульфову стклянку, изъ которой вода выливается посредствомъ ливера, благодаря чему въ ней образуется вакуумъ. Иногда также употребляется еще особый воздушный насосъ.

<sup>1)</sup> Также примѣняются для этого особыя колбы съ большой трубкой, соединяемой съ *b*.



Другое весьма цѣлесообразное приспособленіе, данное Вайг'омъ (Фиг. 30 и 31), состоитъ изъ платиновой лодочки *a*, дно которой продырявлено. Она входитъ въ платиновую подставку *c*, которая вставляется въ отверстіе пробки фильтраціонной стклянки *d*. Лодочку наполняютъ азбестомъ, вставляютъ ее плотно въ подставку и наливаютъ воду въ лодочку и на край ея при *b*; когда вода стечетъ, то внутри лодочки образуется слой азбеста, а вокругъ него получается плотный запоръ.

Послѣ этого соединяютъ колбу съ водянымъ насосомъ, приводятъ его въ дѣйствіе и вливаютъ растворъ, содержащій углеродъ.

Въ нѣкоторыхъ лабораторіяхъ употребляютъ снабженную отверстіями платиновую воронку, оканчивающуюся внизу остриемъ, плотно соединенную сверху при помощи резинового кольца со стеклянной воронкой. Платиновая воронка, внутреннія стѣнки которой покрыты слоемъ азбеста должна быть во время фильтрованія постоянно наполнена жидкостью выше ея верхнихъ отверстій.

Третье приспособленіе представляетъ платиновый кружокъ, состоящій изъ снабженной отверстіями платиновой пластинки или же изъ спирально согнутой платиновой проволоки (см. фиг. 32 и 33).

Также и здѣсь кладется сверху азбестовый фильтръ, составленный или изъ отдѣльныхъ волоконъ, положенныхъ рукой или же волокна наливаютъ водою и затѣмъ переливаютъ воду вмѣстѣ съ азбестомъ на кружокъ.

**Мѣры предосторожности.** Самое лучшее сперва пропустить черезъ фильтръ одинъ чистый растворъ, а затѣмъ уже слить на фильтръ оставшуюся жидкость вмѣстѣ съ углеродистымъ остаткомъ. Углеродъ чугуна обыкновенно легко вымывается изъ стакана, а углеродъ желѣза, напротивъ, очень вязокъ и пристаеетъ къ стѣнкамъ. Для смыванія со стѣнокъ употребляютъ азбестовую пробку.

Для испытанія темно-окрашенныхъ фильтратовъ, на присутствіе углерода ихъ разбавляютъ сильно водою, прибавивъ предварительно достаточное количество соляной кислоты. Если замѣчаютъ муть, то нужно эту пробу совсѣмъ оставить.

Во всѣхъ описанныхъ случаяхъ фильтръ высушиваютъ при  $70^{\circ}$  С; только при окисленіи хромовой и сѣрной кислотой, онъ можетъ быть сожигаемъ влажнымъ.

### Фильтрованіе черезъ бумажный фильтръ.

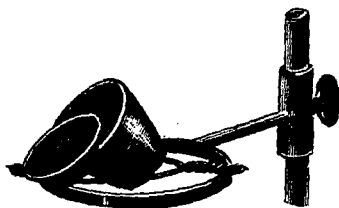
Берутъ два бумажныхъ фильтра одинаковой величины, взвѣшиваютъ ихъ и, обрѣзывая края какого-нибудь фильтра, приводятъ ихъ къ одинаковому вѣсу, затѣмъ ихъ высушиваютъ вмѣстѣ при  $100^{\circ}$  (между часовыми стеклами), охлаждають въ эксикаторѣ и, положивъ на чашки вѣсовъ, опять приводятъ къ одинаковому вѣсу. Фильтруютъ черезъ одинъ фильтръ, а черезъ другой пропускають чистый фильтратъ (но не промывныя воды), потомъ оба фильтра промываютъ вполнѣ одинаково, т. е. одинаковымъ количествомъ воды, сушатъ порознь при  $100^{\circ}$  между часовыми стеклами, охлаждають въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ.

Разница въ вѣсѣ, еслибъ осадокъ состоялъ изъ одного углерода (чего, впрочемъ, никогда не бываетъ), или же разница въ вѣсѣ послѣ сожиганія, если въ осадкѣ были несгораемыя вещества, даетъ количество углерода.

### Сожиганіе при непосредственномъ опредѣленіи углерода.

Сожиганіе съ послѣдующимъ взвѣшиваніемъ полученной угольной кислоты описано уже подробно на стр. 24 и 44. Здѣсь же мы опишемъ сожиганіе, безъ взвѣшиванія, углекислаго газа производимое только для сравненія вѣсовъ до и послѣ окисленія.

Фиг. 34.



Платиновый тигель.

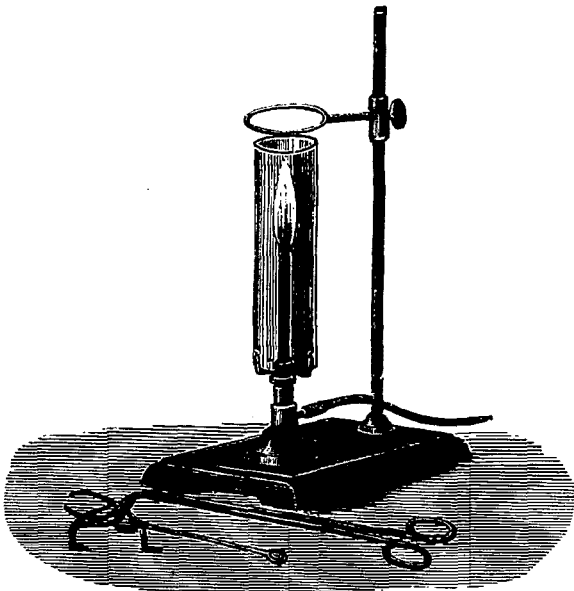
Для этого употребляютъ платиновый тигель съ наклонно наложенной крышкой; его ставятъ на платиновый треугольникъ и сильно накаливаютъ (фиг. 34).

Накаливаніе производятъ при помощи горѣлки Бунзена, на которую насаживаютъ жестяной цилиндръ (по Вайг'у — лучше стеклянный цилиндръ) фиг. 35.

Нагрѣваніе увеличиваютъ постепенно до требуемаго жара;

**Примѣнимость способа.** Методъ сожиганія углерода безъ улавливанія угольной кислоты, хотя и очень простъ, но на столько не точенъ, что не можетъ быть рекомендованъ даже для предварительныхъ испытаній, или сравнительныхъ пробъ.

Фиг. 35.



Горѣлка Бунзена.

### **Сравненіе разныхъ способовъ опредѣленія углерода и ихъ продолжительность.**

Для возможно точныхъ опредѣленій всего количества углерода въ желѣзѣ можетъ быть рекомендованъ слѣдующій комбинированный способъ: улетучиваніе желѣза въ струѣ хлора (стр. 40), окисленіе углерода посредствомъ воздуха и кислорода (стр. 45) и улавливаніе углекислоты, полученной при сожиганіи, въ калиаппаратъ (стр. 60).

Методъ этотъ требуетъ, однако, для своего выполненія отъ 3 до 5 час. Другой комбинированный методъ: раствореніе желѣза въ мѣдномъ купоросѣ (стр. 36 в.), окисленіе остатка хромовой и сѣрной кислотой (стр. 50) и поглощеніе углекислоты въ калиаппаратъ (стр. 60) даетъ результаты

съ точностью до 0,02 %, а для сортовъ—желѣза, *болѣе богатыхъ* углеродомъ (чугунъ и сталь) до 0,2 %. Все же способъ этотъ менѣе надеженъ, чѣмъ предъидущій. Для сортовъ желѣза *болѣе бѣдныхъ* углеродомъ лучнѣе соединить способъ дѣйствіемъ двойной соли—двухлористой мѣди и хлористаго аммонія (стр. 35) съ окисленіемъ остатка хромовой и сѣрной кислотой (стр. 50) и улавливаніемъ углекислоты въ калиаппаратъ (стр. 60). Не смотря, однако, на всѣ предосторожности, способъ съ двойной солью (двухлор. мѣди и хлор. аммонія) даетъ для нѣкоторыхъ сортовъ желѣза, бѣдныхъ углеродомъ (литое желѣзо) результатъ, который на 10—20% меньше настоящаго содержанія углерода. Методъ же съ сѣрно-кислой мѣдью для этихъ сортовъ желѣза употреблять нельзя, такъ какъ онъ выполняется очень медленно, а иногда даже требуетъ нѣсколько дней для разложенія желѣза.

Оба послѣднихъ способа, если только каждый выбранъ для подходящаго сорта желѣза, требуютъ 1½ час., для своего исполненія, если, конечно, аппараты въ порядкѣ и готовы къ употребленію.

Всѣ же остальные способы, въ которыхъ для опредѣленія углерода употребляютъ непосредственно желѣзные опилки, требуютъ много времени, большою осторожности и тщательной работы для полученія болѣе или менѣе надежныхъ результатовъ.

Изъ споебовъ, выдѣляющихъ углеродистый остатокъ, большая часть ихъ не годится потому, что нѣтъ гарантій, что углеродъ не улетучится.

Для сортовъ желѣза, богатыхъ углеродомъ, самый надежный—это способъ съ сѣрнокислой мѣдью, а для бѣдныхъ углеродомъ—съ двойной солью двухлористой мѣди и хлористаго аммонія.

Превращеніе углерода въ углекислоту необходимо потому, что нѣтъ ни одного метода, который бы выдѣлилъ чистый углеродъ. Также не хороши и тѣ способы, которые опредѣляютъ количество углерода по разности въ вѣсѣ до и послѣ сожиганія, такъ какъ въ углеродистомъ остаткѣ находятся подобныя гуминовымъ углеродистыя соединенія, а также сѣра и другія вещества (іодъ или бромъ при соотвѣтствующихъ способахъ), которыя при сожиганіи улетучиваются; нехороши они также и потому, что послѣ сожиганія

изъ нѣкоторыхъ имѣющихся элементовъ, напр., изъ кремнія, образуются окисленные соединенія, увеличивающія вѣсъ остатка послѣ сожиганія.

Объемное опредѣленіе углерода, за исключеніемъ способа Ненрел'я, даетъ также много неточностей, о чемъ уже упомянуто было на стр. 67—71.

Къ тому же трудно уловить источники этихъ ошибокъ.—

Нижеслѣдующій обзоръ даетъ намъ сравненіе преимуществъ и недостатковъ отдѣльныхъ способовъ.

### 1. Приготовление пробы.

1. **Въ видѣ кусковъ.** Проба, взятая въ видѣ кусковъ, удобна тѣмъ, что даетъ возможность брать точную навѣску, избѣгать постороннихъ примѣсей отъ измельчающихъ инструментовъ, сокращаетъ время, но за то годится только для растворенія желѣза при помощи электрическаго тока; однако, и въ этомъ случаѣ она даетъ слишкомъ неточные результаты, отчасти потому, что остаются нависпѣя частицы графита, отчасти же потому, что отпадаютъ съ электродовъ неразложившіеся еще куски желѣза.—Все же взятіе пробы въ видѣ кусковъ необходимо для тѣхъ сортовъ желѣза, которые не измельчаются.

2. **Въ видѣ порошка** (толченіе при хрупкомъ и сверленіе при мягкомъ желѣзѣ). Для полученія среднихъ болѣе или менѣе вѣрныхъ результатовъ необходимо смѣшивать возможно большія количества порошка. Этотъ видъ взятія пробы является единственнымъ для тѣхъ сортовъ желѣза, которыя поддаются измельченію.

### 2. Непосредственное употребленіе желѣза для опредѣленія углерода.

Преимущества этихъ способовъ состоятъ въ сокращеніи времени, недостатки же въ меньшей точности, чѣмъ въ тѣхъ способахъ, гдѣ предварительно выдѣляется углеродистый остатокъ.

Сожиганіе въ струѣ кислорода (стр. 24) требуетъ очень тонко измельченной навѣски и все же даетъ остатокъ, содержащій углеродъ, т. е. полученные результаты далеко не точны; раствореніе и сожиганіе посредствомъ хромовой и сѣрной кислоты (стр. 34-g). не требуетъ такъ тщательно измельченной навѣски. Сожиганіе съ хромовокислымъ

свинцомъ и двухромовокислымъ калиемъ (стр. 32-в), а въ особенности съ окисью мѣди (стр. 33-с) требуютъ очень много времени и не даютъ большой точности.

### 3. Предварительное отдѣленіе углерода.

Эти способы наиболѣе употребительны и наиболѣе надежны, хотя и требуютъ двойныхъ операций.

1. **Улетучиваніе желѣза** въ струѣ хлора (стр. 40) есть самый точный методъ, если употребляемый хлоръ удается получить вполнѣ сухимъ и свободнымъ отъ кислорода и угольной кислоты.

При улетучиваніи посредствомъ соляной кислоты (стр. 44-в) мы имѣемъ дѣло съ большими трудностями и неуловимыми потерями, а преимущество передъ способомъ съ хлоромъ нѣтъ никакихъ.

Оба способа требуютъ большого и дорогого аппарата, а поэтому употребляются только для многочисленныхъ или же очень точныхъ опредѣленій.

2. **Раствореніе желѣза** въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго аммонія (стр. 35) или же въ двухлористой мѣди и съ послѣдующей обработкой хлорнымъ желѣзомъ составляетъ самые сокращенные способы и при сортахъ желѣза, бѣдныхъ углеродомъ самые употребительные. Лучшимъ методомъ для сортовъ желѣза, богатыхъ углеродомъ, является раствореніе въ мѣдномъ купоросѣ (стр. 36-в). Хотя оба способа въ точности и уступаютъ способу съ хлоромъ, но все же для практическихъ цѣлей вполнѣ примѣнимы.

Раствореніе въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго натрія или хлористаго калия (стр. 35-а) съ примѣненіемъ іода или брома (стр. 37-г) или хлористаго серебра (стр. 36-с) даетъ неточные результаты; гальваническое раствореніе въ соляной кислотѣ (стр. 38-д) ведетъ къ непредвидѣннымъ потерямъ.

Окисленіе во влажной атмосферѣ (стр. 37-е) представляетъ методъ довольно продолжительный.

## Сожиганіе углерода.

Сожиганіе выдѣленнаго нечистаго углерода кислородомъ (стр. 45) или окисленіе хромовой и сѣрной кислотой (стр. 50) даютъ одинаково хорошіе результаты, первый способъ даже точнѣ послѣдняго, но за то онъ требуетъ болѣе времени и болѣе дорогого аппарата.

Сожиганіе съ хромовокислымъ свинцомъ (стр. 32) употребляется для остатка при опредѣленіи по способу съ іодомъ и бромомъ (стр. 37).

## Опредѣленіе углерода.

Опредѣленіе углерода углеродистаго остатка въ видѣ угольной кислоты (стр. 60) является самымъ надежнымъ способомъ. Взвѣшиваніе углекислоты (стр. 61) слѣдуетъ предпочесть объемному ея измѣненію (стр. 62) или опредѣленію черезъ окрашиваніе, хотя оно и не настолько легко выполнимо, но за то легче контролировать происходящія неточности.

Опредѣленіе углерода по вѣсу остатка, полученнаго при раствореніи желѣза (стр. 82), ведетъ къ неточнымъ результатамъ, а опредѣленіе по разности въ вѣсѣ до и послѣ сожиганія (стр. 84 и 88) стоитъ далеко ниже метода взвѣшиванія углекислоты, какъ продукта сожиганія.

## **Болѣе новыя изслѣдованія относительно удовлетворительности опредѣленій всего количества углерода.**

Со времени выхода перваго изданія этого сочиненія, познанія относительно удовлетворительности описанныхъ способовъ для опредѣленія количества углерода въ желѣзѣ значительно расширились, благодаря многимъ работамъ, произведеннымъ по порученію „Общества для содѣйствія развитію промышленности“<sup>1)</sup>.

Эти работы выполнены и опубликованы Ледебуромъ<sup>2)</sup>, Göttig'омъ и Hempel'емъ.

<sup>1)</sup> Сравни Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleisses. 1893 стр. 280 и др.

<sup>2)</sup> Премировано первой преміей.

### Выводы Ледебуря.

Ледебуръ нашелъ „не подходящими“ тѣ результаты, которые получались при сожиганіи желѣза въ струѣ кислорода безъ предварительнаго разложенія (стр. 24 и 31), а также полученные при раствореніи желѣза въ смѣси сѣрной и хромовой кислоты безъ сожиганія углеводовъ (стр. 34). Первый способъ давалъ уже неточные результаты при недостаточномъ измельченіи пробы или же при недостаточно продолжительномъ прокаливаніи; къ тому же еще онъ требуетъ сложнаго аппарата, при второмъ способѣ слишкомъ низкіе результаты получались, благодаря выдѣляющимися при реакціи углеводорамъ, количество которыхъ не поддается опредѣленію.

Напротивъ, Ледебуръ нашелъ этотъ способъ пригоднымъ въ томъ случаѣ, если его соединить съ сожиганіемъ углеводовъ, т. е. комбинировать способы, описанные на стр. 34 и 50. Онъ пришелъ къ заключенію, что для желѣза, содержащаго графитъ, эта комбинація споеобовъ лучше, чѣмъ соединеніе предварительнаго разложенія желѣза съ послѣдующимъ сожиганіемъ; послѣдняя же комбинація лучше для желѣза, не содержащаго графита, если притомъ разложеніе желѣза произведено посредствомъ сѣрно-кислой мѣди (стр. 36).

Для способа безъ предварительнаго разложенія потребовалось отъ четырехъ до восьми часовъ, для способа же при помощи разложенія — отъ пяти до шести часовъ, а при возможно ускоренной работѣ — отъ одного до двухъ часовъ. — Время, потребное для воздѣйствія сѣрно-кислой мѣди на желѣзо при способѣ дѣйствіемъ разложенія, зависитъ отъ степени измельченія пробы и отъ ея химическаго состава. Какъ мѣру предосторожности въ обоихъ способахъ, рекомендуютъ пропускать черезъ собранный аппаратъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ воздухъ и взвѣсить калиаппаратъ до и послѣ пропусканія. Это нужно производить, въ виду того большого количества воздуха, который будетъ проходить черезъ аппаратъ при изслѣдованіи пробы. Употребленіе хлористаго кальція, какъ единственнаго средства для сушки газовъ, должно быть оставлено (срав. стр. 26).

Для сожиганія углеводовъ при изслѣдованіяхъ по способу съ сѣрно-кислой мѣдью, можно одинаково примѣнять, какъ



платиновую капиллярную трубку, такъ и стеклянную трубку, наполненную окисью мѣди, послѣдняя все-жъ таки надежнѣе, въ особенности при анализѣ чугуна, содержащаго графитъ. Если, при употребленіи способа съ сѣрнокислой мѣдью, опасаются выдѣленія ангидрида сѣрнистой кислоты (отъ дѣйствія крѣпкой кислоты на выдѣленную мѣдь), то включаютъ въ аппаратъ стеклянную трубку, нагрѣтую до слабаго каленія и содержащую прокаленные куски пемзы, пропитанные хромовокислымъ свинцомъ. Этимъ устраняется ошибка, могущая произойти отъ выдѣленія вышеупомянутаго ангидрида. Наконецъ, рекомендуется употреблять новыя колбы только послѣ прокипяченія ихъ въ смѣси хромовой и сѣрной кислоты, а до употребленія, кипятить въ нихъ около часу указанную смѣсь, чтобы избѣгнуть полученія слишкомъ большихъ результатовъ.

### Выводы Göttig'a.

Göttig различаетъ способы опредѣленія углерода, смотря по тому находится ли въ пробѣ графитъ или нѣтъ.

#### 1. Чугунъ съ содержаніемъ графита.

1. Выдѣленіе углерода сухимъ путемъ при помощи хлора или соляной кисл. (ср. стр. 40 и 44) и послѣдующее сжиганіе его даетъ при примѣненіи даже лучшихъ методовъ элементарнаго органическаго анализа ненадежные результаты, такъ какъ трудно узнавать конецъ сжиганія графита; кромѣ того, способъ требуетъ много времени и большого количества газа, поэтому его нельзя рекомендовать ни для практическихъ, ни для теоретическихъ цѣлей.

Измѣненіе этого метода, состоящее въ окисленіи сѣраго чугуна, обработаннаго предварительно хлоромъ и пр., посредствомъ хромовой и сѣрной кислоты, даетъ только тогда хорошіе результаты, когда желѣзо почти не содержитъ марганца, такъ какъ находящійся въ содержащемъ графитъ остаткѣ трудно улетающійся хлористый марганецъ даетъ поводъ къ образованію хлорохромовой кислоты.

2. Первоначальный методъ Ullgteen'a (стр. 50) даетъ въ сортахъ желѣзахъ, богатыхъ графитомъ, не только не слишкомъ большіе, а скорѣе, напротивъ, слишкомъ малые результаты, если при этомъ не увеличить количества хромовой

кислоты. Недостатокъ холодильника даетъ себя здѣсь чувствовать. Образованіе сѣрнистой кислоты на окончательные результаты вліянія не оказываетъ.

3. Измѣненіе въ способѣ Ullgreen'a, предложенное Claasen'омъ и состоящее въ томъ, что аспираторъ приводится въ дѣйствіе съ самага начала окисленія и сѣрная кислота приливается черезъ предохранительныя трубки, даетъ удовлетворительные результаты. Время же кипяченія —  $\frac{1}{4}$  часа оказывается далеко недостаточнымъ.

Также и въ этомъ случаѣ полезно употребить нѣсколько больше хромовой кислоты, чѣмъ то количество, которое предлагаетъ Ullgreen.

4. Измѣненіе въ способѣ Ullgreen'a, предложенное Sprenger'омъ и состоящее въ томъ, что мѣдь, выдѣленную вмѣстѣ съ углеродомъ, растворяютъ посредствомъ хлорнаго желѣза, требуетъ, благодаря фильтрованію и промыванію, гораздо больше времени, чѣмъ оба предъидущихъ способа и даетъ больше ошибокъ, чѣмъ тѣ. Результаты близко подходятъ къ получаемымъ при первоначальномъ способѣ Ullgreen'a.

Аппаратъ Финкенера (стр. 53) оказался весьма пригоднымъ къ употребленію.

5. Раствореніе сѣраго чугуна въ растворахъ солей металловъ и слѣдующее за этимъ сожиганіе углеродистаго остатка по принципу элементарнаго анализа (ср. стр. 34 и 45) не даетъ ни въ какомъ случаѣ надежныхъ результатовъ, помимо даже значительной потери времени и газа, такъ какъ въ виду отсутствія какихъ бы то нибыло примѣтъ, указывающихъ на окончаніе процесса окисленія, мы никогда опредѣленно не можемъ узнать, сгорѣлъ ли графитъ вполнѣ, или нѣтъ.

6. По той же причинѣ для сѣраго чугуна не можетъ быть рекомендованъ и способъ Boussingault, по которому накаливаютъ въ трубкѣ смѣсь двухлористой ртути и мелко измельченнаго желѣза, при чемъ желѣзо улетучивается. Одинаково непримѣнимо и измѣненіе этого способа, гдѣ для выдѣленія однохлористой ртути примѣняютъ іодистый или ціанистый калий. Къ тому же способъ Boussingault во всѣхъ своихъ трехъ видоизмѣненіяхъ довольно затруднителенъ.

7. Способъ Berthier (ср. стр. 37) далъ бы при достаточно продолжительномъ дѣйствіи составныхъ частей воздуха, обра-

зующихъ ржавчину, хорошіе результаты, что можно даже почти съ увѣренностью утверждать, если только соляная кислота, употребленная для удаленія водной окиси желѣза, хорошо будетъ отмыта.

Однако, значительное количество времени, потребное для процесса образованія ржавчины, а также для промыванія, дѣлаетъ этотъ способъ непримѣнимымъ на практикѣ.

8. Способъ Régillo p' a, хотя въ немъ и устранены ошибки, получаемыя вслѣдствіе различнаго осажденія влажности въ аппаратѣ для поглощенія, оказывается все-таки для практики слишкомъ затруднительнымъ. Методъ этотъ основанъ на томъ, что желѣзные опилки нагрѣваютъ въ разбавленномъ растворѣ сѣрнокислой мѣди (срав. также стр. 36 и 50), полученный затѣмъ при фильтрованіи остатокъ окисляютъ хромовой и сѣрной кислотой, а угольную кислоту пропускаютъ въ щелочной растворъ хлористаго барія, осадокъ же углекислаго барія превращаютъ затѣмъ въ сѣрнокислый барій. 1 гр. сѣрнокислаго барія соотвѣтствуетъ 0,051 гр. углерода.

9. Способъ Weyl'я (стр. 38), примѣненный въ такомъ видѣ, что 2 гр. крупно измельченнаго чугуна всыпается въ платиновую сѣточку, опущенную въ разведенную соляную кислоту и соединенную съ положительнымъ полюсомъ гальваническаго элемента, даетъ возможность опредѣлить довольно точно содержаніе углерода въ средней пробѣ; все же для примѣненія его на практикѣ требуется много времени, вниманія и опытности, такъ какъ при слишкомъ сильномъ токѣ происходитъ разложеніе соляной кислоты.

10. По способу Parry растворяютъ отъ 1 до 3 гр. мелко измельченнаго желѣза въ растворѣ мѣднаго купороса, затѣмъ смѣшиваютъ высушенный углеродистый остатокъ съ 50 гр. окиси мѣди и накаливаютъ, дѣйствуя въ то же время воздушнымъ насосомъ; образующуюся угольную кислоту вытѣсняютъ для измѣренія въ градуированную трубку. 1 куб. см. углекислоты при 0° и 760 мм. барометрическаго давленія вѣситъ 0,0019663 гр., откуда затѣмъ можно вычислить вѣсъ углерода.

Для нагляднаго сравненія въ смыслѣ точности различныхъ результатовъ, получаемыхъ при изслѣдованіи различными способами сѣраго чугуна относительно общаго содержанія въ немъ углерода, Göttig составилъ таблицу среднихъ резуль-

татовъ наиболѣе важныхъ видовъ изслѣдованій, давъ среднее ариѳметическое нормально проведенныхъ анализовъ.

Способъ изслѣдованія.	Сортъ желѣза.	Найденный средний результатъ для всего количества углерода въ %.	Дѣйствительный результатъ для всего количества углерода въ %.
Непосредственное окисленіе сухимъ путемъ (элементарный анализъ).	Сѣрый чугуны I	2,946	3,395
Непосредственное окисленіе мокрымъ путемъ (Gmelin, Jüptner, Rürup, Wiborgh).	Сѣрый чугуны I Сѣрый чугуны II	3,326 4,069	3,395 4,0735
Окисленіе углерода, выдѣленного сухимъ путемъ. (напр., при помощи хлора), посредствомъ сжиганія въ струѣ кислорода (Wöhler, Deville).	Сѣрый чугуны I Сѣрый чугуны II	3,153 3,464	3,395 4,0735
Окисленіе мокрымъ путемъ углерода; выдѣленного посредствомъ раствора мѣдной соли, но не отдѣленного отъ осѣвшей съ нимъ мѣди (Ullgreen, Classen). —	Сѣрый чугуны I	3,361	3,395
Окисленіе мокрымъ путемъ углерода. выдѣленного посредствомъ раствора мѣдной соли, но отдѣленного отъ осѣвшей вмѣстѣ съ нимъ мѣди (Elliot).	Сѣрый чугуны I	3,333	3,395
Окисленіе остатка, полученнаго отъ растворенія въ слабой соляной кислотѣ при помощи электрическаго тока (Weyl, Binks).	Сѣрый чугуны I	3,36	3,395

Изъ этой таблицы слѣдуетъ, что всѣ вышеописанные способы, включая сюда и измѣненія, рекомендованныя въ отдѣльныхъ случаяхъ и упомянутыя при ихъ описаніи, даютъ при опредѣленіи всего количества углерода въ сѣромъ чугуны достаточно точные для практики результаты, за исключеніемъ непосредственнаго сжиганія сухимъ путемъ и элементарнаго анализа (т. е. сжиганія) выдѣленного остатка, содержащаго графитъ.

## 2. Желѣзо, не содержащее графита.

1. Опредѣленіе углерода посредствомъ растворенія желѣза въ мѣдномъ купоросѣ (стр. 36) и окисленія остатка, состоящаго изъ мѣди и углеродистаго вещества (стр. 44), даетъ достаточно точные результаты, несмотря на то, что при раствореніи выдѣляются слѣды углеводородовъ, что сейчасъ же замѣтно по запаху.

Образованіе сѣрнистаго ангидрида отъ дѣйствія мѣди на сѣрную кислоту происходитъ только тогда, если употребляютъ слишкомъ концентрированную сѣрную кислоту и мало хромовой кислоты.

Поэтому рекомендуютъ, для исключенія всякой возможности образованія сѣрнистаго ангидрида, брать большее количество хромовой кислоты, чѣмъ то, которое предлагаетъ Ullgreen, къ тому же еще отъ такой прибавки ускоряется и процессъ окисленія. Хотя сѣрная кислота способна нѣсколько поглощать угольную, однако отъ этого не происходитъ значительныхъ ошибокъ.

Работу по этому способу гораздо рациональнѣе производить при помощи аппаратовъ съ холодильникомъ, предложенныхъ Classen'омъ и Finkener'омъ.

2. Способъ Berzelius'a (стр. 24) даетъ хорошіе результаты, но требуетъ, однако, много времени, именно вслѣдствіе продолжительности растворенія желѣза въ двухлористой мѣди. При измѣненіи способа Elliot'омъ (стр. 34), который, вмѣсто сожиганія въ кислородѣ, производитъ окисленіе хромовой и сѣрной кислотой, врядъ ли достигается ускореніе способа.

3. Способъ Sprenger'a (стр. 36), состоящій въ раствореніи испытуемаго желѣза сначала въ нейтрализованномъ растворѣ мѣднаго купороса, а затѣмъ переведеніи мѣди въ растворъ посредствомъ хлорнаго желѣза и послѣдующемъ сожиганіи углеродистаго остатка, почти также затруднителенъ, какъ и способъ Berzelius'a; даетъ онъ, хотя и немного низкіе, но достаточно вѣрные результаты.

4. Способъ Pearse и Mc Creath (стр. 35), гдѣ растворителемъ желѣза являются двойная соль двухлористой мѣди и хлористаго аммонія, имѣетъ то преимущество, что процессъ растворенія идетъ сравнительно скоро (maximum 12 час.) и

даетъ въ общемъ одинаково хорошіе результаты, какъ и способъ Berzelius'a.

5. Способъ растворенія желѣза въ двойной соли—двухлористой мѣди и хлористаго калия (стр. 35) съ послѣдующимъ сожиганіемъ всего остатка въ струѣ кислорода (стр. 45) имѣетъ передъ способомъ съ хлористымъ аммоніемъ только то преимущество, что достигается большая чистота, такъ какъ двойная соль двухлористой мѣди и хлористаго аммонія содержитъ часто углеродистыя вещества; время же, потребное для растворенія, въ обоихъ случаяхъ одинаково.

Способъ этотъ даетъ, при употребленіи сѣрнокислой мѣди какъ растворителя, немного низкіе результаты, такъ какъ примѣсь мѣди къ углеродистому остатку затрудняетъ полное его окисленіе.

6. Способы Berzelius'a и Gurlt'a (стр. 36) съ хлористымъ серебромъ, хотя и даютъ годные еще результаты, но требуютъ очень много времени, особенно при употребленіи расплавленнаго хлористаго серебра, такъ что они не имѣютъ никакого преимущества передъ другими употребительными въ практикѣ способами.

7. Способъ Boussingault (стр. 96), по которому желѣзо растворяютъ въ хлорной ртути, послѣ чего опредѣляютъ разницу въ вѣсѣ углеродистаго остатка до и послѣ сожиганія, даетъ результаты немного лучшіе, чѣмъ остальные виды опредѣленій; это, впрочемъ, объясняется тѣмъ, что остатокъ, кромѣ углерода изъ горючихъ веществъ содержитъ еще водородъ, чѣмъ и уравниваются потери, происходящія при работѣ, а также зависящія отъ чувствительности остатка къ влажности.

8. Способъ съ іодомъ Eggertz'a (стр. 37) давалъ одинаково хорошіе результаты, какъ при испытаніи бѣлаго чугуна съ содержащемъ 0,5% кремнія, такъ и при испытаніи стали, почти свободной отъ присутствія кремнія. Высушенный при 100° остатокъ іода и угля содержитъ 60% углерода <sup>1)</sup>). Для практическаго примѣненія способъ этотъ требуетъ очень много времени, такъ какъ раствореніе желѣза въ іодѣ продолжается почти сутки.

<sup>1)</sup> Постоянство состава установлено Тамм'омъ.

9. Опредѣленіе углерода посредствомъ растворенія желѣза съ бромомъ (стр. 37) и сожиганія остатка брома и угля, даетъ отчасти неточные результаты, такъ какъ послѣ разбавленія водой осѣдаетъ вмѣстѣ съ углемъ клейкое вещество.

Примѣненіе соляной кислоты въ смѣси съ бромомъ и послѣдующее затѣмъ окисленіе хромовой и сѣрной кислотой даетъ хотя и удовлетворительные результаты, которые, однако, вслѣдствіе содержанія брома въ массѣ, могутъ оказаться слишкомъ высокими, но въ сравненіи съ другими способами, гдѣ окисленіе происходитъ при помощи хромовой и сѣрной кислоты, этотъ способъ не имѣетъ особенныхъ преимуществъ, а, наоборотъ, имѣетъ тотъ недостатокъ, что необходимо употреблять бромъ, что значительно усложняетъ работу. Помимо этого, при раствореніи легко выдѣляются углеводороды.

10. Опредѣленіе углерода при помощи соляной кислоты по способу Weyl'я (стр. 38) даетъ хорошіе результаты только при надлежащей силѣ электрическаго тока. При употребленіи слишкомъ сильнаго тока, соляная кислота разлагается; выдѣляющійся при этомъ свободный хлоръ можетъ окислить углеродъ; такъ же можетъ случиться, что при примѣненіи слишкомъ сильнаго гальваническаго тока, часть желѣза отпадаетъ съ электрода и, растворившись, даетъ углеводороды.

Первоначальный способъ, но измѣненный только тѣмъ, что раствореніе въ хромовой и сѣрной кислотѣ происходитъ въ тонкой платиновой сѣточкѣ, сложенной въ видѣ мѣшочка, при чемъ оба электрода находятся въ одномъ и томъ же сосудѣ, можетъ быть употребленъ только для тѣхъ сортовъ желѣза, которые выдѣляютъ углеродъ, бывшій до того связаннымъ механически, такъ какъ въ другихъ сортахъ желѣза углеродъ легко можетъ осѣсть на платиновой пластинѣ, образующей отрицательный полюсъ. Примѣненіе мѣшечка изъ тонкой платиновой сѣточки даетъ то преимущество, что можно изслѣдовать среднюю пробу неоднородныхъ сортовъ желѣза въ видѣ крупнозернистаго порошка.

Способъ Weyl'я, измѣненный такимъ образомъ, что оба электрода разъединены другъ отъ друга, можетъ быть примѣненъ съ пользой при изслѣдованіяхъ такихъ сортовъ желѣза, изъ которыхъ углеродъ осаждается въ очень мелкомъ

видѣ, ибо, какъ уже было упомянуто выше, отрицательный электродъ легко можетъ покрыться слоемъ углерода.

Методъ Weyl'я будетъ имѣть всегда значеніе, такъ какъ нѣтъ другого способа для опредѣленія углерода въ такихъ сортахъ желѣза, которые не поддаются измельченію.

Употребленіе раствора двуххромовокалиевой соли и сѣрной кислоты вмѣсто разбавленной соляной кислоты имѣетъ то преимущество, что выдѣленный углеродъ можетъ быть окисленъ при помощи хромовой и сѣрной кислоты въ аппаратѣ Ullgreen — Classen'a безъ предварительнаго промыванія.

11. Способъ Lunge (см. стр. 66) съ теоретической точки зрѣнія имѣетъ преимущество передъ способомъ Виборга, въ томъ, что углекислоту собираютъ надъ ртутью; такимъ образомъ, здѣсь пропадаетъ ошибка, неминуемая въ способѣ Виборга, и состоящая въ томъ, что поглощаемая каждый разъ водою углекислота имѣетъ переменную величину, не поддающуюся точному вычисленію.

Но способъ этотъ допускаетъ другую ошибку, которую можно было предвидѣть по прежнимъ изслѣдованіямъ, удостоившимся теперь двумя новыми опредѣленіями. Состоитъ она въ томъ, что углеродъ окисляется вмѣстѣ съ выдѣленной мѣдью, благодаря чему полное окисленіе углеродистой массы весьма затрудняется, что и было доказано разными изслѣдованіями. Отсюда слѣдуетъ, что результаты, полученные посредствомъ объемнаго метода Lunge, должны быть ниже тѣхъ, которые получились бы при другихъ способахъ опредѣленія.

Въ виду всего этого, а также и тѣхъ крупныхъ затрудненій, которыя встрѣчаются въ способѣ Parry, слѣдуетъ для практическихъ цѣлей предпочесть объемный методъ Виборга (стр. 62).

---

Здѣсь также составлена приведенная ниже таблица, дающая общій обзоръ, по которому легко можно судить о точности результатовъ, получаемыхъ при употребленіи лучшихъ способовъ изслѣдованія для опредѣленія всего количества углерода въ сортахъ желѣза, несодержащихъ графита.



Способъ изслѣдованія.	Сортъ желѣза.	Найденный средній ре- зультатъ для всего количе- ства углерода въ %.	Дѣйствитель- ный резуль- татъ для всего количе- ства угле- рода въ %.
Элементарный анализъ.	Бѣлый чугуны I Литая сталь.	3,924 0,988	4,3014 1,075
Непосредственное окис- леніе мокрымъ путемъ (Gmelin, Jürtneg, Rûgur, Wiborgh).	Бѣлый чугуны I	4,312	4,3014
Окисленіе отдѣленного сухимъ путемъ углерода посредствомъ сожиганія въ кислородѣ (Wöhler).	Бѣлый чугуны I Бессемеровское литое желѣзо.	4,2905 0,4715	4,301 0,474
Окисленіе углерода, вы- дѣленного при помощи ра- створа мѣдной соли, безъ предварительнаго удаленія примѣшанной мѣди, посред- ствомъ элементарнаго ана- лиза (Langley, Parry).	Бѣлый чугуны I	4.24	4,301
Окисленіе посредствомъ элементарнаго анализа уг- лерода, выдѣленного при помощи раствора мѣдной соли, отдѣливъ предвари- тельно примѣшанную мѣдь (Berzelius, Sprenger, Pearse и Creath).	Тоже.	4,299	4,301
Окисленіе мокрымъ пу- темъ углерода, выдѣленного посредствомъ раствора мѣд- ной соли, но не отдѣлен- наго отъ мѣди (Ullgreen, Classen).	Тоже.	4,308	4,301
Окисленіе мокрымъ пу- темъ углерода, выдѣлен- наго при помощи раствора мѣдной соли, но отдѣлен- наго отъ осѣвшей вмѣстѣ съ нимъ мѣди (Elliot).	Тоже.	4,298	4,301
Раствореніе въ іодѣ или въ соляной кислотѣ, смѣ- шанной съ бромомъ и со- жиганіе углеродистаго ос- татка (Eggertz, Brandt).	Тоже. Бессемеровское литое желѣзо.	4,304 0,478	4,301 0,474
Раствореніе въ хлорной ртути, взвѣшиваніе высу- шеннаго остатка и опредѣ- леніе разницы въ вѣсѣ при сожиганіи (Boussingault).	Бѣлый чугуны I	4,3555	4,301

Способъ изслѣдованія.	Сортъ желѣза	Найденный средній ре- зультатъ для всего количе- ства углерода въ ‰.	Дѣйстви- тельный резуль- татъ для всего коли- чества угле- рода въ ‰.
Окисленіе углеродистаго остатка, полученнаго при раствореніи съ помощью электрическаго сока (Weyl).	Тоже.	4,275	4,301
	Томасовское желѣзо.	3,980	4,105
	Полосовое желѣзо.	0,283	0,290
	Бессемеровское литое желѣзо.	0,4465	0,474
	Рафинированная сталь.	1,0865	1,098
	Литая сталь.	1,05	1,075

Изъ этой таблицы видно, что всѣ упомянутые въ ней способы изслѣдованія, за исключеніемъ элементарнаго анализа, даютъ при примѣненіи нѣкоторыхъ измѣненій и при соблюденіи необходимыхъ предосторожностей во время работы, достаточно точные для практики результаты.

**Общіе выводы.** Göttig указываетъ затѣмъ на слѣдующія общіе выводы, весьма важные для практики:

1. Способы для опредѣленія всего количества углерода, имѣющіе въ основѣ элементарный органической анализъ, непримѣнимы ни для сѣраго чугуна, ни для сортовъ желѣза, не содержащихъ графита, такъ какъ они требуютъ много времени, дороги, а въ особенности потому, что результаты оказываются слишкомъ низкими. Послѣднее происходитъ отъ того, что очень трудно узнать конецъ реакціи и, кромѣ того, часть углерода, заключенная въ окиси желѣза, не выгораетъ.

2. Во всѣхъ сортахъ желѣза можно опредѣлить общее количество углерода—не отдѣляя предварительно желѣза—непосредственно при помощи сѣрной и хромовой кислоты, но, во всякомъ случаѣ, мы здѣсь всегда рискуемъ потерять часть углерода, выдѣляющагося въ видѣ углеводородовъ, что особенно случается при употребленіи слабой сѣрной кислоты. Чтобъ избѣгнуть этой потери, нужно брать большой избытокъ хромовой кислоты. Для окисленія выдѣляющихся углеводородовъ, рекомендуется включить въ приборъ трубку съ

накаленной окисью мѣди, а также хлоркальціевую трубку или какой-нибудь другой аппаратъ съ трубкой для сушки. Весьма цѣлесообразно брать для сортовъ желѣза, богатыхъ углеродомъ, а въ особенности если они еще содержатъ графитъ—большой избытокъ хромовой кислоты.

3. При тѣхъ способахъ опредѣлений, гдѣ желѣзо до окисленія растворяется въ какой-нибудь соли мѣди, отдѣленіе мѣди отъ выдѣленнаго углерода не только не требуется, но даже не желательно, пока окисленіе углерода происходитъ мокрымъ путемъ при посредствѣ хромовой и сѣрной кислоты. Въ этомъ случаѣ, при дѣйствіи не очень концентрированной сѣрной кислоты на мѣдь въ присутствіи хромовой кислоты, сѣрнистаго ангидрида выдѣляются только слѣды.

Если же углеродъ, выдѣленный при помощи соли мѣди, окислить сухимъ путемъ, т. е. сжечь по принципу элементарнаго анализа, то весьма полезно отдѣлить мѣдь до сжиганія отъ углеродистаго остатка посредствомъ соотвѣтствующихъ растворителей, въ противномъ случаѣ получимъ слишкомъ низкіе результаты, такъ какъ мѣдь мѣшаетъ полному окисленію.

Поэтому на практикѣ при опредѣленіи всего количества углерода нужно принять къ свѣдѣнію слѣдующія правила:

**а) Для сортовъ желѣза, содержащихъ графитъ.**

Быстро и легко опредѣляется общее количество углерода въ сортахъ желѣза, содержащихъ графитъ, прямымъ окисленіемъ посредствомъ хромовой и сѣрной кислоты, при чемъ въ аппаратъ должны быть включены трубка для сжиганія, приборъ для сушки и холодильникъ (Finkener, Classen, Jüptner), но при этомъ количество хромовой кислоты должно быть въ 12—15 разъ больше количества взятаго желѣза. Въ виду этого могутъ быть особенно рекомендованы соотвѣтствующіе методы, примѣняя къ нимъ способъ Rügur'a, требующій больше хромовой кислоты, но при которомъ не нужно трубки для окисленія.

Когда проба находится въ видѣ крупныхъ зеренъ, то можно употребить измѣненный способъ Weyl'я, соединяя съ положительнымъ полюсомъ мѣшочекъ, сдѣланный изъ тонкой платиновой сѣточки.

Способъ Виборга можетъ находить примѣненіе тамъ, гдѣ нѣтъ настоящихъ химическихъ вѣсовъ, тогда какъ для взвѣшивания 0,1 или 0,7 гр. порошка желѣза имѣются другіе довольно чувствительные вѣсы.

Совершенно должны быть исключены всѣ способы сжиганій по принципу элементарнаго анализа, а также способъ съ хлоромъ Wöhler'a и всѣ виды сжиганій, гдѣ углеродъ, выдѣленный растворами солей или другимъ способомъ, сжигается, при чемъ вѣсъ его опредѣляютъ или по количеству выдѣленной углекислоты или по разности вѣса до и послѣ сжиганія. Эти виды опредѣленій должны быть оставлены потому, что графитъ въ свободномъ состояніи также трудно сжигается, какъ и въ соединеніи съ желѣзомъ.

#### б) Для сортовъ желѣза, свободныхъ отъ графита.

1. Если предстоитъ сдѣлать цѣлый рядъ опредѣленій углерода, то можетъ быть рекомендованъ способъ Wöhler'a, по которому желѣзо улетучивается со струей хлора, а оставшійся углеродистый остатокъ сжигается въ струѣ кислоты; при этомъ способѣ могутъ быть обработаны хлоромъ одновременно 8—10 пробъ желѣза, а полученные углеродистые остатки, каждый въ своей лодочкѣ, могутъ быть послѣдовательно сжигаемы въ той же трубкѣ.

2. Если предстоятъ опредѣленія всего количества углерода, въ отдѣльныхъ пробахъ, сортовъ желѣза, свободныхъ отъ графита то можетъ быть рекомендована непосредственная обработка при помощи хромовой и сѣрной кислоты, при чемъ въ приборъ должны быть включены: трубка для сжиганія, аппаратъ для сушки и холодильникъ Jürtner'a, Claisen'a или Finkener'a. Въ этомъ случаѣ можно также примѣнить способъ Rüger'a, но безъ трубки для сжиганія.

3. Для сортовъ желѣза, которые могутъ быть изслѣдуемы лишь въ неизмельченномъ видѣ или же въ крупныхъ кускахъ, если только они однородны и плотны, можетъ быть съ пользой употребленъ способъ Weyl'я съ разъединенными электродами, при чемъ положительнымъ полюсомъ здѣсь служитъ мѣшочекъ изъ тонкой платиновой сѣточки. Углеродистый остатокъ рекомендуютъ окислять хромовой и сѣрной кислотой.

При всѣхъ способахъ, гдѣ сушка газовъ производится при помощи сѣрной кислоты, аппаратъ съ кислотой долженъ быть составленъ такъ, чтобъ сухой газъ не отнималъ влаги отъ трубокъ для поглощенія.

### Выводы Немпел'я.

Въ своихъ опубликованныхъ <sup>1)</sup> работахъ Немпелъ предложилъ новый методъ опредѣленія углекислоты по объему. Методъ этотъ подробно описанъ на стр. 71.

Здѣсь только будутъ разобраны всѣ извѣстные уже способы, за исключеніемъ тѣхъ, которые основаны на измѣреніи углекислоты.

Немпелъ находитъ самыми рациональными способы Pearse'a, Mc. Sneath'a и Ullgтеep'a (раствореніе желѣза въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго аммонія, стр. 35), затѣмъ Berzelius'a и Wöhler'a (улетучиваніе желѣза въ хлорѣ, стр. 40) и, наконецъ, Weyl'я (раствореніе желѣза при помощи гальваническаго тока, стр. 38).

Наоборотъ, способъ Berzelius'a съ мѣднымъ купоросомъ (стр. 36) вслѣдствіе выдѣленія при пользованіи имъ неопредѣленнаго количества углеводовъ, и способъ Boissin-gault'a съ хлорной ртутью (стр. 96) дають даже при самой тщательной работѣ слишкомъ низкіе результаты.

Одинаково мало пригодны, какъ способъ Eggertz'a съ іедомъ и бромомъ (стр. 37), такъ и способы Berzelius'a съ расплавленнымъ хлористымъ серебромъ (стр. 36).

Способъ Berthier посредствомъ окисленія влажнымъ воздухомъ (стр. 37) требуетъ очень много времени, способъ Särnström'a, по которому углеводороды, выдѣляющіеся при раствореніи желѣза, сжигаются, идетъ также слишкомъ медленно, тѣмъ болѣе, что возможно достигнуть растворенія и безъ выдѣленія углеводовъ.

Способъ Deville'я, гдѣ хлоръ замѣняется соляной кислотой (стр. 44), заключаетъ въ себѣ ту ошибку, что сама соляная кислота содержитъ углеводороды; въ способѣ Berzelius'a посредствомъ окисленія кислородомъ (стр. 24), часть желѣза не окисляется и удерживаетъ углеродъ. То же самое можно сказать про способъ Regnault, гдѣ сжигаше проис-

<sup>1)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes.

ходить съ хромовокислымъ свинцомъ и бертолетовой солью (стр. 32) и про способъ Kudernatsch'a съ окисью мѣди въ струѣ кислорода (стр. 33).

Способъ Вриппег'а и Gmelin'a. гдѣ окисленіе производится хромовой и сѣрной кислотой (стр. 34), даетъ потери, вслѣдствіе образованія углеводовъ.

Слѣдующая таблица подтверждаетъ все вышесказанное:

**Результаты, полученные при анализахъ стѣраго чугуна.**

<p>Berzelius, Creath, Pearse и Ullgreen. Желѣзо растворялось въ двухлористой мѣди и хлорист. аммон.</p>	<p>3,36 проц. углерода. 3,39 " "</p>
<p>Boussingault Хлорная ртуть</p>	<p>2,79 проц. углерода, не взирая на рядъ неудачныхъ опытовъ.</p>
<p>Weyl. Желѣзо переводилось въ растворъ при помощи гальваническаго тока.</p>	<p>3,42 проц. углерода.</p>
<p>Berzelius-Wöhler. Желѣзо улетучивалось въ струѣ хлора.</p>	<p>3,36 проц. углерода. 3,21 " "</p>
<p>Berzelius-Regnault. Желѣзо сжигалось въ струѣ кислорода.</p>	<p>2,70 проц. углерода. 2,89 " "</p>
<p>Särnström. Сожиганіе углеводовъ</p>	<p>3,42 проц. углерода. 3,38 " "</p>
<p>Hempel Желѣзо растворялось въ хромовой и сѣрной кислотѣ, куда была прибавлена хлорная ртуть. Измѣрялась углекислота.</p>	<p>3,40 проц. углерода; съ поверхности куска желѣза. 3,20 проц. углер.; проба взята внутри. 3,24 проц. углер., проба взята внутри. 3,26 проц. углер.; проба взята внутри.</p>

**Результаты, полученные при анализах стали.**

Berzelius, Pearse, Creath и Ullgreen. Желѣзо растворялось въ двухлористой мѣди и хлорист. аммон.	0,93 проц. углерода. 0,96 " "
Weyl. Желѣзо переводилось въ растворъ при помощи электрическаго тока.	1,00 проц. углерода 0,95 " "
Berzelius-Wöhler. Желѣзо улетучивалось въ струѣ хлора.	0,95 проц. углерода 0,95 " "
Särnstöpm Сожиганіе углеводовъ.	0,97 проц. углерода. 0,95 " "
Hempel. Желѣзо растворялось въ хромовой и сѣрной кислотѣ, куда была прибавлена хлорная ртуть. Измѣрялась углекислота. Углекислота была опредѣлена въ-совымъ способомъ.	0,93 проц. углерода. 0,92 " " 0,95 " " 0,94 " " 0,92 " " 0,93 " " 1,06 " " 0,95 " "

Въ этой таблицѣ приведены одновременно и результаты способа Hempel'я (стр. 71).

**Заключеніе.**

Изъ сопоставленія результатовъ болѣе новыхъ изслѣдованій для правильнаго опредѣленія углерода въ желѣзѣ, вытекаетъ слѣдующее:

- 1) при изслѣдованіяхъ мокрымъ путемъ выдѣляющіеся углеводороды должны быть сожигаемы.
- 2) При изслѣдованіяхъ сухимъ путемъ вся окись углерода должна быть сожжена.

Всѣ вышеприведенные способы, а также всѣ вновь открываемые, должны быть примѣняемы съ соблюденіемъ указанныхъ правилъ. Выборъ способовъ для примѣненія въ заводскихъ лабораторіяхъ зависитъ, съ одной стороны, отъ ихъ продолжительности, а съ другой—отъ стоимости аппаратовъ.

---



## Опредѣленіе графито-виднаго углерода.

Графитъ самъ по себѣ не растворимъ въ кислотахъ, какъ въ азотной, такъ и въ соляной и сѣрной кислотѣ, но выборъ той или другой кислоты не безразличенъ, такъ какъ разные растворители желѣза даютъ при опредѣленіи графита разныя цифры. Наболѣе подходящіе результаты получаются при употребленіи соляной кислоты.

Но и эта кислота даетъ только тогда надежные результаты, когда съ ней работаютъ безъ доступа воздуха. Только при соблюденіи этой предосторожности можно быть увѣреннымъ, что остается одинъ графитъ; при доступѣ же воздуха выдѣляется при всѣхъ растворителяхъ (хотя при употребленіи соляной кислоты менѣе всего) часть окисленнаго аморфнаго углерода въ видѣ гуминово-образнаго (*humusähnlich*) вещества, увеличивающаго количество графита. Впрочемъ, пока еще не установлено окончательно, представляетъ ли собою углеродъ, выдѣленный внѣ доступа воздуха только одинъ графитъ или же частью состоитъ изъ графито-виднаго видоизмѣненія; также мало извѣстно о томъ, образуется ли вышеупомянутое гуминообразное вещество только изъ углерода закала или также изъ углерода-карбида или, наконецъ, представляетъ продуктъ преобразованія графито-виднаго углерода.

При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 1 гр. чугуна или 10 гр. желѣза въ видѣ порошка или опилокъ обрабатываютъ въ колбѣ избыткомъ соляной кислоты уд. в. 1,1; колба закрывается пробкой, черезъ которую проходитъ стеклянная трубочка, оканчивающаяся закрытой резиновой трубкой съ прорѣзомъ (клапанъ Бунзена).

Пары проходятъ черезъ прорѣзъ наружу, но воздухъ въ колбу проникнуть не можетъ.

Когда все желѣзо растворится, то растворъ кипятятъ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, затѣмъ даютъ немного охладиться и осѣсть. При этомъ нужно быть осторожнымъ, такъ какъ колба отъ наружнаго давленія воздуха, легко можетъ лопнуть, а потому открываютъ немного пробку, чтобъ установить одинаковое давленіе внутри и внѣ колбы.

Вмѣсто того, чтобы растворять безъ доступа воздуха, гораздо лучше производить раствореніе въ атмосферѣ угольной кислоты. Для этого черезъ колбу во все время растворенія пропускаютъ струю углекислоты надъ поверхностью жидкости. Газъ выдѣляется или изъ газометра, или же изъ аппарата для полученія углекислоты.

Когда растворъ достаточно охладится, сливаютъ чистую жидкость на азбестовый фильтръ, который уже былъ приготовленъ заранѣе (стр. 85), промываютъ колбу горячей водой, но остатка не сливаютъ. Обработка растворомъ ѣдкаго кали, уд. в. 1,1 также излишня, какъ и излишне промываніе послѣ горячей воды—алкоголемъ и эфиромъ.

Остатокъ послѣ промыванія сожигаютъ и опредѣляютъ графитъ въ видѣ углекислоты (стр. 60).

Чугунъ бѣдный углеродомъ и сталь богатая углеродомъ выдѣляютъ часто при раствореніи въ хлористоводородной кислотѣ углеродъ, между тѣмъ какъ графитъ въ желѣзѣ раньше совершенно не былъ замѣченъ.

Здѣсь образуется или какое-то нерастворимое соединеніе желѣза съ углеродомъ или же имѣется графитовидный углеродъ. Въ этомъ случаѣ азотная кислота была бы лучшимъ растворителемъ, такъ какъ при ея употребленіи не образуется никакого остатка. Конечно, бываетъ и, наоборотъ, что сталь, содержащая по оптическимъ изслѣдованіямъ графитъ, при раствореніи въ азотной кислотѣ безъ доступа воздуха даетъ меньше графита, чѣмъ при раствореніи въ соляной кислотѣ.

Несмотря на то, нѣкоторые (напр., Blair) совѣтуютъ все-таки употреблять азотную кислоту.

Въ этомъ случаѣ, растворяютъ взвѣшенную пробу въ азотной кислотѣ уд. в. 1,2 безъ доступа воздуха, при чемъ на каждый граммъ пробы берутъ по 15 куб. сант. этой кислоты; затѣмъ фильтруютъ черезъ азбестовый фильтръ, об-

работываютъ остатокъ на фильтрѣ горячимъ растворомъ ѣдкаго кали уд. в. 1,1, промываютъ горячей водой, затѣмъ немного соляной кислотой, потомъ опять горячей водой, углеродъ сжигаютъ и полученную углекислоту взвѣшиваютъ.

Если нужно опредѣлить сѣру, то отдѣльное опредѣленіе графита производить незачѣмъ. Для опредѣленія сѣры, по нижеописанному методу съ бромомъ, выливаютъ все содержимое колбы, послѣ растворенія желѣза въ соляной кислотѣ безъ доступа воздуха или въ атмосферѣ угольной кислоты, на азбестовый фильтръ и опредѣляютъ только оставшійся графитъ посредствомъ сжиганія въ видѣ углекислоты.

Послѣдній методъ и примѣняется въ желѣзозаводскихъ лабораторіяхъ.

Ледебуръ и Göttig произвели новыя изслѣдованія относительно опредѣленія графитовиднаго углерода.

### Изслѣдованія Ледебура.

Ледебуръ пополнилъ тѣ мѣры предосторожности, которыя должны быть соблюдаемы для избѣжанія ошибокъ; онѣ суть слѣдующія:

1. Рекомендуются кипятить жидкость часа два, чтобъ перевести въ растворъ весь углеродъ карбида. Кислота должна быть прибавлена къ пробѣ желѣза въ горячемъ состояніи.

2. Употребленіе азотной кислоты можетъ быть одобрено. Для каждаго грамма желѣза берутъ 25 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,18, растворяютъ желѣзо въ колбѣ Эрленмейера, которую держатъ въ холодной водѣ, пока перестанетъ образоваться пѣна, затѣмъ жидкость слабо кипятятъ на песчаной банѣ, не менѣе часа, фильтруютъ черезъ прокаленный азбестовый фильтръ и промываютъ водой до тѣхъ поръ, пока промывныя воды не перестанутъ давать съ роданистымъ калиемъ реакцію на желѣзо, послѣ чего остатокъ сжигаютъ.

Промываніе съ ѣдкимъ кали, алкоголемъ и эфиромъ совершенно излишне, что при соляной кислотѣ необходимо даже въ томъ случаѣ, когда кипѣніе продолжалось довольно долго.

Если графитъ будетъ сожигаться въ струѣ кислорода, то онъ долженъ быть предварительно высушенъ при 120—130° (100° не достаточно); сожиганіе же въ кислородѣ должно продолжаться не менѣе 1½ час.

### Изслѣдованія Göttig'a.

Göttig подтверждаетъ результаты, найденные Ледебуромъ, и дополняетъ ихъ. Онъ допускаетъ, что способы опредѣленія графита, приведенные въ руководствахъ аналитической химіи, согласуются въ слѣдующихъ пунктахъ:

Непосредственное взвѣшиваніе графита, отдѣлеинаго отъ желѣза, ведетъ къ неточнымъ результатамъ, такъ какъ онъ часто выдѣляется въ нечистомъ видѣ.

Способъ Boussingault, основанный на накаливаніи остатка, полученнаго при помощи хлорной ртути, даетъ часто слишкомъ низкіе результаты.

Окисленіе графита мокрымъ путемъ при помощи хромовой и сѣрной кислоты слѣдуетъ предпочесть сожиганію его въ струѣ кислорода.

Для отдѣленія графита предлагаются различные способы, давніе, однако, послѣ изслѣдованій не совсѣмъ сходные результаты.

Фрезениусъ <sup>1)</sup> рекомендуетъ обрабатывать порошкообразную пробу желѣза достаточно концентрированной соляной кислотой при слабомъ нагреваніи, пока не прекратится выдѣленіе газовъ, затѣмъ промыть горячей водой, ѣдкимъ кали, алкоголемъ и эфиромъ и окислить графитъ при помощи хромовой кислоты.

Blair <sup>2)</sup> растворяетъ желѣзо въ азотной кислотѣ уд. в. 1,2 (для каждаго грамма—15 сант. кислоты) и обрабатываетъ затѣмъ остатокъ на азбестовомъ фильтрѣ въ слѣдующемъ порядкѣ: горячей водой, горячимъ растворомъ ѣдкаго кали уд. в. 1,1, затѣмъ водой, подкисленной соляной кислотой и, наконецъ, еще разъ горячей водой. Обработку алкоголемъ и эфиромъ онъ признаетъ ненужной (Morfitt и Booth также считаютъ эту обработку излишней).

<sup>1)</sup> Fresenius. Quantitative Analyse, 6 Aufl. II S. 425.

<sup>2)</sup> Blair, Die chemische Untersuchung des Eisens, S. 128.

Ледебуръ предлагаетъ растворить желѣзо въ азотной кислотѣ уд. в. 1,18 и слабо кипятить въ теченіе 1 часа. Остатокъ, отфильтрованный черезъ прокаленный асбестовый фильтръ, промываютъ водой до полного удаленія желѣза и затѣмъ окисляютъ хромовой и сѣрной кислотой или же сушатъ остатокъ при 120°—130° и сожигаютъ въ струѣ кислорода.

Karsten <sup>1)</sup>, который первый доказалъ существованіе графита въ чугунахъ, предлагаетъ какъ растворитель, между прочимъ, разбавленную сѣрную кислоту.

Чтобъ испытать надежность способовъ, служащихъ для опредѣленія содержанія графита, и чтобъ установить, при какихъ обстоятельствахъ можно отказаться отъ обработки остатка, содержащаго графитъ, ѣдкимъ кали и другими растворителями, Göttig произвелъ опыты съ сѣрымъ чугуномъ.

Изъ нихъ онъ вывелъ слѣдующія заключенія:

Результатъ дѣйствія кислоты на пробу желѣза зависитъ отъ качества и количества углеродистаго остатка, выдѣленнаго вмѣстѣ съ графитомъ при раствореніи желѣза.

Эти же опыты показали и подтвердили, что время, потребное для изолированія графита отъ желѣза, зависитъ главнымъ образомъ отъ рода кислоты (азотная кислота дѣйствуетъ на остатокъ, не содержащій графита, немного сильнѣе, чѣмъ, напр., соляная кислота) и температуры, при которой происходитъ ея дѣйствіе, а также отъ тѣхъ обстоятельствъ, при которыхъ производится промываніе графитнаго остатка употребляемыми для того жидкостями.

На практикѣ для опредѣленія углерода нужно принять какъ свѣдѣнію слѣдующія правила:

I. Болѣе продолжительное кипяченіе графитистаго желѣза съ соляной или азотной кислотой дѣлаетъ излишнимъ дальнѣйшее промываніе остатка водою, ѣдкимъ кали, алкоголемъ и эфиромъ, кромѣ того, оно даетъ лучшіе результаты, чѣмъ если примѣнять промываніе вышеуказанными жидкостями, но послѣ слишкомъ скорого прекращенія кипяченія желѣзной пробы въ кислотѣ, служащей растворителемъ.

II. При употребленіи азотной кислоты получаютъ болѣе низкіе результаты, чѣмъ при соляной кислотѣ при тѣхъ же

<sup>1)</sup> Blair, Die chem. Unters. d. Eisens, S. 127.

остальныхъ условіяхъ, что зависитъ отъ большей растворяющей силы азотной кислоты, а, можетъ быть и отъ того, что азотная кислота окисляетъ нѣкоторое количество графита, хотя и очень малое.

III. Азотную кислоту слѣдуетъ предпочесть соляной кислотѣ еще и потому, что она скорѣе даетъ остатокъ, свободный отъ неграфитнаго углерода.

IV. Сѣрная кислота, какъ растворитель, не примѣнима.

---

## Опредѣленіе аморфнаго углерода.

Когда найдено количество всего углерода и содержаніе графита, то количество аморфнаго углерода опредѣляется изъ разности; если же графита совсѣмъ нѣтъ, то для опредѣленія аморфнаго углерода употребляется одинъ изъ способовъ, служащихъ для опредѣленія обнаго количества углерода.

Способы для непосредственнаго опредѣленія аморфнаго углерода, въ сущности, всѣ колориметрическіе, за исключеніемъ одного, который основанъ на выдѣленіи углерода посредствомъ іода. Первые способы имѣютъ ту общую ошибку, что углеродъ закалки и углеродъ карбида даютъ разное окрашиваніе; бываетъ даже, что крѣпко закаленная сталь не даетъ почти никакого или же очень слабое окрашиваніе, такъ что углеродъ закалки не поддается болѣе или менѣе правильному опредѣленію. На этомъ основаніи одинаково обработанные сорта желѣза сравнивать колориметрически можно только по охлажденіи; вообще же при этихъ методахъ получаются точные результаты только тогда, когда количество аморфнаго углерода не превышаетъ 0,45%. Ферроманганъ, зеркальный чугуны и тому подобные сорта желѣза съ большимъ содержаніемъ углерода даютъ совершенно ошибочные результаты.

### А. Колориметрическій способъ Эггерта.

Этотъ способъ основанъ на томъ, что желѣзо, содержащее аморфный углеродъ, при обработкѣ его азотной кислотой уд. в. 1,2, вслѣдствіе растворенія углерода, даетъ жидкость, окрашенную въ бурый цвѣтъ, интенсивность котораго за-

висить отъ количества углерода. Если теперь возьмемъ такую окрашенную жидкость, полученную при раствореніи желѣза, въ которомъ содержаніе углерода опредѣлено заранее какимъ-нибудь точнымъ способомъ, напр., комбинированнымъ методомъ, по которому желѣзо сжигается въ струѣ хлора (стр. 40), а полученный углеродистый остатокъ— въ воздухѣ, кислородѣ (стр. 45), то можно сравнить съ нею другую окрашенную жидкость, полученную отъ растворенія равнаго же количества испытуемаго желѣза.

Въ виду неодинаковаго отношенія къ окрашиванію обоихъ видовъ аморфнаго углерода (углерода закала и карбида), необходимо брать всегда незакаленное желѣзо. Желѣзо съ содержаніемъ графита должно быть совершенно исключено; вообще же нужно сравнивать сорта желѣза, которые получены одинаковымъ образомъ, одинаково охлаждены и одинаково обработаны.

Изъ постороннихъ элементовъ на тонъ окрашиванія вліяютъ мѣдь, кобальтъ, никкель и хромъ.

Способъ Эггерта можетъ быть выполненъ двоякимъ образомъ, но для заводской практики можетъ быть рекомендованъ только одинъ видъ его примѣненія. Или полученная окрашенная жидкость сравнивается съ жидкостью опредѣленнаго цвѣта и, разбавляя постепенно водой, приводятъ обѣ жидкости къ одинаковому тону (употребляемая для сравненія жидкость представляетъ растворъ желѣза (обыкновенно стали) съ опредѣленнымъ содержаніемъ углерода); или же испытуемая жидкость дополняется до извѣстнаго объема и сравнивается съ другими жидкостями съ разными тонами окрашиванія.

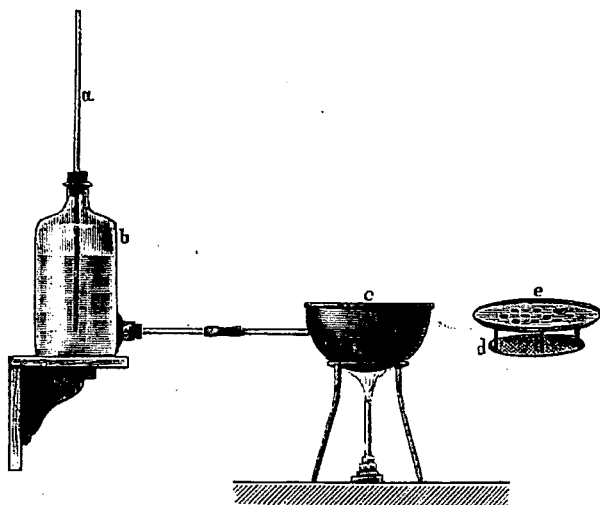
## 1. Сравненіе поередетвомъ разбавленія.

Взвѣшиваютъ 0,2 гр. стали съ опредѣленнымъ содержаніемъ углерода (эта сталь назыв. „основной сталью“, „нормальной сталью“, Standard steel) и столько же испытуемаго матеріала; обѣ пробы всыпаютъ въ стеклянныя пробирки въ 150 мм. длины и 12—16 мм. въ діаметрѣ; пробирки эти должны быть хорошо вычищены и высушены. Если требуется изслѣдовать одновременно много пробъ, то приготавливаютъ для всѣхъ только одну основную пробу. Пробирки съ вы-



травленными на нихъ номерами вставляются въ специально приспособленный къ нимъ штативъ и затѣмъ вмѣстѣ со штативомъ помѣщаются въ водяную баню. Форма послѣдней (по Blair'у) такова, что позволяетъ держать воду на одинаковой высотѣ и, если нужно, при одинаковой температурѣ (см. фиг. 36).

Фигура 36.



Водяная баня.

Баня находится въ постоянномъ соединеніи съ бутылкой съ водой. Уровень воды въ водяной банѣ зависитъ отъ положенія нижняго конца вертикальной трубки *a*. Въ банѣ повѣшенъ штативъ *e* для пробирокъ, состояній изъ продыравленной мѣдной пластинки; пробирки упираются въ мѣдную сѣтку *h*, соединенную съ пластинкой *e*.

Въ пробирки наливаютъ при помощи пипетки (лучше—бюреткой) азотную кислоту уд. в. 1,2. Она должна быть свободна отъ хлора или соляной кислоты, иначе окрашиваніе сильно измѣняется.

Для сортовъ желѣза съ содержаніемъ углерода менѣе 0,25%, берутъ азотной кисл. 2,5 куб. сант.; съ содержаніемъ 0,25 до 0,3% углерода—3 куб. ст. отъ 0,3 до 0,5% углерода—4 куб. сант.; отъ 0,5 до 0,8% углерода—5 куб. сант.; отъ 0,8—1% углерода—6 куб. ст. больше 1%—7 куб. сант. азотной

кислоты, которую слѣдуетъ вливать весьма медленно. Желѣзные опилки не должны быть слишкомъ тонки.

Если содержаніе углерода не извѣстно даже приблизительно, то начинаютъ съ 3 куб. сант. азотной кислоты и дѣлаютъ предварительное испытаніе.

На каждую пробирку насаживаютъ свободно стеклянную пробку или маленькую воронку; вода въ водяной банѣ (по Фиг. 37. верхность послѣдней покрываютъ тонкимъ слоемъ парафина для уменьшенія испаренія воды) нагрѣвается до 80°C., но если нужно работать скоро, то въ ущербъ точности (растворъ становится немного темнѣе) можно нагрѣть до кипѣнія, при чемъ пробирки слѣдуетъ часто взбалтывать. Для растворенія желѣза требуется не менѣе 20 минутъ, если содержаніе углерода ниже 1%, если же выше 1%, то требуется отъ  $\frac{3}{4}$  до 1 $\frac{1}{2}$  час. Конецъ реакціи узнаютъ по прекращенію выдѣленія газовъ.

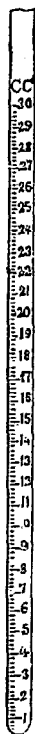
Когда раствореніе окончилось (если оставить стоять дольше, то окрашиваніе дѣлается свѣтлѣе), вынимаютъ штативъ изъ бани и помѣщаютъ въ холодную воду.

Если сравненіе окрашиваній не можетъ быть произведено тотчасъ же, то пробирки слѣдуетъ поставить въ темное мѣсто, иначе окрашиваніе дѣлается свѣтлѣе. Даже во время охлажденія не мѣшаетъ уберечь ихъ отъ свѣта, для чего весь штативъ съ пробирками прикрываютъ черной бумагой. Охлажденная жидкость, которую слѣдуетъ фильтровать только тогда, когда графитъ выдѣлится въ значительномъ количествѣ, вводится въ калиброванную

трубку, запаянную снизу. Если фильтрованіе не предка съ дѣ- видится, то въ нихъ ведется и раствореніе. Дѣленія лениями. на этихъ трубкахъ сдѣланы въ 0,1 куб. сант. фиг. 37.

Ширина всѣхъ трубокъ должна быть совершенно одинаковая. Діаметръ ихъ равенъ 12—16 мм. Послѣ того, какъ растворы перелиты, слѣдуетъ всполоснуть пробирки, гдѣ происходило раствореніе, водой и влить ее сюда же.

Калиброванные трубки должны имѣть измѣримый объемъ въ 30 куб. сант.



Пробирка съ дѣленіями.

Сначала разбавляют растворъ основной пробы настолько, чтобы полученный объемъ былъ, по крайней мѣрѣ, вдвое больше первоначальнаго объема азотной кислоты; тогда только можно быть увѣреннымъ, что окрашивание, даваемое желѣзомъ, не будетъ имѣть вліянія.

При сравненіи раствора основной стали съ растворами пробъ бываетъ, что послѣдніе или сразу имѣютъ то же окрашивание, что и основная проба или же они свѣтлѣе, или темнѣе. Въ общемъ нужно работать такъ, чтобы растворы испытуемыхъ пробъ были темнѣе основной пробы.

Основную пробу пополняютъ всегда до извѣстной отмѣтки (полный куб. сант.). Если окрашивание пробныхъ растворовъ одинаково съ нормальной пробой, то прямо производятъ отсчетываніе, если темнѣе, то прибавляютъ по каплямъ и при постоянномъ взбалтываніи воды до тѣхъ поръ, пока окрашивание не совпадаетъ съ окрашивае́мъ раствора основной пробы; если же, наконецъ, пробный растворъ свѣтлѣе, то прибавляютъ къ нормальному раствору столько воды, чтобъ онъ былъ свѣтлѣе пробнаго, затѣмъ дополняютъ его водой до полного куб. сантим. и тогда уже разбавляютъ пробный растворъ до тѣхъ поръ, пока оба окрашивания будутъ совершенно одинаковы.

Для приготовленій нормальныхъ растворовъ, берутъ желѣзо съ точно опредѣленнымъ содержае́мъ углерода, количество котораго можетъ быть отъ 0,16% до 0,80%, смотря по тому, будутъ ли изслѣдуемы сорта желѣза болѣе бѣдные или болѣе богатые углеродомъ. 0,1 гр. основной пробы растворяютъ въ 4 куб. сант. азотной кислоты и разбавляютъ растворъ настолько, чтобы каждый кубич. сантим. соотвѣтствовалъ 0,1% углерода; затѣмъ приводятъ пробный растворъ къ одинаковому окрашиванію и отсчитываютъ объемъ. Если  $n$  есть число куб. сантим. основнаго раствора съ содержае́мъ углерода  $c$  %,  $p$ —число куб. сантим. пробнаго раствора одинаковаго окрашиванія съ нормальнымъ, то искомое содержаніе углерода въ процентахъ выразится формулой:

$$x = \frac{c \cdot p}{n}$$

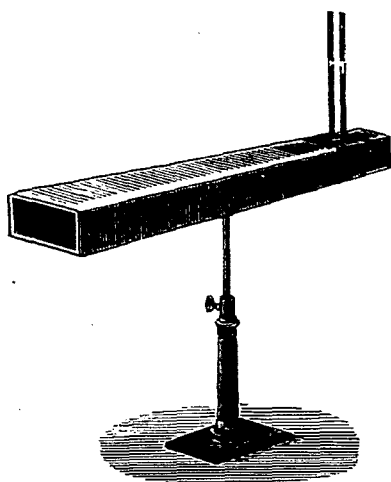
Для сравненія окрашиваній обоихъ растворовъ (нормальнаго и пробнаго) держатъ обѣ пробирки передъ матовымъ стекломъ или передъ листомъ бумаги, пропитаннымъ мае-

ломъ и противъ окна. Такъ какъ глаза не одинаково чувствительны, то кажется всегда, что одинъ растворъ темнѣе другого, а посему слѣдуетъ мѣнять положеніе пробирокъ, т. е. пробирку, находящуюся съ правой стороны, нужно поставить налѣво, и наоборотъ.

Въ случаѣ, если сравненіе окрашиваніи должно быть произведено при искусственномъ освѣщеніи, то употребляютъ маленькую темную камеру (фиг. 38).

Она слѣлана изъ дерева и вычернена внутри, сзади имѣетъ 2 отверстія для пробирокъ; въ этомъ мѣстѣ она оклеена черной матеріей, чтобы свѣтъ не проникалъ во внутренность; на концѣ вставляются два прозрачныхъ стеклышка, одно матово-бѣлое, другое желтобурое; послѣднее служитъ для поглощенія желтыхъ лучей свѣта лампы или газа. Камера имѣетъ 610 мм. въ длину, а въ ширину спереди  $127 \times 38$  мм.; сзади  $90 \times 38$  мм.

Фигура 38.



Темная камера.

Если имѣютъ дѣло съ пробами приблизительно одинаковаго содержанія углерода, то употребляютъ калиброванные трубки только для растворовъ испытываемыхъ пробъ. Основной растворъ находится въ пробиркѣ одинаковаго діаметра съ калиброванными и имѣющей черту, опредѣляющую извѣстный объемъ. Если, напр., берутъ основную пробу съ 0,45% углерода, то объемъ, обозначенный чертой, равенъ 4,5 куб. сантим., такъ что каждый кубич. сантим. соотвѣтствуетъ 0,1% углерода. Въ этомъ случаѣ, конечно, пробный растворъ

не долженъ быть свѣтлѣе нормальнаго.

**Мѣры предосторожности.** Лучшая температура для растворенія есть 80°C. При этой температурѣ поддерживаютъ все время воду въ банѣ. Для наблюдений вставляется термометръ. Если температура ниже 80°, то раствореніе продолжается очень долго, если же выше, именно, около 100°,

то получается болѣе темный растворъ и образуется часто желтый налетъ основной соли азотнокислаго желѣза, благодаря чему жидкость становится мутной. Если при взбалтываніи налетъ не исчезаетъ; то лучше эту пробу оставить, въ противномъ случаѣ передъ сравненіемъ необходимо его отфильтровать.

Если хотятъ изслѣдовать бѣлый чугуны, то берутъ его только 0,05 гр., растворяютъ въ 7 куб. сант. азотной кислоты, основной растворъ разбавляютъ до 20 куб. сант. и сравниваютъ по возможности быстро, иначе осѣдаетъ вещество, содержащее углеродъ.

Азотная кислота, употребляемая для растворенія, должна быть свободна отъ хлора. Уже одна десятитысячная грамма хлора придаетъ раствору 0,19 гр. желѣза въ 2,5 куб. сант. азотной кислоты явственно желтое окрашиваніе.

Слишкомъ много кислоты придаетъ окрашивающую зеленоватый оттѣнокъ. Приливаніе кислоты по каплямъ исключаетъ возможность полученія зеленоватаго окрашиванія.

## 2. Сравненіе съ рядомъ окрашенныхъ растворовъ.

Приготавливаютъ постоянно одинаковое количество раствора пробы, напр., 10 куб. сант. и сравниваютъ съ имѣющимися растворами разныхъ концентрацій.

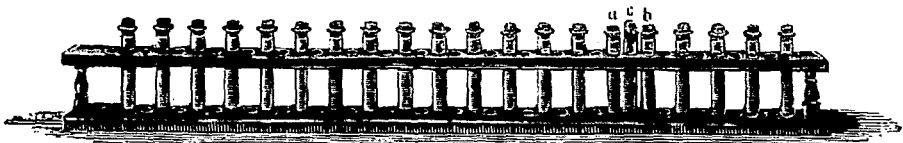
### а) Сравненіе съ растворами основнаго желѣза.

Самое лучшее и здѣсь приготовить одновременно вмѣстѣ съ испытуемой пробой или не задолго до того растворъ основнаго желѣза съ извѣстнымъ содержаніемъ углерода. Нормальный растворъ разбавляютъ водой настолько, чтобы каждый кубич. сантиметръ соотвѣтствовалъ извѣстному количеству углерода. Изъ приготовленнаго такимъ образомъ раствора берутъ 1 куб. сант., разбавляютъ его водой до двойнаго, четвернаго и т. д. объема и составляютъ такимъ образомъ цѣлый рядъ растворовъ. Пробирки съ этими растворами вставляются въ штативъ—фиг. 39, оставляя между каждыми двумя пробирками отверстіе для помѣщенія испытуемой пробы.

Пробный растворъ разбавляется до такого же объема, какъ и основной растворъ.

На фигурѣ 39 пробирка *c* содержитъ пробный растворъ, *a* и *b* — основные растворы.

Фигура 39.



Штативъ для сравниваемыхъ растворовъ.

### б) Сравненіе съ искусственно окрашенными жидкостями.

Основные растворы мѣняють легко свое окрашиваніе отъ дѣйствія свѣта; въ виду этого испытаніе (сравненіе) должно быть сдѣлано по возможности быстро и штативъ съ пробирками долженъ быть сейічасъ же обратно поставленъ въ темное мѣсто (если хотять долго пользоваться тѣми же растворами). По этой причинѣ пробовали замѣнить нормальные растворы искусственно окрашенными жидкостями. Для этого былъ предложенъ растворъ жженого сахара въ алкогольѣ и экстракты кофе. Но жидкости эти не только выцвѣтають отъ свѣта, но имѣють еще другой оттѣнокъ, чѣмъ растворы углероднаго желѣза. Поэтому лучше приготовить растворы по нижеприведеннымъ даннымъ Эггерта, который исключаетъ органическія вещества: 3 гр. нейтральнаго хлорнаго желѣза растворяють въ 100 куб. сант. воды съ 1,5 куб. сант. соляной кислоты, затѣмъ готовятъ растворъ 2,1 гр. двухлористой мѣди въ 100 куб. сант. воды и 0,5 куб. сант. соляной кислоты и 2,1 гр. хлористаго кобальта въ 100 куб. сант. воды и 5 куб. сант. соляной кислоты. Если смѣшать вмѣстѣ 8 куб. сант. раствора хлорнаго желѣза, 6 куб. сант. раствора кобальтовой соли, 3 куб. сант. раствора мѣди, 5 куб. сант. воды и 0,5 куб. сант. соляной кислоты, то получается окрашиваніе, соотвѣтствующее раствору 0,2 гр. желѣза съ 1% углерода въ азотной кислотѣ, разбавленному до 10 куб. сант., т. е. содержащему 0,1% углерода въ 1 куб. сант. При помощи небольшого избытка того или другого хлорнаго соединенія очень легко достигнуть правильнаго оттѣнка окрашиванія.

Но лучше все-таки растворить желѣзо съ извѣстнымъ содержащемъ углерода и сравнить съ этимъ растворомъ вышеуказанную смѣсь хлорныхъ соединеній.

Для сравненія растворовъ были предложены окрашенныя стекла, но они не дали хорошихъ результатовъ.

**Примѣчаніе.** Смѣсь трехъ вышеозначенныхъ хлорныхъ соединеній нужно считать лучшимъ въ сравненіи со всѣми остальными искусственными средствами. Самымъ надежнымъ все жѣ таки является тотъ способъ, при которомъ одновременно съ пробными растворами приготавливаютъ для сравненія растворъ нормальнаго желѣза съ опредѣленнымъ содержаниемъ углерода.

### **В. Колориметрическій способъ по Stead'у.**

Для желѣза, бѣднаго углеродомъ, съ содержащемъ, напр., 0,05% углерода и меньше, способъ Эггерта не даетъ достаточно точныхъ результатовъ, такъ какъ приходится слишкомъ много разбавлять растворъ.

Для такихъ сортовъ желѣза примѣнимъ способъ Stead'a. Онъ основанъ на растворимости въ ѣдкомъ кали углеродистаго вещества, выдѣленнаго при помощи разбавленной азотной кислоты.

Окрашивающая способность при употребленіи раствора ѣдкой щелочи въ 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> раза больше, чѣмъ при употребленіи кислотныхъ растворовъ.

Работа ведется такимъ образомъ:

Растворяютъ 1 гр. испытуемаго желѣза и 1 гр. нормальнаго—каждый въ 12 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2, нагреваютъ при 80° на водяной банѣ до полнаго растворенія (5—10 минутъ), прибавляютъ къ каждой пробѣ по 30 куб. сант. горячей воды и 30 куб. сант. раствора ѣдкаго натра уд. в. 1,27; все это хорошо смѣшиваютъ, вливаютъ растворы въ стаканчики съ дѣлешями, добавляют до 60 куб. сант. водой, фильтруютъ и берутъ по 15 куб. сант. въ пробирки для сравненія.

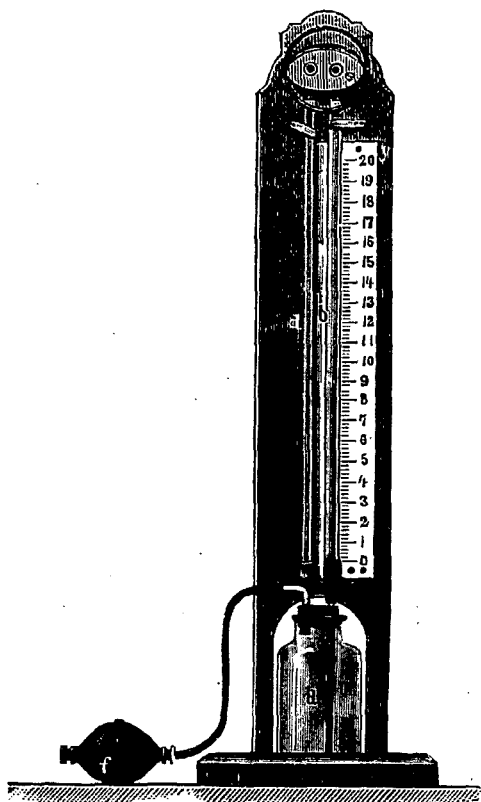
Если *a* обозначаетъ процентное содержаніе углерода въ растворѣ основнаго желѣза, *b*— число кубич. сантиметровъ испытуемой пробы, послѣ того, какъ она приведена къ оди-

наковому съ основнымъ растворомъ окрашиванію, то иско-  
мое содержаніе углерода въ процентахъ выразится формулой.

$$x = \frac{a}{15} \cdot b$$

Stead предложилъ для сравненія окрашиваній аппаратъ  
(фиг. 40), годный также и для способа Эггерта.

Фигура 40.



Аппар. для сравн. окрaшив.

Трубка *d*, имѣю-  
щая опредѣленную  
длину, наполнена  
нормальнымъ раство-  
ромъ. Трубка *b*, снаб-  
женная скалой *y*, на-  
полняется раство-  
ромъ изъ сосуда *d*  
при помощи резино-  
вого шара *f* до тѣхъ  
поръ, пока окраши-  
ваніе покажетъ (при  
наблюденіи сверху)  
одинаковымъ. Понят-  
но, что окрашиваніе  
пробнаго раствора  
должно быть вначалѣ  
свѣтлѣе, чѣмъ окра-  
шиваніе нормального.

Количества угле-  
рода въ обѣихъ про-  
бахъ обратно про-  
порціональны высо-  
тамъ столбовъ жид-  
костей.

Для облегченія  
сравненія ставятъ

надъ обѣими трубками зеркало подъ угломъ въ 45° и смот-  
рять такъ, чтобъ лучъ зрѣнія падалъ горизонтально.

Способъ Stead'a не настолько вѣренъ, какъ методъ Эггерта  
для количества углерода большаго 0,05%, но за то надежнѣе  
для тѣхъ пробъ, гдѣ углерода меньше 0,05%. И въ этомъ  
случаѣ нормальный растворъ долженъ быть разбавленъ на-  
столько, чтобы окрашиваніе, даваемое желѣзомъ, не оказы-  
вало никакого вліянія.



### С. Способъ съ іодомъ.

Если растворить желѣзо въ растворѣ іода въ іодистомъ желѣзѣ, то выдѣляется углеродистое соединеніе, которое, по Эггертцу, имѣеть составъ  $C_{80}J + 20H_2O$  и содержитъ 60% углерода.

Растворяющая жидкость готовится слѣдующимъ образомъ:

10 гр. чистаго желѣза растворяють въ 50 гр. іода и небольшомъ количествѣ воды, затѣмъ прибавляютъ еще 50 гр. іода, послѣ чего фильтруютъ и добавляют растворъ водой до 100 куб. сант.

Для одного грамма испытуемаго желѣза берутъ 10 куб. сант. этого раствора.

Остатокъ собирають на фильтрѣ, высушенномъ при  $100^{\circ}$ , промываютъ его горячей водой, разбавленной соляной кислотой, сушатъ при  $95^{\circ}$ — $98^{\circ}$  и взвѣшиваютъ.

Если въ желѣзѣ имѣется еще графитъ, то его опредѣляютъ отдѣльно и вычитаютъ вѣсъ его изъ найденнаго вѣса остатка. 60 процентовъ полученной разности даютъ количество имѣющагося въ пробѣ аморфнаго углерода.

Способъ этотъ трудно выполнимъ и даетъ, несмотря на всѣ предосторожности, довольно неточные результаты.

### Сравнительныя достоинства епоеобовъ опредѣленія аморфнаго углерода.

Хотя ни одинъ способъ не даетъ, по вышеуказаннымъ причинамъ (стр. 117) очень точныхъ результатовъ, однакожъ способъ Эггертца достаточно пригоденъ, если только основную пробу желѣза брать для сравненія пробъ съ содержаніемъ углерода отъ 0,05 до 0,45%, при чемъ всѣ испытуемыя пробы должны быть одинаково приготовлены, охлаждены и обработаны. Способъ этотъ нашель примѣненіе въ очень многнхъ желѣзозаводскихъ лабораторіяхъ.

Колориметрическій способъ Эггертца былъ за послѣднее время испробованъ Ледебуромъ, который пришелъ къ заключенно, „что онъ, какъ постоянно примѣняемый способъ, можетъ дать достаточно точные результаты, но иногда бываютъ

съ нимъ неудачи, причины которыхъ съ точностью опредѣлить нельзя“.

Эти неудачи зависятъ, собственно, отъ неоднороднаго охлажденія испытуемыхъ сортовъ желѣза, но не отъ способа ихъ полученія.

Göttig также согласенъ со выводами Ледебура въ томъ, что для сравненія можно употреблять только тѣ сорта желѣза, которые были одинаковымъ образомъ охлаждены, такъ какъ углеродъ закала и углеродъ-карбида (цементный углеродъ), отношеніе количествъ которыхъ зависитъ отъ способа охлажденія, окраниваютъ азотную кислоту не въ одинаковой мѣрѣ.

---

# СПОСОБЫ ИЗСЛѢДОВАНІЯ ЖЕЛѢЗА.

Руководство къ химическому изслѣдованію желѣза и другихъ матеріаловъ, употребляемыхъ въ желѣзодѣлательномъ производствѣ.

---

Съ послѣдняго исправленнаго нѣмецкаго изданія перевелъ и дополнилъ

**Л. А. БЕГАКЪ**, Инженеръ-Химикъ.

Подъ редакціей

Горн. инж. **И. А. ВОРЗУХИНА**.

---

ЧАСТЬ II.

съ 62 рисунками въ текстѣ.



ИЗДАНИЕ  
Книжнаго магазина **В. ЭРИКСОНЪ**  
С-Петербургъ, Вознесенскій пр., № 28.

1902.

Дозволено цензурою Спб., 8 Феврала, 1902 г.

## **II. Опредѣленіе кремніа.**

---

Кремній встрѣчается во всѣхъ сортахъ чугуна, а часто также и въ желѣзѣ; нерѣдко входитъ въ составъ и кремнеземъ въ видѣ шлаковъ. Если и кремній, и кремнеземъ оба находятся въ малыхъ количествахъ, то отдѣлить ихъ другъ отъ друга весьма трудно, а отдѣлить съ большой степенью точности до сихъ поръ даже и не удавалось.

### **1. Кремній безъ кремнезема.**

Обнаруживаніе присутствія кремція соединяется всегда вмѣстѣ съ количественнымъ его опредѣленіемъ. Въ зависимости отъ того, встрѣчается ли въ желѣзѣ кремній одинъ или вмѣстѣ съ кремнеземомъ, употребляются разные способы опредѣленія.

#### **A. Опредѣленіе кремніа безъ кремнезема.**

##### **а) Раствореніе въ соляной кислотѣ.**

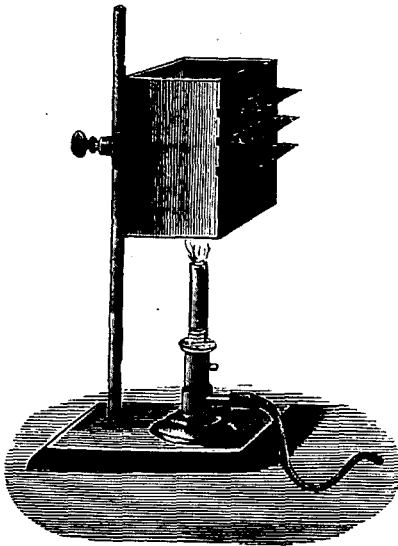
5 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяютъ въ 50 куб. сант. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,124; раствореніе ведутъ въ прикрытой стеклышкомъ платиновой чашкѣ объемомъ въ 250 куб. сант. Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ. Оставшуюся послѣ выпариванія влажную массу растираютъ платиновой лопаточкой, а затѣмъ чашку нагреваютъ на песчаной банѣ или въ воздушной банѣ Финкенера до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться пары соляной кислоты и пока остатокъ превратится въ сухой порошокъ.

Воздушная баня (Gestell) Финкенера изображена на фигурѣ 41 въ томъ видѣ, въ какомъ употребляется въ Берлинской

Горной Академіи. Она очень удобна тѣмъ, что вставленные 3 сѣтки даютъ возможность легко регулировать жаръ.

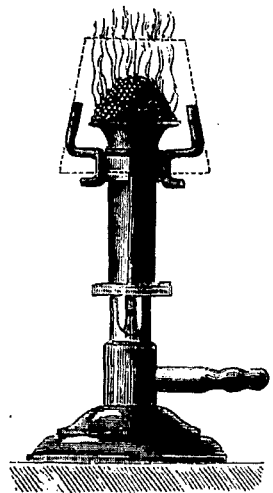
Послѣ этого чашку охлаждають, прикрываютъ опять стеклышкомъ, прибавляютъ къ высушенному остатку 20 куб. сант. соляной кислоты, нагревають минутъ 10 на водяной банѣ, прибавляютъ 100 куб. сант. воды, размѣшиваютъ, охлаждають чашку въ холодной водѣ и фильтруютъ.

Фиг. 41.



Воздушная баня Finkener'a.

Фиг. 42.



Горѣлка Munske.

Остатокъ промываютъ раза три холодной водой, смачиваютъ фильтръ небольшимъ количествомъ соляной кислоты, снова промываютъ раза три холодной, а затѣмъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока промывная вода не дадутъ больше реакціи на соляную кислоту. Послѣ этого влажный фильтръ помещаютъ во взвѣшенный платиновый тигель, который нагревають вначалѣ быстро большимъ пламенемъ, а когда начнутъ выдѣляться продукты горѣнія фильтра, пламя уменьшаютъ до тѣхъ поръ, пока газы совершенно не выдѣлятся, тогда снимаютъ крышку, сжигаютъ уголь фильтра и въ концѣ накаливаютъ тигель минуты три на паяльномъ столѣ. Если же въ остаткѣ всего нѣсколько миллиграммовъ кремнезема,

то накаливаніе можно произвести на патентованной горѣлкѣ Müncke—фиг. 42. Остатокъ въ тиглѣ, если только работа была произведена аккуратно, представляетъ бѣлоснѣжный кремнезѣмъ. Вѣсъ кремнезема, умноженный на 0,46667, даетъ вѣсъ кремніа.

Фильтратъ можетъ быть употребленъ для опредѣленія мѣди, марганца, никкеля и пр., для чего въ колбу прибавляютъ сѣроводородную воду (для выдѣленія мѣди), закрываютъ пробкой и оставляютъ стоять 12—24 часа.

**Ускоренный способъ.** Этотъ же самый методъ можетъ быть превращенъ въ болѣе скорый, хотя и менѣе точный, но для практики совершенно достаточный.

Blair описываетъ этотъ способъ, предложенный Ford'омъ и введенный въ Америкѣ, слѣдующимъ образомъ.

Расплавленный чугуны; при вытекании его изъ доменной печи, зачерпывается ложкой и выливается въ воду при постоянномъ движеніи ложки или воды. Чугунъ превращается такимъ образомъ въ мелкія зерна.

Уже одна форма зернышекъ даетъ приблизительное понятіе о содержаніи кремніа. Чугунъ съ двумя и болѣе процентами кремніа образуетъ почти круглые шарики діаметромъ 6—9 мм.; чугуны болѣе бѣдный кремніемъ даетъ очень маленькія плоскія капли неправильной формы. Чугунъ съ очень малымъ содержанием кремніа (напр., зеркальный чугуны, ферроманганъ) даетъ длинныя зернышки съ хвостиками.

Полученныя зерна чугуна вынимаютъ изъ воды, сушатъ въ горячей еще ложкѣ, измельчаютъ въ стальной ступкѣ въ порошокъ и просѣиваютъ. Затѣмъ берутъ 0,5 гр. самага мелкаго порошка и обливаютъ его въ платиновой чашкѣ 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,2, нагреваютъ, пока порошокъ не растворится, и выпариваютъ растворъ до-суха. Послѣ этого прибавляютъ немного слабой соляной кислоты и разбавляютъ растворъ водой.

Жидкость фильтруютъ (при помощи водяного насоса—(стр. 86) и остатокъ промываютъ нѣсколько разъ водой.

Фильтръ съ осадкомъ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, куда пускаютъ слабую струю кислорода.

Остатокъ, который представляетъ собою кремнеземъ, взвѣшиваютъ.

Способъ этотъ длится будто бы только двѣнадцать (!) минутъ, съ момента взятія расплавленнаго чугуна <sup>1)</sup>.

### б) Раствореніе въ азотной и соляной кислотѣ.

5 гр. опилокъ растворяютъ въ стаканѣ или, что еще лучше, въ фарфоровой чашкѣ въ 40 куб. сант. азотной кислоты. Фарфоровая чашка удобна тѣмъ, что она менѣе разъѣдается, чѣмъ стекло. Раствореніе должно вести при охлажденіи сосуда, прикрываемаго стеклышкомъ, въ холодной водѣ. Послѣ того, какъ бурное выдѣленіе газовъ прекратится, жидкость нагрѣваютъ на песчаной банѣ, а подъ конецъ нагрѣвашя прибавляютъ нѣсколько капель соляной кислоты. Если, при раствореніи чугуна или богатой углеродомъ стали, реакціи во время охлажденія не происходитъ, то ведутъ ее при слабomъ нагрѣваніи, и какъ только начинается выдѣленіе газовъ — ставятъ сосудъ въ холодную воду. Въ нѣкоторыхъ крѣпкихъ сортахъ стали необходимо въ продолженіе всего растворенія прибавлять отъ времени до времени по нѣсколько капель соляной кислоты.

Послѣ этого снимаютъ стеклышко и выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, затѣмъ опять прикрываютъ стеклышкомъ и сильно нагрѣваютъ для разложенія азотнокислаго желѣза. По охлажденіи чашки, прибавляютъ къ остатку 30 куб. см. соляной кислоты и нагрѣваютъ до растворенія окиси желѣза, потомъ опять выпариваютъ на воздушной банѣ и остатокъ еще разъ растворяютъ въ 30 куб. с. соляной кислоты, разбавляютъ водой до 150 к. с. и фильтруютъ. Осѣвшій на стеклѣ кремнеземъ тщательно счищаютъ палочкой съ резиновой трубочкой на концѣ и смываютъ его на фильтръ холодной водой. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ вначалѣ разбавленной соляной кислотой, затѣмъ водой.

Фильтръ сушатъ, сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, пока не выгоритъ весь углеродъ, остатокъ взвѣшиваютъ, затѣмъ обрабатываютъ его одной каплей сѣрной кислоты и доста-

<sup>1)</sup> По моимъ наблюденіямъ, способъ этотъ продолжается не меньше часа, не считая времени, потребнаго для измельченія порошка и пр.



точно большимъ количествомъ фтористоводородной кислоты до полного его растворенія, послѣ чего жидкость выпариваютъ до-суха и полученный въ концѣ всего остатокъ (большей частью — окись желѣза) прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Разница въ обоихъ взвѣшиваніяхъ даетъ количество кремнезема съ 46,67% кремнія.

### с) Раствореніе въ азотной и сѣрной кислотѣ.

Нижеописанный способъ особенно рекомендуется для сортовъ желѣза, богатыхъ кремніемъ, именно для чугуна, такъ какъ онъ требуетъ меньше времени и можетъ быть выполненъ съ той же точностью, что и способъ б).

1 до 2 гр. опилокъ обрабатывается въ платиновой или фарфоровой чашкѣ азотной кислотой уд. в. 1,2, при чемъ на каждый граммъ пробы берутъ 20 куб. сант. По прекращеніи выдѣленія газовъ, прибавляютъ 20 куб. сант. разбавленной сѣрной кислоты (на 1 часть сѣрной кислоты—1 часть воды) и выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока начнутъ обильно выдѣляться пары сѣрной кислоты. Послѣ этого раствору даютъ охладиться, разбавляютъ его 150 к. с. воды, нагреваютъ до полного растворенія сѣрнокислаго желѣза и фильтруютъ горячій растворъ. Остатокъ промывается сначала разбавленной соляной кислотой уд. в. 1,1, потомъ горячей водой, прокаливается и взвѣшивается. Послѣ взвѣшиванія остатокъ снова обрабатываютъ сѣрной и фтористоводородной кислотой, выпариваютъ до-суха, прокаливаютъ и опять взвѣшиваютъ. Потеря въ вѣсѣ даетъ количество кремнезема.

**Ускоренный способъ.** Для ускоренія процесса опредѣленія кремнезема избѣгаютъ двойнаго взвѣшиванія. Измельченный порошокъ желѣза всыпаютъ постепенно (для избѣжанія бурной реакціи) въ азотную кислоту уд. в. 1,2. Сѣраго чугуна берутъ 2—3 грам., бѣлаго чугуна или желѣза 5—10 грам.; на каждый граммъ желѣза—приливаютъ 12 к. с. азотной кислоты. Реакція ведется въ стаканѣ. По прекращеніи выдѣленія газовъ, растворъ нагреваютъ на песчаной банѣ, при чемъ выпариваніе не должно вести до суха.

Содержимое стакана вливаютъ въ фарфоровый тигель, промываютъ немного водой, прибавляютъ при постоянномъ

помѣшиваніи концентрированную сѣрную кислоту (на каждый граммъ желѣза 1,5 куб. с. кислоты) и выпариваютъ до суха на песчаной банѣ, затѣмъ накаливаютъ тигелекъ до полного выгорания углерода, а если нужно, то накаливаніе ведутъ въ струѣ кислорода, охлаждають, прибавляютъ къ остатку концентрированной соляной кислоты (на каждый граммъ желѣза—12 куб. с. кислоты) и нагрѣваютъ до полного растворенія окиси желѣза. Затѣмъ промываютъ остатокъ посредствомъ декантаци слабой соляной кислотой и фильтруютъ; фильтръ, посушивъ его немного, прокаливаютъ съ остаткомъ въ платиновомъ тиглѣ, оставляютъ охладиться въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ кремнеземъ.

#### d) Сплавленіе кремнезема съ содой и поташемъ.

Желѣзо растворяютъ въ азотной кислотѣ, какъ описано при способахъ b) и c), причемъ берутъ 12 куб. сант. кислоты на 1 гр. желѣза; помѣщаютъ все въ фарфоровую чашку и выпариваютъ до-суха (для избѣжанія разбрызгиванія слѣдуетъ все время помѣшивать палочкой). Чашку съ остаткомъ охлаждають, прибавляютъ на каждый граммъ желѣза по 8 куб. сант. концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,19, растворъ опять выпариваютъ (не нагрѣвая его при этомъ слишкомъ сильно), и снова прибавляютъ по 5—6 куб. с. соляной кислоты на каждый граммъ желѣза. Затѣмъ жидкость нагрѣваютъ, разбавляютъ водой, фильтруютъ и промываютъ, пока промывныя воды не перестанутъ давать реакціи на желѣзо.

Остатокъ, состоящій изъ кремнезема, графита, небольшого количества окиси желѣза и марганца, прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ (прибавленіе азотнокислаго аммонія для ускоренія сожиганія углерода очень вредитъ тиглю). Затѣмъ, прибавивъ смѣси углекислаго калия и натрія, приблизительно въ шесть разъ болѣе вѣса остатка сплавляютъ. Послѣ этого къ сплаву приливаютъ немного воды и большой избытокъ соляной кислоты, и выпариваютъ на водяной банѣ до-суха. Остатокъ смачиваютъ концентрированной соляной кислотой, прибавляютъ воду для растворенія и отфильтровываютъ кремнеземъ, который затѣмъ сушатъ и взвѣшиваютъ. Этотъ способъ требуетъ больше времени чѣмъ способъ a).

## **В. Опредѣленіе кремнія въ присутствіи кремнезема.**

Предъидущіе способы хотя и даютъ весь кремній желѣза въ видѣ кремнезема, но при нихъ получался вмѣстѣ съ тѣмъ и тотъ кремнеземъ, который уже раньше быдъ въ желѣзѣ, напр., въ видѣ шлаковъ. Оба вещества, т. е. кремній и кремнеземъ, если только они не находятся въ очень малыхъ количествахъ, могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга, при улетучиваніи желѣза въ струѣ хлора, по слѣдующему способу. Аппаратъ для этого изображенъ на стр. 41 и описанъ на стр. 42.

Онъ дополняется еще трубками, наполненными трѣхосновой солью фосфорнокислаго кальція; вмѣсто трубокъ употребляются также лодочки, наполненные той же средней фосфорнокальщевой солью и помѣщаемыя по обѣимъ сторонамъ лодочки, содержащей пробу желѣза (ср. стр. 42); это дѣлается потому, что необходимо имѣть чистую струю совершенно сухого хлора, свободного не только отъ кислорода и угольной кислоты, но и отъ малѣйшихъ слѣдовъ соляной кислоты. Впрочемъ, для освобожденія хлора отъ соляной кислоты можно еще пропустить его черезъ растворъ марганцовокислаго калия (ср. стр. 40 по Намре).

Когда аппаратъ собранъ, то пропускаютъ черезъ него слабую струю хлора, зажигаютъ горѣлки подъ первой печью и накаливаютъ трубку до слабо-краснаго каленія, затѣмъ вдвигаютъ лодочку, содержащую 1 гр. чугуна или 3 гр. желѣза, въ середину трубки ставятъ по обѣимъ сторонамъ ея по лодочкѣ съ трехкальщевой солью фосфорной кислоты, послѣ чего пропускаютъ снова струю хлора черезъ печь въ теченіе 10—15 мин. для полнаго вытѣсненія изъ нея кислорода; затѣмъ начинаютъ понемногу накаливать трубку для сожиганія, начиная съ передняго конца лодочки.

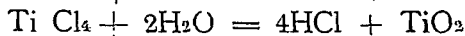
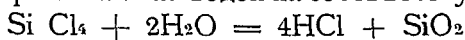
Жаръ долженъ быть достаточно силенъ, чтобы хлорное желѣзо улетучилось; оно осѣдаетъ потомъ на болѣе холодномъ концѣ трубки. Струя хлора не должна быть пущена слишкомъ сильно, иначе хлорное желѣзо попадетъ въ трубки съ водой.

Когда выдѣленіе паровъ хлорнаго желѣза ослабѣваетъ, то зажигаютъ слѣдующую горѣлку и т. д., пока не прекратится совершенно выдѣленіе паровъ хлорнаго желѣза. Подъ конецъ трубка должна быть доведена по всей длинѣ

лодочки, до темнокраснаго каленія. Если отъ сгущенныхъ паровъ хлорнаго желѣза засорится въ какомъ нибудь мѣстѣ, то это мѣсто подогрѣваютъ спиртовой лампочкой, пока хлорное желѣзо не улетучится. Когда выдѣленіе паровъ совершенно прекратится, трубку охлаждають и вынимають изъ нея лодочку, которая содержитъ углеродъ, шлаки и большую часть марганца въ видѣ хлористаго марганца  $MnCl_2$ ) (ср. стр. 40). Содержимое лодочки употребляютъ на опредѣленіе углерода и шлака.

Послѣ этого тушатъ веѣ горѣлки, даютъ охладиться, отнимають промывныя стеклянки  $K$  и  $l$  и вытряхаютъ ихъ содержимое въ платиновую чашку, содержащую небольшое количество воднаго раствора сѣрнистой кислоты; послѣдняя служитъ для уничтоженія дѣйствія хлора на платину. Кремнеземъ, оставшійся въ отводной трубкѣ, долженъ быть тщательно смытъ. Послѣ этого прибавляютъ къ кремнезему 5 куб. с. концентрированной сѣрной кислоты, выпариваютъ до суха и нагрѣваютъ до прекращенія выдѣленія паровъ сѣрной кислоты. Затѣмъ остатокъ охлаждають, прибавляютъ къ нему 100 куб. с. холодной воды и фильтруютъ черезъ фильтръ, не дающій золы; фильтръ потомъ сжигаютъ и взвѣшиваютъ кремнеземъ.

Необходимо замѣтить, что вмѣстѣ съ кремнеземомъ выдѣляется и титановая кислота, если только желѣзо содержитъ титанъ; оба они улетучиваются въ видѣ хлористыхъ соединений и разлагаются водой на соотвѣтствующія кислоты:



Этотъ способъ можетъ быть рекомендованъ только для очень точныхъ опредѣленій, гдѣ требуется точно опредѣлить содержаніе кремнія и кремнезема; для обыкновенныхъ практическихъ цѣлей опредѣленіе по этому способу продолжается слишкомъ долго, а потому лучше опредѣлять кремній по разности вѣсовъ всего количества кремнія и кремнія, входящаго въ составъ шлаковъ (т. е. кремнезема).

## 2. Кремнеземъ (шлаки).

Опредѣленіе шлака (кремнезема) тѣмъ труднѣе, чѣмъ меньше его содержаніе въ желѣзѣ. На практикѣ употребляютъ нижеописанные способы только для сварочнаго желѣза, хотя они примѣнимы и для перегорѣлой стали.

## а) Способъ съ іодомъ.

Къ 5 гр. желѣзной пробы, находящимся въ стаканѣ, охлаждаемомъ снѣгомъ или льдомъ, прибавляютъ 25 куб. с. прокипяченной холодной воды (еще лучше, если изъ нея предварительно выкаченъ воздухъ) и размѣшиваютъ до тѣхъ поръ, пока не удалится весь воздухъ, тогда прибавляютъ 28—30 гр. чистаго іода и снова мѣшаютъ, пока весь іодъ и все желѣзо не растворятся, для чего требуется нѣсколько часовъ, послѣ этого прибавляютъ 100 куб. с. холодной, не содержащей воздуха воды, даютъ осѣсть и сливаютъ прозрачную жидкость на фильтръ, не дающій золы. Остатокъ промываютъ нѣсколько разъ холодной водой, подкисленной нѣсколькими каплями соляной кислоты и пробуютъ при этомъ остатокъ на желѣзо, т. е. наблюдаютъ, не выдѣляется ли при промываніи водородъ. Если замѣтно будетъ выдѣленіе газа, то сливаютъ немедленно подкисленную воду и обрабатываютъ его снова іодомъ.

Остатокъ содержитъ кремнеземъ, шлакъ, графитъ, аморфный углеродъ (стр. 84) и окись желѣза (если послѣдняя находилась раньше въ желѣзѣ). Его промываютъ на фильтрѣ сначала разбавленной соляной кислотой (1 ч. соляной кислоты на 20 ч. воды), затѣмъ водой; послѣ этого смываютъ съ фильтра остатокъ въ маленькую платиновую или серебряную чашку, выпариваютъ до-суха, прибавляютъ 50 куб. с. раствора ѣдкаго кали уд. в. 1,1 и кипятятъ 5—10 минутъ; потомъ пропускаютъ жидкость чрезъ фильтръ (не дающій золы), опять кипятятъ съ растворомъ ѣдкаго кали, снова сливаютъ все на фильтръ и промываютъ, какъ раньше, сначала разбавленной соляной кислотой (1 : 20), затѣмъ горячей водой, сушатъ и взвѣшиваютъ шлакъ и окись желѣза, а потомъ, для опредѣленія кремнезема, примѣняютъ способъ *d*) стр.

При первомъ промываніи разбавленной соляной кислотой и водой фильтратъ пробуютъ на желѣзо, а при второмъ промываніи на хлоръ.

Эггертъцъ предлагаетъ употреблять вмѣсто іода, который трудно получить въ чистомъ видѣ, растворъ іода въ іодистомъ желѣзѣ. Для полученія такого раствора обрабатываютъ 5 гр. чистаго желѣза 25-ью граммами іода, прибавляютъ по окончаніи растворенія еще 30 гр. іода, разбавляютъ холодной кипяченой водой до 50 куб. с. и фильтруютъ. Это количество

раствора берутъ на каждыя 5 гр: испытываемаго желѣза. Полученный растворъ желѣза обрабатываютъ, какъ указано было раньше.

#### в) Способъ съ хлоромъ.

Способъ *B* для опредѣленія кремнія (стр.135) можетъ быть также примѣненъ для опредѣленія кремнезема, находящагося въ желѣзѣ вмѣстѣ съ кремніемъ, для чего употребляютъ остатокъ, имѣющійся въ лодочкѣ. Его помѣщаютъ въ стаканъ, растворяютъ всѣ неулетучившіеся хлористые металлы въ водѣ, фильтруютъ и промываютъ; остается углеродъ, шлаки и окись. Кремнеземъ опредѣляютъ по одному изъ способовъ, данныхъ подъ лит. А (стр. 129).

### Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія кремнія.

Если требуется опредѣлить кремній, безразлично въ какомъ видѣ онъ находится - въ видѣ ли кремнія или въ видѣ кремнезема, то наиболѣе примѣнимъ способъ 1. А. *a*) (стр.129); если же требуется отдѣлить оба вида другъ отъ друга (т. е. кремній отъ кремнезема), то способъ 1. *B*. (стр. 135) или способъ 2. *b*) (стр. 138), который слѣдуетъ предпочесть способу 2. *a*) (стр. 137), какъ въ отношеніи точности, такъ и продолжительности.

---

### **III. Опредѣленіе марганца.**

#### **Открытіе приеутетвія марганца.**

Марганецъ встрѣчается почти во всѣхъ видахъ чугуна, а также очень часто въ желѣзѣ.

Для открытія присутствія марганца сплавляютъ въ платиновомъ тиглѣ нѣсколько миллиграммовъ испытуемаго порошка съ 6-мъ количествомъ углекислаго калия—натрія и съ небольшимъ количествомъ азотнокислаго калия. Окрашивание сплава въ зеленый цвѣтъ указываетъ на присутствіе марганца.

#### **Опредѣленіе еодержанія марганца.**

Если требуется особая точность и время въ расчетъ не принимается, то марганецъ опредѣляютъ въ видѣ сѣрнистаго марганца или въ видѣ пиррофосфорнокислаго марганца. Болѣе скорые способы, дающіе болѣе или менѣе надежные результаты, дѣлятся на служащіе для опредѣленія марганца въ сортахъ желѣза, богатыхъ марганцемъ и на такіе, которые служатъ для опредѣленія марганца въ сортахъ желѣза бѣдныхъ марганцемъ.

#### **A. Способы опредѣленія, требующіе продолжительнаго времени.**

##### **а) Опредѣленіе въ видѣ сѣрнистаго марганца.**

Растворяютъ отъ 5—10 гр. желѣза, а при сортахъ желѣза, бѣдныхъ марганцемъ, до 20 гр., въ разбавленной соляной кислотѣ, выпариваютъ жидкость на водяной банѣ до-суха,

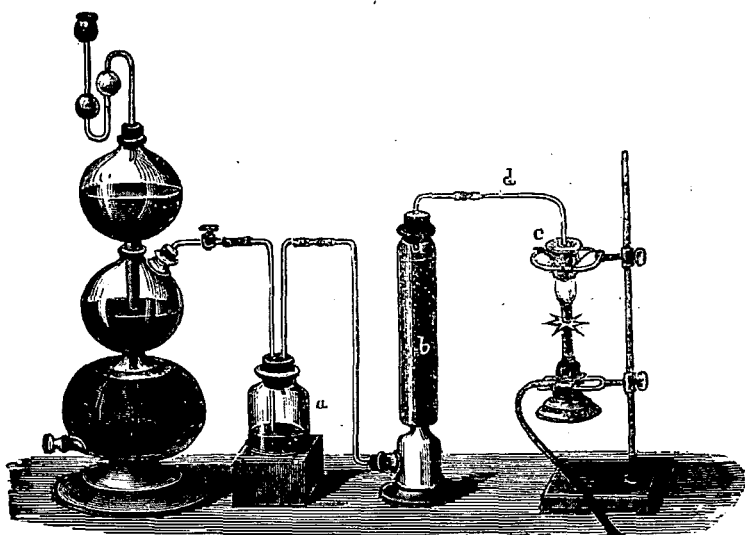
пока не чувствуется болѣе запаха соляной кислоты, затѣмъ смачиваютъ остатокъ соляной кислотой, нагрѣваютъ, разбавляютъ водой, фильтруютъ и промываютъ. Въ остаткѣ (R) можно опредѣлить кремній, но онъ также можетъ содержать еще и марганецъ.

Фильтратъ, который долженъ имѣть кислую реакцію, освобождаютъ сначала отъ мѣди, мышьяка и сурьмы, для чего пропускаютъ въ него сѣроводородъ. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, удаляютъ избытокъ сѣроводорода кипяченіемъ, окисляютъ хлористое желѣзо азотной кислотой или бертолетовой солью и по охлажденіи тщательно нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ. Послѣ этого къ раствору прибавляютъ на каждый граммъ желѣза по 5 гр. уксуснокислаго натрія, жидкость сильно разбавляютъ водой, кипятятъ и отфильтровываютъ ее въ горячемъ состояніи отъ осадка основнаго уксуснокислаго желѣза. Осадокъ затѣмъ промываютъ горячей водой, растворяютъ, снова осаждаютъ и обрабатываютъ такимъ образомъ еще нѣсколько разъ. Послѣ этого сливаютъ вмѣстѣ всѣ полученные фильтраты при помощи раствора ѣдкаго кали, дѣлаютъ ихъ щелочными, насыщаютъ хлорной или бромной водой и отфильтровываютъ выдѣлившіяся двуокиси марганца, никкеля и кобальта, прибавивъ предварительно, если получилось красное окрашиваніе (марганцовая кисл.), немного алкоголя. Затѣмъ осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, прибавляютъ уксуснокислаго аммонія, переливаютъ въ стеклянку съ притертой пробкой (емкостью въ 500 куб. с.) и, прибавивъ воды до 250 куб. с., насыщаютъ жидкость сѣроводородомъ. Послѣ этого закрываютъ стеклянку плотно пробкой, которую крѣпко привязываютъ къ стеклянкѣ и нагрѣваютъ растворъ постепенно въ теченіе часа на водяной банѣ до 80°—90°; еще лучше употребить для этой работы стеклянку съ притертой пробкой, изображенную при описаніи способа опредѣленія желѣза въ желѣзныхъ рудахъ. Осѣвшие сѣрнистый никкель и сѣрнистый кобальтъ отъ раствора марганца (при очень малыхъ количествахъ достаточно пропускать сѣроводородъ въ жидкость; находящуюся въ стаканѣ и нагрѣтую до 60°—70°). Осадокъ промываютъ водой, содержащей немного уксуснокислаго аммонія, свободную уксусную кислоту и сѣроводородъ. Изъ раствора осаждаютъ марганецъ сѣрнистымъ



аммоніемъ въ видѣ сѣрнистаго марганца. Для этого фильтратъ насыщаютъ небольшимъ избыткомъ амміака, прибавляютъ 10 куб. с. концентрированнаго раствора сѣрнистаго аммонія и нагреваютъ постепенно до кипѣнія. Кипячешее продолжаютъ минуты 2—3, затѣмъ даютъ жидкости минутъ пять постоять, прибавляютъ 5 куб. с. сѣрнистаго аммонія и фильтруютъ черезъ двойной фильтръ. Промываніе ведется водой, не содержащей воздуха и къ которой прибавлено немного сѣрнистаго аммонія, причемъ воронку держатъ прикрытой.

Фиг. 43.



Аппаратъ Rose для сѣрнистаго марганца.

Полученный вначалѣ остатокъ R можетъ еще содержать марганецъ, поэтому его сплавляютъ со смѣсью углекислаго калия и натрія съ небольшимъ количествомъ азотнокислаго калия, послѣ чего въ чистомъ видѣ выдѣляется кремнеземъ (ср. стр. 134). Фильтратъ два раза осаждается амміакомъ, его снова фильтруютъ, прибавляютъ къ новому фильтрату, сильно подкисленному уксусной кислотой, уксуснокислый аммоній и, нагревши до 70°, пропускаютъ сѣроводородъ, опять фильтруютъ и къ фильтрату прибавляютъ сѣрнистый аммоній; осѣвший сѣрнистый марганецъ обрабатываютъ, какъ указано выше.

Осадокъ высушиваютъ, отдѣляютъ тщательно отъ фильтра, помѣщаютъ на глянцовой бумагѣ и прикрываютъ часовымъ стеклышкомъ; оставшійся фильтръ сжигаютъ въ тиглѣ Розе, послѣ чего всыпаютъ туда же осадокъ сѣрнистаго марганца и немного сѣры. Смѣсь нагреваютъ, пропуская все время черезъ крышку тигля слабую струю водорода, высушеннаго посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты и хлористаго кальція; тигель доводятъ постепенно до краснаго каленія, охлаждаютъ, не прекращая доступа водорода, и взвѣшиваютъ.

100 вѣс. частей сѣрнистаго марганца соотвѣтствуютъ 43,22 вѣс. частямъ чистаго марганца.

Накаливаніе тигля со смѣсью сѣрнистаго марганца и сѣры происходитъ въ аппаратѣ, изображенномъ на фигурѣ 43. — *c* — тигель Розе, въ крышкѣ котораго имѣется отверстіе, куда входитъ трубка *d*; сосудъ *a* содержитъ концентрированную сѣрную кислоту, *b* — хлористый кальцій.

Этотъ способъ самый точный изъ всѣхъ другихъ.

#### б) Опредѣленіе въ видѣ пирофосфорнокислаго марганца.

1 гр. испытуемаго желѣза растворяютъ въ фарфоровой чашкѣ въ 15 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2, жидкость выпариваютъ до суха и сильно накаливаютъ для разложенія углеродистыхъ соединений. По охлажденіи прибавляютъ 10 куб. с. хлористоводородной кислоты, нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока не растворится окись желѣза, выпариваютъ до суха, для удаленія азотной кислоты и растворяютъ опять въ 10 куб. с. хлористоводородной кислоты. Жидкость выпариваютъ до густоты сиропа, разбавляютъ до 100 куб. с. холодной водой, фильтруютъ и промываютъ.

Когда для пробы берется полосовое желѣзо, то фильтрованіе становится излишнимъ, а жидкость просто переливаютъ изъ сосуда, гдѣ происходило раствореніе, въ большой стаканъ.

Получается около 200 куб. с. раствора. Его нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ, прибавляемымъ постепенно и при сильномъ помѣшиваніи. Жидкость становится темно-красной и полученный осадокъ растворяется очень медленно.

Подъ конецъ прибавляютъ двѣ-три капли раствора углекислаго натрія, размѣшиваютъ сильно и ждутъ нѣсколько минутъ — не исчезнетъ ли осадокъ. Если онъ не исчезаетъ, то прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты, снова мѣшаютъ и если осадокъ остается, то прибавляютъ еще нѣсколько капель кислоты. При тщательномъ нейтрализованіи достаточно прибавить нѣсколько капель кислоты, чтобы осадокъ исчезъ, въ противномъ случаѣ приходится добавлять много кислоты, что, по возможности, должно избѣгать. Если темное окрашиваніе жидкости мѣшаетъ удостовѣриться, есть ли осадокъ или нѣтъ, то ставятъ стаканъ на листъ бѣлой бумаги. Какъ только осадокъ исчезнетъ, прибавляютъ къ жидкости 5 гр. уксуснокислаго натрія, раствореннаго въ нѣсколькихъ кубич. сантиметрахъ воды, размѣшиваютъ и разбавляютъ горячей водой до 700 куб. с., жидкость нагреваютъ до кипѣнія и поддерживаютъ кипѣніе въ теченіе 10 минутъ, послѣ чего медленно охлаждають, выдѣлившійся осадокъ отфильтровываютъ въ большую чашку, промываютъ его горячей водой и фильтратъ выпариваютъ по возможности скорѣе.

Промытый осадокъ желѣза перемѣщаютъ при помощи платиновой лопаточки въ тотъ самый стаканъ, гдѣ былъ полученъ осадокъ, растворяютъ оставшійся на фильтрѣ и на лопаточкѣ осадокъ въ 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты, фильтръ промываютъ и осадокъ въ стаканѣ растворяютъ въ достаточномъ количествѣ хлористоводородной кислоты. Растворъ затѣмъ охлаждають и повторяютъ осажденіе, фильтрованіе и промываніе осадка, какъ и прежде, повторяютъ всѣ эти операціи и въ третій разъ.

Послѣ этого соединенные вмѣстѣ фильтраты выпариваютъ до 300 куб. с. и переливаютъ растворъ въ стаканъ.

Иногда бываетъ, что при выпариваніи раствора часть марганца отъ соприкосновенія съ воздухомъ окисляется, при чемъ образуется окись марганца, пристающая къ стѣнкамъ сосуда; ее растворяютъ, сливши предварительно жидкость, въ 2—3 капляхъ хлористоводородной кислоты и растворъ вливаютъ въ стаканъ.

Если выдѣлится немного окиси желѣза, то растворъ фильтруютъ, осадокъ промываютъ горячей водой, растворяютъ его въ нѣсколькихъ капляхъ соляной кислоты и

вливаютъ въ стаканъ, затѣмъ прибавляютъ растворъ углекислаго натрія, подкисляютъ уксусной кислотой до слабо кислой реакціи, кипятятъ, фильтруютъ и присоединяютъ фильтратъ къ общему раствору.

Растворъ этотъ содержитъ весь марганецъ, никкель, кобальтъ и большую часть мѣди.

Къ этому главному раствору прибавляютъ 10 гр. уксуснокислаго натрія и нѣсколько капель уксусной кислоты, нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ въ теченіе 15 минутъ струю сѣроводорода въ растворъ, нагрѣтый до 70°. Мѣдь, кобальтъ и никкель осѣдаютъ, жидкость фильтруютъ, фильтратъ кипятятъ для удаленія сѣроводорода и по нѣкоторомъ охлажденіи прибавляютъ въ избыткѣ бромной воды. Затѣмъ растворъ оставляютъ часа на два стоять въ тепломъ мѣстѣ для выдѣленія гидрата перекиси марганца. Если же осадокъ выдѣлится тотчасъ же по прибавленіи бромной воды, то послѣднюю приливаютъ до тѣхъ поръ, пока жидкость сильно окрасится, послѣ этого тоже оставляютъ стоять часа два. Затѣмъ нагреваютъ растворъ до кипѣнія (для удаленія избытка брома), даютъ ему охладиться, осѣсть, послѣ чего фильтруютъ и осадокъ промываютъ; послѣдняя операція должна быть произведена очень осторожно, не взбалтывая осадка, въ противномъ случаѣ частички его проходятъ черезъ фильтръ.

Осадокъ на фильтрѣ растворяютъ въ сѣрнистой кислотѣ, содержащей немного хлористоводородной кислоты, фильтруютъ въ платиновую чашку и фильтръ хорошо промываютъ. Оставшуюся на стѣнкахъ стакана перекись марганца также растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воднаго раствора сѣрнистой кислоты и выливаютъ на фильтръ. Содержимое въ чашкѣ кипятятъ для удаленія избытка сѣрнистой кислоты, затѣмъ прибавляютъ 5—10 куб. сант. чистаго отфильтрованного раствора двойной соли фосфорнокислаго натрія и аммонія, нагреваютъ до кипѣнія и приливаютъ по каплямъ амміакъ при сильномъ размѣшиваніи. Какъ только начнетъ образовываться осадокъ двойной соли фосфорнокислаго марганца и аммонія, перестаютъ приливать амміакъ и жидкость мѣшаютъ, пока осадокъ не приметъ кристаллическое строеніе, послѣ чего снова прибавляютъ къ кипящему раствору по каплямъ амміакъ при постоянномъ помѣ-

шиваніш до тѣхъ поръ, пока все не осядетъ и осадокъ покажется совершенно кристаллическимъ. Вновь образующійся осадокъ не имѣетъ вначалѣ кристаллическаго строенія, которое онъ, однако, принимаетъ послѣ размѣшиванія; послѣ всего этого приливаютъ еще капель 12 амміака, прекращаютъ нагрѣваніе и сильно охлаждають. Жидкость фильтруютъ черезъ фильтръ, не содержащій золы, промываютъ осадокъ холодной водой, содержащей на 100 куб. с. 10 гр. азотнокислаго аммонія, пока промывныя воды не перестанутъ давать реакціи на хлористоводородную кислоту. Осадокъ съ фильтромъ высушиваютъ, фильтръ сжигается отдѣльно отъ осадка, тигель накаливаютъ и взвѣшиваютъ. Получается пирофосфорнокислый марганецъ ( $Mn_2 P_2 O_7$ ) съ 38,73% марганца.

Методъ этотъ по точности уступаетъ способу съ свѣрштымъ марганцемъ, и къ тому же еще требуетъ почти столько же времени.

### с) Способъ опредѣленія въ видѣ закись-окиси марганца.

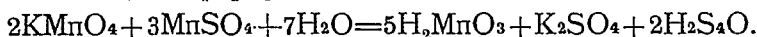
Помимо комбинаціи первой части одного способа со второй частью другого, можно также, конечно, въ ущербъ точности, осадокъ гидрата перекиси марганца, полученный отъ брома или хлора, высушить, прокалить и взвѣсить, какъ закись-окись марганца ( $Mn_2 O_4$ ) съ 72,05% марганца. Неточность заключается, помимо трудности, даже невозможности отмыть вполнѣ соли натрія, въ измѣняемости состава прокаленного соединенія марганца, который рѣдко соотвѣтствуетъ формулѣ  $Mn_2 O_4$ . Въ томъ случаѣ, когда все-таки желаютъ опредѣлить марганецъ въ видѣ закиси-окиси марганца, нужно слабо нагрѣть фильтратъ осадка, полученнаго отъ уксуснокислаго натрія и осадить марганецъ посредствомъ хлора или брома въ видѣ гидрата перекиси. Образующуюся въ небольшомъ количествѣ марганцовую кислоту раскисляютъ посредствомъ алкоголя. Гидратъ перекиси марганца превращаютъ въ хлористый марганецъ, а послѣдній при помощи углекислаго натрія — въ углекислый марганецъ, который даетъ послѣ прокаливанія закись-окись марганца.

## В. Скорые способы.

Большая часть скорыхъ способовъ опредѣленія марганца основывается на измѣреніи, нѣкоторые же—на окрашиваніи.

### а) Способъ съ опредѣленія въ видѣ перениси марганца. (Методъ Volhard'a).

Способъ этотъ основанъ на томъ принципѣ, что если къ нейтральному раствору соли марганца прибавить растворъ марганцовокислаго калия, то весь марганецъ выдѣлится въ видѣ осадка, по формулѣ:



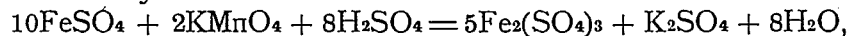
Эта реакція протекаетъ безъ побочныхъ реакцій, т. е. безъ одновременнаго выпаденія низшихъ степеней окисленія марганца, только тогда, если прибавлена какая нибудь сильно основная, не окисляемая окись металла, напр. окись цинка или какая нибудь соль цинка. Самое лучшее работать съ сѣрнокислыми растворами, къ которымъ прибавляютъ нѣсколько капель азотной кислоты.

Органическія соединенія должны отсутствовать, хлористыя могутъ быть только въ очень маломъ количествѣ (максимумъ 0,5 гр. хлора на литръ раствора), иначе трудно различить при титрованіи конецъ реакціи.

Желѣзо должно быть въ соединеніяхъ окиси; если имѣется значительное количество желѣза, то оно должно быть предварительно выдѣлено, что происходитъ при помощи окиси цинка, которая осаждаетъ уже при обыкновенной температурѣ все желѣзо въ видѣ гидрата окиси, при чемъ марганецъ не выпадаетъ.

Какъ только весь марганецъ испытуемаго раствора окислится, жидкость отъ дальнѣйшаго прибавленія марганцовокислаго калия начинаетъ окрашиваться.

Титръ марганцовокислаго калия можетъ быть установленъ по желѣзу:



т. е. 2 молекулы марганцовокислаго калия окисляютъ 10 молек. сѣрнокислой закиси желѣза. Сравнивъ эту формулу съ вышеприведенной, видимъ, что 2 части марганцовокислаго калия = 3 сѣрнокислаго марганца = 10 сѣрнокислой закиси желѣза, значитъ отношеніе марганца: къ желѣзу  $37 = 3 : 10$

или (взявъ ихъ атомные вѣса = 55 и 56) =  $\frac{55}{56} \times \frac{3}{10} = 0,2946$ ;

это число и есть титръ марганца по желѣзу.

Работа по описываемому способу происходитъ слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>:

Растворяютъ такое количество желѣза (въ видѣ опилокъ), чтобы въ немъ заключалось отъ 0,3 до 0,5 гр. марганца. Если же содержаніе марганца въ испытуемомъ желѣзѣ неизвѣстно даже приблизительно, то необходимо сдѣлать предварительную пробу на содержаніе марганца.

Раствореніе производятъ 25 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 въ колбѣ, затѣмъ растворъ выпариваютъ до-суха въ фарфоровой чашкѣ, куда подъ конецъ прибавляютъ немного азотнокислаго аммошія. Когда вся жидкость испарится, чашку накаливаютъ до разложенія азотнокислыхъ соединеній и всего углерода, или же, вмѣсто накаливанія, прибавляютъ къ раствору въ азотной кислотѣ 12 куб. сан. разбавленной сѣрной кислоты (1 ч. кислоты на 1 ч. воды) и выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока исчезнутъ пары сѣрной кислоты.

Послѣ прокаливанія остатокъ растворяютъ въ 15 куб. с. соляной кислоты, прибавляютъ 12 куб. с. разбавленной сѣрной кислоты и выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока начнутъ выдѣляться пары сѣрной кислоты. Затѣмъ даютъ жидкости охладиться, прибавляютъ 100 куб. с. воды и нагрѣваютъ, чтобы растворить всю сѣрнокислую закись желѣза. Послѣ этого все содержимое чашки переливаютъ въ градуированную стеклянку; объемъ жидкости плюс промывныя воды не долженъ превышать 200 куб. с., къ раствору прибавляютъ углекислаго натрія до тѣхъ поръ, пока образующійся вначалѣ осадокъ не начнетъ растворяться съ трудомъ, тогда прибавляютъ размѣшанную съ водою, но осѣвшую, окись цинка, чтобы заставить осѣсть все желѣзо.

Окись цинка готовится по Еппенгейм'у слѣдующимъ образомъ: Продажныя цинковыя бѣлила растворяютъ въ соляной кислотѣ, но такъ, чтобы остался избытокъ бѣлилъ, затѣмъ прибавляютъ немного бромной воды, нагрѣваютъ, фильтруютъ жидкость и осаждаютъ цинкъ амміакомъ, котораго не должно быть въ избыткѣ. Осадокъ промываютъ

<sup>1)</sup> Фрезениусъ II, S. 443 (нѣм. изд.) Winkler Maassanalyse. S. 127.

деканташей и затѣмъ размѣшиваютъ его въ водѣ, что должно быть повторено передъ каждымъ употребленіемъ.

Послѣ cadaго прибавленія окиси цинка, растворъ слѣдуетъ взбалтывать, пока желѣзо не осядетъ, для чего можетъ служить признакомъ моментальное свертываніе раствора, красноебурое окрашиваніе котораго до того становилось постепенно все темнѣе и, кромѣ того, окрашиваніе жидкости надъ осадкомъ въ молочный цвѣтъ.

Послѣ того добавляютъ жидкость водой до 300 куб. с. (по Winkler'у до 1 литра), тщательно взбалтываютъ, даютъ осадку осѣсть и фильтруютъ черезъ большой, сухой фильтръ.

Изъ филътрата берутъ пипеткой 200 куб. с. или столько, сколько соотвѣтствуетъ 1 гр. вещества, вливаютъ въ колбу объемомъ въ 500 куб. с., нагрѣваютъ до кипѣнія и прибавляютъ 2 капли азотной кислоты уд. в. 1,2. Затѣмъ приливаютъ изъ бюретки растворъ марганцовокислаго калия при постоянномъ взбалтываніи колбы. Осѣдаетъ гидратъ перекиси марганца. Если реакція приближается къ концу, то жидкость окрашивается только слегка или же окрашиваніе послѣ взбалтыванія и нѣкотораго стоянія совсѣмъ пропадаетъ. Когда же реакція окончится, то жидкость принимаетъ розовокрасное окрашиваніе, не исчезающее при стояніи.

Количество израсходованныхъ кубич. санитиметровъ раствора марганцовокислаго калия, помноженное на титръ марганца (титръ желѣза, помноженный на 0,2946), даетъ количество марганца въ пробѣ.

**Примѣнимость способа.** Способомъ этимъ можно пользоваться при всѣхъ сортахъ желѣза, содержащихъ марганецъ не въ очень малыхъ количествахъ. При этомъ ограниченіи, онъ долженъ быть признанъ лучшимъ изъ всѣхъ остальныхъ скорыхъ способовъ.

При изслѣдованіи зеркальнаго чугуна берутъ навѣску въ 0,75 гр. —

**Видоизмѣненія.** Описанный способъ нѣсколько измѣненъ Schöffel и Dopath'омъ и особенно выработанъ для изслѣдованій ферромангана.

1—2 гр. желѣза растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ при нагрѣваніи, и по охлажденіи фильтруютъ. Къ



фильтрату прибавляют бертолетовой соли, кипятят и разбавляют до 200—300 куб. с. После этого берут пипеткой определенный объем раствора, нейтрализуют его углекислым натрием, прибавляют размешанную с водой окись цинка и вливают в почти кипящий раствор марганцовокислого калия; последний получается при кипячении 200—300 куб. с. воды с 30 куб. с. насыщенного раствора сѣрноокислого цинка, къ которому прибавляют марганцовокислого калия. Смѣсь кипятят, при этомъ выдѣляется перекись марганца ( $3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$ ), а избытокъ марганцовокислого калия титруютъ обратно растворомъ мышьяковистой кислоты ( $2\text{Mn}_2\text{O}_7 + 3\text{As}_2\text{O}_3 = 3\text{As}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$ ).

Meineke предложилъ слѣдующее измѣненіе. Желѣзо растворяютъ сѣ смѣси трехъ объемовъ сѣрной кислоты (уд. в. 1,13) и 1 объема азотной кислоты (уд. в. 1,4), для окисленія желѣза сюда прибавляется 0,5 куб. с. горячаго раствора 100 гр. хромовой кисл. въ 100 куб. с. воды и вся смѣсь кипятится въ колбѣ. Хромовую и сѣрную кислоту осаждаютъ 20—25 куб. с. насыщеннаго на холоду раствора хлористаго барія, затѣмъ прибавляютъ столько окиси цинка, чтобы осѣлъ гидратъ окиси желѣза (въ видѣ хлопьевъ) и окись хрома, послѣ этого дополняютъ жидкость до 500 куб. с. Отфильтровавъ 250 куб. с. этой жидкости, вливаютъ въ колбу, содержащую растворъ марганцовокислого калия, къ которому прибавленъ хлористый цинкъ, растворъ дополняютъ до 500 куб. с. Затѣмъ берутъ 250 куб. с. этой жидкости, которая содержитъ избытокъ марганцовокислого калия, отфильтровываютъ, раскисляютъ растворъ хлористой сурьмой, а избытокъ послѣдней титруютъ обратно марганцовокислымъ калиемъ.

**Примѣнимость видоизмѣненій способа.** Первое измѣненіе допустимо (по Lax'у) въ томъ случаѣ, если титръ марганцовокислого калия установленъ непосредственно по марганцу.

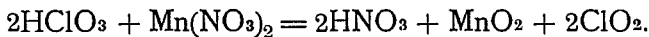
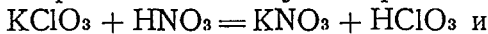
Второе видоизмѣненіе довольно затруднительно для исполненія и допускаетъ нѣкоторыя ошибки, зависящія отъ того, что объемы жидкости считаются вмѣстѣ сѣ осадками.

в) Способъ съ бертолетовой солью.

(Методъ Намре <sup>1</sup>).

Этотъ способъ основанъ на примѣненіи хлорноватокислаго калия (бертолетовой соли) и можетъ быть рекомендованъ для сортовъ желѣза, какъ богатыхъ, такъ и бѣдныхъ марганцемъ. 1 гр. ферромарганца или зеркальнаго чугуна растворяется въ 20 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2, или же отъ 5 до 10 гр. желѣза бѣднаго марганцемъ въ 50—100 куб. сантим.; раствореніе производятъ въ колбѣ съ длиннымъ горломъ объемомъ отъ 300 до 500 куб. с.; испытываемая проба если содержитъ графитъ, то количество азотной кислоты уд. в. 1,2 должно быть въ 20 вазъ больше количества взятой пробы <sup>2</sup>). Послѣ полного растворенія, обыкновенно черезъ 15—30 минутъ, если нужно разбавляютъ водой и фильтруютъ, или же непосредственно выпариваютъ до начала выдѣленія бѣлыхъ паровъ, затѣмъ нагрѣваютъ до кипѣнія и прибавляютъ въ кипящую жидкость бертолетовой соли количествомъ отъ 10 до 20 разъ больше предполагаемаго количества марганца. Бертолетовую соль слѣдуетъ прибавлять въ малыхъ дозахъ, не болѣе 0,5 гр. и черезъ каждыя 2—3 минуты; каждый разъ передъ прибавленіемъ соли слѣдуетъ колбу удалять отъ огня; бертолетовую соль прибавляютъ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться зеленые пары двуокиси хлора, въ общемъ расходуется 8—10 гр. кристаллическаго хлорноватокислаго калия. Послѣ этого жидкость кипятятъ еще минутъ 15, даютъ охладиться, разбавляютъ холодной водой до 200 куб. с., фильтруютъ по возможности быстро черезъ азбестовый или бумажный фильтръ и промываютъ до тѣхъ поръ, пока промывная вода не перестанутъ давать съ растворомъ іодистаго калия синее окраниваніе.

При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи:



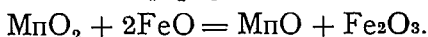
Фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ опускаютъ въ колбу (гдѣ происходило осажденіе) и прибавляютъ туда кусочекъ угле-

<sup>1</sup>) Ср. „Chemiker Ztg.“ 1883, S. 1106.

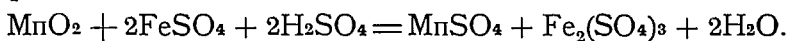
<sup>2</sup>) По Post'у: Если вѣсъ пробы равенъ 1 гр. или меньше, то берутъ 20—25 куб. с. кислоты; на каждый слѣдующій граммъ берутъ по 10 куб. с.

кислаго натрія и немного разбавленной сѣрной кислоты, чтобы образуемая при этомъ углекислота вытѣснила весь воздухъ. Послѣ этого приливають растворъ соли Мора (двойная соль сѣрнокислой закиси желѣза и сѣрнокислаго аммонія), закрываютъ колбу пробкой съ клапаномъ Бунзена и нагрѣвають на песчаной банѣ при частомъ помѣшиваніи. Когда темнокоричневый осадокъ исчезнетъ, то жидкость охлаждають и титруютъ обратно растворомъ марганцово-кислаго калия.

Реакція между перекисью марганца и закисными солями желѣза происходитъ по формулѣ:



**Видоизмѣненія.** Ниже описанъ нѣсколько измѣненный способъ, по которому поступаютъ слѣдующимъ образомъ: Послѣ того, какъ весь осадокъ смытъ съ фильтра, на края послѣдняго наливають нѣсколько кубич. сантим. раствора соли Мора, пока вся перекись марганца не растворится; затѣмъ прибавляютъ опредѣленный объемъ раствора закиси желѣза (т. е. соли Мора), закрываютъ колбу пробкой съ клапаномъ Бунзена и даютъ жидкости стоять въ тепломъ мѣстѣ до тѣхъ поръ, пока вся перекись марганца не растворится, а потомъ избытокъ закиси желѣза титруютъ обратно хамелеономъ:



Для пробъ, богатыхъ марганцемъ, растворъ желѣза готовить такъ: растворяють двойную соль сѣрнокислой закиси желѣза и сѣрнокислаго аммонія, т. е. соль Мора (71,4085 гр.) въ водѣ, прибавляютъ 50 куб. с. сѣрной кислоты и разбавляютъ до 1 литра. 1 куб. сантим. этого раствора соотвѣтствуетъ 0,005 гр. марганца.

Вмѣсто это можно осадокъ, находящійся на азбестовомъ фильтрѣ (для даннаго случая лучше замѣнить его двойнымъ бумажнымъ фильтромъ), обработать растворомъ щавелевой кислоты.

Послѣдній получаютъ раствореніемъ 16 гр. щавелевой кислоты въ смѣси изъ 1600 куб. с. воды и 400 куб. с. концентрированной сѣрной кислоты. Приливають къ осадку 50—80 куб. с. этого раствора, прибавляютъ 100 куб. с. воды и нагрѣвають до 60° при взбалтываніи, пока осадокъ не

растворится. Послѣ этого титруютъ, какъ и раньше, хамелеономъ.

Для расчета—помножаютъ найденное число израсходованныхъ кубическихъ сантиметровъ раствора соли Мора на титръ хамелеона относительно желѣза и на 0,491.

**Примѣнимость способа.** Способъ этотъ при соблюденіи указанныхъ правилъ весьма хорошъ, но фосфорная кислота не должна быть въ большомъ количествѣ, кромѣ того, точности способа еще вредятъ кобальтъ, свинецъ и висмутъ. Кажется, что въ присутствіи фосфорной кислоты образуется какая-то фосфорная соль окиси марганца (Manganophosphat), при чемъ марганецъ этой соли не окисляется посредствомъ хлорноватой кислоты въ перекись марганца, а посему и не осѣдаетъ.

### с) Способъ съ хлорной известью.

(Методъ Pattinэон'а).

Способъ этотъ основанъ на осажденіи марганца въ видѣ перекиси марганца посредствомъ бѣлильной извести и углекислаго кальція въ присутствіи хлорнаго желѣза.

Послѣднее или хлористый цинкъ необходимы для того, чтобы воспрепятствовать марганцу осѣсть въ болѣе низкой степени окисленія, чѣмъ перекись марганца ( $MnO_2$ ).

5 гр. зеркальнаго чугуна или ферромарганца растворяютъ въ 50 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2, выпариваютъ сильно для разложенія углеродистыхъ веществъ, затѣмъ растворяютъ остатокъ въ хлористоводородной кислотѣ, выпариваютъ для удаленія азотной кислоты, но не до суха, прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты и разбавляютъ десятию кубич. сантим. воды.

Затѣмъ прибавляютъ размѣшанный въ водѣ углекислый кальцій до тѣхъ поръ, пока растворъ, вслѣдствіе централизованія свободной кислоты, не приметъ красноватый цвѣтъ. Углекислый кальцій готовятъ осажденіемъ изъ раствора хлористаго кальція посредствомъ углекислаго натрія при  $80^\circ C.$ , послѣ чего осадокъ промываютъ и высушиваютъ. Послѣ нейтрализованія углекислымъ кальціемъ прибавляютъ 5—6 капель хлористоводородной кислоты и 100 куб. с. раствора бѣлильной извести (хлорноватистокальціевая соль въ

химич. соед. съ хлористымъ кальціемъ) Последнюю получаютъ послѣ фильтрованія жидкости, полученной при обработкѣ 15 гр. порошкообразной бѣлильной извести однимъ литромъ воды.

Затѣмъ къ раствору прибавляютъ около 300 куб. с. кипящей воды, отчего температура смѣси подымается приблизительно до  $70^{\circ}$  С.; послѣ этого прибавляютъ углекислаго кальція при постоянномъ взбалтываніи до тѣхъ поръ, пока все желѣзо не осядетъ.

Если жидкость послѣ прибавленія углекислаго кальція для осажденія желѣза имѣетъ красное окрашиваніе (вслѣдствіе образованія небольшого количества марганцовокислаго соединенія), то прибавляютъ для раскисленія нѣсколько капель алкоголя. Затѣмъ фильтруютъ и промываютъ, пока промывная вода не дадутъ болѣе реакціи на соляную кислоту; фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ опускаютъ въ сосудъ, гдѣ происходило осажденіе, и прибавляютъ 100 куб. сант. основнаго раствора сѣрнокислой закиси желѣза.

Этотъ растворъ готовится слѣдующимъ образомъ: растворяютъ 10 гр. кристаллизованной сѣрнокислой закиси желѣза ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) въ 900 куб. с. воды и 100 куб. с. концентрированной сѣрной кислоты. 1 куб. сант. этого раствора содержитъ почти 0,002 гр. желѣза или соотвѣтствуетъ приблизительно 0,001 гр. марганца, если же марганцовокислый калий имѣетъ обыкновенную концентрацію, при которой 1 куб. с. = 0,007 гр. желѣза, то 1 куб. сант. такого раствора марганцовокислаго калия соотвѣтствуетъ почти 3,5 куб. с. раствора сѣрнокислой закиси желѣза.

Когда осадокъ растворится, то разбавляютъ жидкость до 1 литра и титруютъ обратно избытокъ сѣрнокислой закиси желѣза.

**Примѣнимость способа.** Способъ этотъ для ферромарганца и зеркальнаго чугуна одинаково хорошъ, какъ и способъ съ перекисью марганца (стр. 146), но отнимаетъ больше времени, чѣмъ послѣдній.

d) **Способъ съ марганцовокислымъ калиемъ.**

(Способъ Кесслера).

5 гр. измельченнаго желѣза растворяютъ въ 60 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 въ прикрытой фарфоровой чашкѣ, растворъ выпариваютъ на горѣлкѣ при постоянномъ раз-

мѣшиваніи, остатокъ прокаливаютъ въ этой же чашкѣ или же въ платиновомъ тиглѣ до полного сгорания всѣхъ органическихъ веществъ. Затѣмъ остатокъ обрабатываютъ 35 куб. сант. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,19. Разбавляютъ растворъ до 100 куб. сант., хорошо взбалтываютъ и прибавляютъ медленно изъ бюретки растворъ углекислаго натрія, пока образующійся осадокъ не перестанетъ растворяться.

Струя раствора должна быть направлена прямо въ жидкость, но не на стѣнки сосуда. Послѣ этого приливаютъ хлористоводородной кислоты до тѣхъ поръ, пока не получится совершенно прозрачная жидкость. Послѣднюю переливаютъ въ литрованную колбу, прибавляютъ на каждый граммъ желѣза по 15 куб. с. раствора ста граммовъ кристалловъ сѣрнокислаго натрія въ 1 литрѣ воды и добавляютъ водой до отмѣтки, послѣ чего фильтруютъ. Изъ фильтра берутъ пипеткой нѣкоторый объемъ жидкости, содержащій не болѣе 0,11 гр. марганца, при чемъ объемъ этотъ долженъ быть болѣе 100 куб. с., а иначе выпариваютъ до этого объема. Затѣмъ прибавляютъ 100 куб. с. бромной воды (насыщенный растворъ брома въ водѣ), 50 куб. с. раствора хлористаго цинка (200 гр. цинка въ литрѣ раствора, не содержащаго свободной соляной кислоты) и 200 куб. с. раствора уксуснокислаго натрія (500 гр. кристалловъ, растворенныхъ въ 1 литрѣ воды).

Эти 3 раствора должны быть раньше между собою смѣшаны, а затѣмъ уже прибавлены къ раствору марганца и то не сразу, а порціями въ 5 разъ и съ паузами въ 15 минутъ. Послѣ этого прибавляютъ еще 10 куб. с. раствора уксуснокислаго натрія и нагрѣваютъ жидкость до кипѣнія, поддерживаемое до тѣхъ поръ, пока совершенно исчезнетъ запахъ брома и растворъ сдѣлается безцвѣтнымъ.

Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ растворомъ уксуснокислаго натрія и бросаютъ сейчасъ же вмѣстѣ съ фильтромъ въ сосудъ, гдѣ происходило осажденіе. Тогда прибавляютъ къ осадку также порціями растворъ треххлористой сурьмы (15 гр. окиси сурьмы растворяется въ 300 куб. с. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,19 и разбавляется до объема литра водой), каждый разъ по 5 куб. сант., до тѣхъ поръ, пока послѣ взбалтыванія на

холоду остатокъ осадка покажется бурымъ (но не чернымъ); послѣ этого прибавляютъ 25 куб. с. хлористоводородной кислоты, сливаютъ прозрачную жидкость въ стаканъ и прибавляютъ туда растворъ марганцовокислаго калия (3,3 гр. въ литрѣ) до тѣхъ поръ, пока появится красноватое окрашивание, остающееся, по крайней мѣрѣ, въ теченіе 6 секундъ.

Затѣмъ берутъ одинаковое съ прежнимъ количество раствора треххлористой сурьмы и при одинаковыхъ условіяхъ титруютъ растворомъ марганцовокислаго калия. Разность обоихъ титрованій даетъ намъ количество марганцовокислаго калия, соотвѣтствующее количеству перекиси марганца, бывшему въ осадкѣ.

Въ отношеніи своего дѣйствія  $2\text{KMnO}_4$  отдаютъ столько же кислорода, какъ и  $5\text{MnO}_2$ .

Если титръ марганцовокислаго калия былъ установленъ по желѣзу (см. ниже въ отдѣлѣ о желѣзныхъ рудахъ), то 280 вѣсов. частей желѣза соотвѣтствуютъ 158,13 вѣс. част. марганцовокислаго калия или 217,5 вѣс. част. перекиси марганца = 137,5 вѣс. ч. металлическаго марганца <sup>1)</sup>.

Kessler устанавливаетъ титръ раствора марганцовокислаго калия при помощи раствора марганца съ опредѣленнымъ содержаніемъ послѣдняго. Для этого употребляютъ растворъ марганца, приготовленный раствореніемъ взвѣшеннаго количества пирофосфорнокислаго марганца въ соляной кислотѣ.

**Примѣнимость способа.** Способъ этотъ не точенъ, такъ какъ (по Lax'у) марганецъ осѣдаетъ не въ видѣ перекиси  $\text{MnO}_2$ , а въ видѣ  $9\text{MnO}_2, \text{MnO}$ , кромѣ того, реакція между треххлористой сурьмой и марганцовокислымъ калиемъ происходитъ не совсѣмъ такъ, какъ указываетъ формула:  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{SbCl}_3 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{SbCl}_5 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Помимо вышесказаннаго, способъ этотъ вслѣдствіе необходимости отдѣленія желѣза отъ марганца, слишкомъ продолжителенъ для примѣненія его въ желѣзозаводскихъ лабораторіяхъ.

<sup>1)</sup> Fresenius II, S. 443.

е) Способъ съ окисью ртути.

(Способъ Meineke).

Марганецъ осаждаютъ въ видѣ перекиси изъ сѣрнокислаго или азотнокислаго раствора при помощи окиси ртути и хлора и брома. При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Растворъ осаждаютъ окисью цинка, какъ указано на стр. 147, приводятъ къ извѣстному объему (250 до 400 куб. с.) и фильтруютъ. Къ фильтрату прибавляютъ размѣшанную съ водой окись ртути, нагреваютъ жидкость до кипѣнія, прибавляютъ бромной воды (ср. стр. 144) и прозрачную жидкость съ осадка перекиси марганца сливаютъ черезъ фильтръ. Если получилось розовое окрашиваніе, то его уничтожаютъ нѣсколькими каплями алкоголя. Къ осадку прибавляютъ горячей воды, подкисляютъ разбавленной азотной кислотой и фильтруютъ. Промытый осадокъ растворяютъ въ сѣрнокисломъ растворѣ щавелевой кислоты, а избытокъ послѣдней титруютъ обратно марганцовокислымъ калиемъ.

**Примѣнимость способа.** Въ отношеніи точности и продолжительности этотъ способъ не представляетъ никакихъ преимуществъ передъ способомъ Volhard'a (см. стр. 146.) —

ф) Колориметрическій способъ.

(по Goetz'y, Richard'y, Osmond'y).

Колориметрическій способъ, какъ и для углерода, требуетъ одну или нѣсколько пробъ основнаго желѣза, въ которыхъ содержаніе марганца опредѣлено самымъ точнымъ образомъ (стр. 139 въ видѣ сѣрнистаго марганца).

Здѣсь, какъ и въ прежнихъ случаяхъ стр. 118), примѣняютъ при испытуемыхъ пробахъ какую нибудь одну основную пробу съ опредѣленнымъ и подходящимъ по количеству содержащемъ марганца. Берутъ по 0,2 гр. каждой, пробы высыпаютъ въ пробирки, прибавляютъ по 15 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 и нагреваютъ до 100°. Пробирки, прикрываемыя маленькими воронками, вставляются въ продыравленный листъ, прикрывающій водяную баню.

Затѣмъ содержимое каждой пробирки вливаютъ въ трубку (или какой-нибудь сосудъ) съ дѣлениями, промываютъ



и дополняютъ до 100 куб. с. Послѣ этого взбалтываютъ, берутъ пипеткой 10 куб. е. раствора, вливаютъ въ пробирку и нагреваютъ до  $115^{\circ}$  С. Для этого въ баню, вмѣсто воды, наливаютъ растворъ хлористаго кальція. Какъ только пробные растворы начнутъ кипѣть, прибавляютъ по 0,5 гр. перекиси свинца ( $PbO_2$ ) и кипятятъ ровно 5 минутъ. Вмѣсто взвѣшивания, можно перекись свинца отмѣрять платиновой ложечкой. Послѣ этого сосудъ охлаждають въ холодной водѣ и даютъ осѣсть свинцовой соли. Жидкость, находящаяся надъ осадкомъ и содержащая весь марганецъ въ видѣ марганцовой кислоты, совершенно прозрачна, а посему фильтровать не требуется. Для полного осажденія требуется не болѣе получаса. Затѣмъ жидкость сливается въ пробирку или сосудъ для сравненія и разбавляется до полученія окрашиванія, совпадающаго съ основной пробой.

Сравненіе дѣлается по одному изъ тѣхъ способовъ, которые указаны для углерода (стр. 118—124).

Если взято было 0,2 гр. желѣза и растворъ былъ разбавленъ до 100 куб. с., изъ полученнаго раствора отдѣлено 10 куб. с., то въ послѣднихъ заключается 0,02 гр. пробы. Допустимъ, что мы имѣли 2 основныхъ пробы съ  $1,2\%$  и  $0,6\%$  марганца, которыя разбавили до 24 куб. с., тогда 1 куб. с. =  $0,05\%$  и  $0,025\%$  марганца. Количество кубич. сантим. пробнаго раствора одинаковаго окрашиванія, умноженное на 0,05 или 0,025, дастъ намъ содержаніе марганца. Если пробный растворъ уже съ самаго начала свѣтлѣе основнаго раствора, то разбавляютъ послѣдній.

Растворы пробъ должны быть и здѣсь защищены отъ прямого солнечнаго свѣта.

**Видоизмѣненія способа.** Osmond растворяетъ желѣзо въ соляной кислотѣ, выпариваетъ растворъ до-суха, затѣмъ растворяетъ остатокъ въ 3—4 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 и прибавляетъ 300 куб. с. метофосфорнокислаго натрія. Жидкость взбалтывается съ 2—3 гр. перекиси свинца, разбавляется водой и фильтруется. Послѣ этого желтоватой жидкости даютъ стоять до тѣхъ поръ, пока она станетъ красновато-синей и тогда производятъ сравненіе.

**Примѣнимость способа.** Этотъ колориметрическій методъ, какъ и всѣ предложенныя до сихъ поръ измѣненія его, даютъ только приблизительные результаты и то только

въ сортахъ желѣза, бѣдныхъ марганцемъ. Ихъ никогда не слѣдуетъ употреблять при содержаній марганца болѣе 1,5% и то только для убѣжденія въ томъ, что количество марганца соотвѣтствуетъ требуемому наименьшему содержанию его въ желѣзѣ.

**г) Способъ съ хлоромъ.**

(Методъ Friedmann'a <sup>1)</sup>).

Весь воздухъ вытѣсняютъ угольной кислотой и, удаливъ всю влагу, пропускаютъ надъ желѣзомъ, находящимся въ лодочкѣ (стр. 42), струю хлора. Нагрѣваніе пробы должно быть умеренное, чтобы образующійся хлористый марганецъ не сплавлялся и не обволакивалъ желѣза. По окончаніи процесса хлоръ вытѣсняютъ углекислотой. Все это требуетъ около 2 часовъ.

Остатокъ содержитъ весь марганецъ, графитъ, мѣдь, кобальтъ, никкель и шлаки (ср. стр. 40). Его выщелачиваютъ водой и фильтруютъ.

Если въ остаткѣ не имѣется мѣди, кобальта и никкеля, то можно изъ фильтрата осадить марганецъ непосредственно углекислымъ аммоніемъ и взвѣсить его въ видѣ закиси-окиси марганца, въ противномъ же случѣ прибавляютъ уксуснокислаго натрія, осаждаютъ растворъ сѣрнистымъ аммоніемъ, пересыщаютъ уксусной кислотой и кипятятъ, отчего выдѣляются мѣдь, кобальтъ и никкель. Жидкость отфильтровываютъ, въ фильтратѣ осаждаютъ марганецъ амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ и взвѣшиваютъ въ видѣ сѣрнистаго марганца (ср. стр. 142).

**Примѣчаніе.** Марганецъ, находящійся въ заключенныхъ въ желѣзѣ шлакахъ, этимъ способомъ не открывается.

**h) Способъ съ эфиромъ.**

(Методъ Rothe).

Способъ, предложенный Rothe, первымъ химикомъ королевской химико-технической станціи въ Берлинѣ — для количественнаго отдѣленія желѣза отъ другихъ металловъ, особенно пригоденъ для изслѣдовація веществъ съ большимъ содержаніемъ желѣза, значить, для всѣхъ сортовъ желѣза,

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1888, S. 316.

железныхъ рудъ и веществъ богатыхъ железомъ, но бѣдныхъ другими металлами. Способъ этотъ основанъ на томъ обстоятельстве (наблюдённомъ Rothe), что эфиръ извлекаетъ изъ воднаго солянокислаго раствора все хлорное железо, между тѣмъ, какъ многіе другіе хлористые металлы при одинаковыхъ условіяхъ эфиромъ не извлекаются.

Это свойство хлорнаго железа объясняется тѣмъ, что эфиръ образуетъ съ хлорнымъ железомъ и съ хлористоводородной кислотой соединеніе, весьма легко растворимое въ эфирѣ. Соединеніе это представляетъ собою легкоподвижную жидкость оливково-зеленаго цвѣта, не затвердѣвающую при  $-35^{\circ}$  С; о составѣ этого соединенія извѣстно пока, что оно содержитъ на 1 молекулу  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  двѣ молекулы  $\text{HCl}$ ; водою оно разлагается на свои три составныя части, болѣе или менѣе растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ, а также въ растворѣ эфира въ этой кислотѣ, при чемъ степень растворимости его зависитъ отъ большаго или меньшаго содержанія хлористоводородной кислоты и эфира; однако, избытокъ эфира извлекаетъ опять это соединеніе изъ указанныхъ растворовъ.

Установлено, что соляная кислота уд. в. 1,1 до 1,105 при  $19^{\circ}$  С. (21 до 22 процентная), насыщенная абсолютнымъ эфиромъ, обладаетъ наименьшей растворяющей способностью и что болѣе крѣпкая кислота, насыщенная эфиромъ, легче растворяетъ это соединеніе хлорнаго железа и труднѣе отдаетъ его избытку эфира, чѣмъ болѣе разбавленная хлористоводородная кислота, содержащая эфиръ.

Это свойство соединенія хлорнаго железа указываетъ уже на то, что, применяя этотъ методъ для отдѣленія железа отъ другихъ металловъ, необходимо соблюсти слѣдующія три условія:

- 1) Железо должно быть въ видѣ хлорнаго железа.
- 2) Растворъ, содержащій железо, долженъ быть при высокомъ содержаніи железа извлекаемъ безводнымъ эфиромъ, по крайней мѣрѣ, два раза.
- 3) Водная соляная кислота выщелаченнаго эфирнаго раствора должна содержать хлористаго водорода приблизительно отъ 21 до 22 процентовъ.

По этому способу железо отдѣляется легко и вполне отъ марганца, никкеля, алюминія, хрома, ванадія, мѣди и

кобальта. Многіе же другіе элементы имѣютъ въ этомъ отношеніи свойство одинаковое или подобное желѣзу.

Способъ этотъ допускаетъ примѣненіе всевозможныхъ методовъ опредѣленія элементовъ, отдѣленныхъ отъ желѣза.

Для выполненія втораго условія употребляется аппаратъ, изображенный на фиг. 44 въ перспективѣ и на фигурѣ 45 въ разрѣзѣ; онъ даетъ возможность извлекать растворъ эфиромъ внѣ доступа воздуха сколько угодно разъ и все новыми количествами эфира.

Самое существенное въ аппаратѣ это параллельно установленные сосуды для растворенія, кранъ, соединяющій оба эти сосуда и верхнія трубки діаметр. въ 4—5 мм., имѣющія краны для закрыванія сосудовъ.

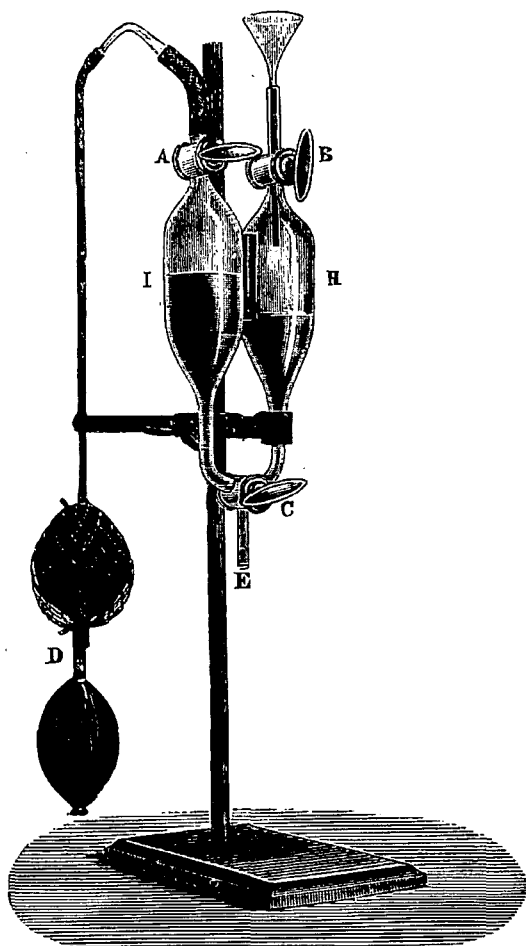
При употребленіи аппарата открываютъ сначала оба крана А и В, а кранъ С устанавливаютъ такъ, чтобы темная стеклянная капля (?), находящаяся на ручкѣ крана, совпала бы съ капиллярной трубкой одного изъ сосудовъ, напр. I, который долженъ вмѣщать растворъ, содержащій желѣзо. При этомъ положеніи крана всѣ три выпускныя отверстія его закрыты (фиг. 45). Затѣмъ вливаютъ при помощи воронки, конецъ которой проходитъ черезъ кранъ А почти до середины сосуда, концентрированный растворъ, содержащій желѣзо. Кранъ А оставляютъ пока открытымъ.

Другой экстракціонный сосудъ II наполняется подобнымъ образомъ, какъ и I, эфиромъ. Удаливъ воронку изъ сосуда II, прикрѣпляютъ къ нему трубку съ резиновымъ шаромъ (D) и нагнетаютъ воздухъ въ сосудъ II; послѣ этого поворачиваютъ кранъ С на столько, чтобы эфиръ прошелъ въ сосудъ I. При протеканіи эфира черезъ растворъ хлорнаго желѣза происходитъ большее или меньшее нагрѣваніе жидкости въ зависимости отъ большаго или меньшаго содержанія хлорнаго желѣза, такъ какъ при этомъ большая часть хлорнаго желѣза соединяется съ соответствующимъ количествомъ эфира и хлористоводородной кислоты въ вышеуказанное соединеніе. Весьма цѣлесообразно охладить обѣ жидкости еще до смѣшенія ихъ и при большомъ содержаніи хлорнаго желѣза впускать эфиръ возможно медленно, въ противномъ случаѣ, вѣроятно, отъ сильнаго нагрѣванія, нѣ-

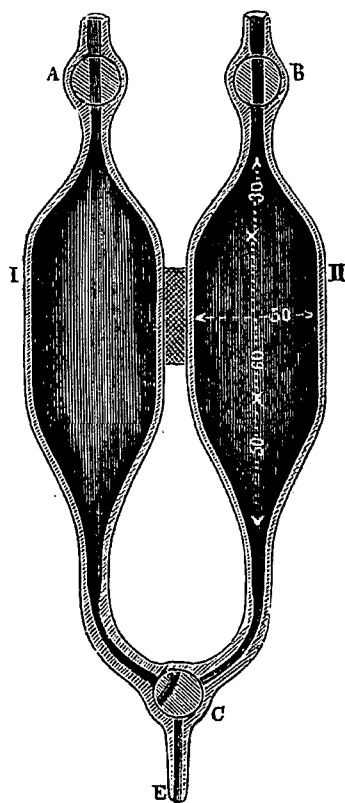
которая, хотя и очень малая, часть хлорнаго желѣза раскисляется въ хлористое желѣзо.

Когда эфиръ почти весь вытечетъ изъ сосуда II, то поворачиваютъ кранъ C такъ, чтобы онъ принялъ свое преж-

Фиг. 44.



Фиг. 45



Сосудъ для раствора.

Аппаратъ Rothe для выщелачиванія эфиромъ.

нее положеніе, закрывающее всѣ три выхода; затѣмъ закрываютъ оба крана A и B и объ жидкости нѣсколько секундъ сильно взбалтываютъ. По установкѣ аппарата обратно въ штативъ, довольно скоро отдѣляется эфирное соединеніе

хлорнаго желѣза отъ болѣе тяжелаго соляно-кислаго раствора. Черезъ 2—3 минуты открываютъ краны *A* и *B*, а кранъ *C* поворачиваютъ на столько, чтобы установилось сообщеніе между обоими сосудами; тогда болѣе тяжелый соляно-кислый растворъ протекаетъ въ сосудъ II. Ускореніе достигается нагнетаніемъ воздуха въ сосудъ I.

Когда соляно-кислый растворъ изъ сосуда I вытечетъ на столько, что его останется немного только въ капиллярной трубкѣ, то поворачиваютъ кранъ *A* такъ, чтобы онъ закрылъ сосудъ I, закрываютъ краны *A* и *B* и аппаратъ опять сильно встряхиваютъ. Отъ этого вторичнаго встряхиванія смывается оставшійся на стѣнкахъ сосуда I солянокислый растворъ, который наполняетъ капиллярную трубку и нижнюю узкую часть сосуда. Когда эфирный растворъ хлорнаго желѣза станетъ вполне прозрачнымъ, что обыкновенно бываетъ уже минутъ черезъ пять и когда солянокислый растворъ больше не накапливается, то открываютъ краны *A* и *B*, поворачиваютъ кранъ *C* такъ, чтобы соединить оба сосуда I и II и выпускаютъ весь оставшійся солянокислый растворъ.

Полезно пропустить малое количество эфирнаго раствора хлорнаго желѣза въ капиллярную трубку сосуда II, гдѣ гораздо удобнѣе наблюдать границу между слоями солянокислаго раствора и эфирнаго раствора хлорнаго желѣза, чѣмъ въ отверстіи крана и, кромѣ того, это малое количество перешедшаго эфирнаго раствора хлорнаго желѣза (на 10 мм. длины капиллярной трубки приходится только 0,03 куб. с.) будетъ извлечено вторичнымъ взбалтываніемъ.

Послѣ всего описаннаго подставляютъ подъ трубку *E* какойнибудь сосудъ, лучше колбу для дистиллированія и поворачиваютъ кранъ *C* такъ, чтобы эфирный растворъ сосуда вытекъ въ подставленный сосудъ. Тогда поворачиваютъ кранъ *C* въ прежнее положеніе и промываютъ сосудъ эфиромъ. Жидкость, собравшуюся въ узкой части сосуда опять изслѣдуютъ на присутствіе солянокислаго раствора, и если таковой окажется, то переводятъ его въ сосудъ II, для чего требуется произвести нѣкоторое давленіе въ сосудѣ I.

Промывную жидкость, содержащую эфиръ, выливаютъ черезъ трубку *E* въ подставленный сосудъ (для чего, конечно, кранъ *C* опять поворачивается соответствующимъ образомъ), а сосудъ I снова промываютъ эфиромъ.

Этимъ заканчивается первое выщелачиваніе эфиромъ, послѣ чего производятъ совершенно тѣмъ же способомъ и второе выщелачиваніе.

Вышеописанныя работы съ аппаратомъ кажутся вначалѣ довольно затруднительными и требующими много времени, но послѣ второго или третьяго опыта они оказываются на столько простыми, что удаленіе желѣза (при анализахъ сортовъ желѣза, употребляемыхъ въ технику), посредствомъ двойнаго выщелачиванія эфиромъ производится не дольше, какъ въ  $1\frac{1}{2}$  часа. При одновременной работѣ еъ нѣсколькими аппаратами, отдѣленіе желѣза производится еще въ болѣе короткій промежутокъ времени.

На практикѣ работу ведутъ слѣдующимъ образомъ:

5 гр. пробы растворяютъ въ 40 куб. с. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,124 (при  $19^{\circ}\text{C}$ ). Раствореніе производится въ фарфоровой или, что еще лучше, въ платиновой чашкѣ, прикрытой часовымъ стеклышкомъ при слабомъ нагрѣваніи на водяной банѣ. Растворъ для отдѣленія кремнезема выпариваютъ, а остатокъ нагрѣваютъ достаточно продолжительное время на воздушной банѣ при  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$ . По охлажденіи прибавляютъ 20 куб. с. концентрированной хлористоводородной кислоты, не долго кипятятъ и, прибавивъ двойное или тройное количество горячей воды, фильтруютъ.

Если изслѣдуемая проба не содержитъ графитовиднаго углерода, то можно, отказавшись отъ опредѣленія кремнія, удалить кремнеземъ довольно просто и скоро, прибавивъ къ хлористоводородному раствору передъ его выпариваніемъ нѣсколько капель концентрированной плавиковой кислоты (въ большинствѣ случаевъ достаточно уже 5 капель), которая черезъ нѣсколько минутъ растворяетъ весь кремнеземъ. Употребленіе фарфоровыхъ чашекъ для растворенія пробъ ничуть не мѣшаетъ примѣненію малаго количества плавиковой кислоты, такъ какъ небольшія количества этой кислоты очень мало разѣдаютъ чашки. Достаточно промывъ оставшійся на фильтрѣ кремнеземъ горячей водой, выпариваютъ фильтратъ на водяной банѣ до начала выдѣленія густыхъ паровъ соляной кислоты, затѣмъ прибавляютъ 10 куб. с. крѣпкой соляной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и окисляютъ азотной кислотой уд. в. 1,4. Для окисленія достаточно 2 до 2,5 куб. с. этой кислоты. Ее слѣдуетъ приливать по

каплямъ, въ противномъ случаѣ жидкость подъ конецъ окисленія сильно пѣнится. Конецъ окисленія узнается по моментальному измѣненію окрашиванія изъ темнобураго въ желто-красное. Растворъ во время прибавленія азотной кислоты долженъ быть прикрытъ. Жидкость, содержащую теперь хлорное желѣзо, выпариваютъ на водяной банѣ до густоты сиропа.

Приготовленный такимъ образомъ растворъ, который занимаетъ объемъ приблизительно въ 10 куб. с. и вѣситъ около 20 гр., вливаютъ въ экстракціонный аппаратъ и дополняютъ хлористоводородной кислотой уд. в. 1,124 до 55—60 куб. с.

Растворъ этотъ содержитъ теперь столько хлористоводородной кислоты, что послѣ извлеченія хлорнаго желѣза эфиромъ въ остающейся смѣси хлористоводородной кислоты съ эфиромъ заключается соляная кислота уд. в. 1,1 до 1,104 (при 19°C).

Удаленіе хлорнаго желѣза производится вышеуказаннымъ способомъ. Для обыкновенныхъ пробъ стали и желѣза достаточно двойнаго выщелачиванія со 100 куб. с. эфира. Быстрое и полное отдѣленіе обоихъ слоевъ жидкости возможно только тогда, если жидкость совершенно прозрачна и свободна отъ плавающихъ примѣсей, какъ то: кремнезема, углерода, нитей фильтра и пр., а посему слѣдуетъ обратить особое вниманіе на то, чтобъ кремнеземъ былъ удаленъ вполне, и чтобъ приготовленный растворъ былъ совершенно прозраченъ.

Если въ испытуемой пробѣ заключается сравнительно много мѣди и кобальта, то необходимо какъ первую, такъ и вторую эфирную вытяжку взболтать съ 10 куб. с. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,1 до 1,104 (при 19°C), и прибавить эту кислоту къ раствору, находящемуся во второмъ экстракціонномъ сосудѣ аппарата, ибо малая часть двухлористой мѣди и хлористаго кобальта поглощаются эфирнымъ растворомъ хлорнаго желѣза, откуда они могутъ быть обратно извлечены вышеупомянутымъ взбалтываніемъ съ хлористоводородной кислотой.

Солянокислый растворъ, свободный отъ хлорнаго желѣза, переливаютъ въ фарфоровую чашку, всполаскиваютъ аппаратъ раза два хлористоводородной кислотой уд. в. 1,124



(при 19°С) и нагревают на водяной бане сначала слабо— для удаления эфира, а потом воду в бане доводят до кипения и содержимое в чашке выпаривают до суха. Отделение хлористых соединений, несодержащих, железа производится по тем аналитическим методам, которые будут указаны ниже.

Удаление и обратное получение эфира из раствора хлорного железа происходит проще всего посредством дистиллирования раствора на водяной бане, прибавив к нему предварительно от 25 до 30 куб. с. воды. В оставшемся довольно чистом растворе хлорного железа очень легко определить содержание железа. Полученный эфир перегоняют еще раз над жженой известью (для отнятия влаги) и тогда он может быть употреблен для дальнейших вытяжек.

Если в испытуемой пробе содержится много марганца, никкеля, алюминия или хрома, как напр., в ферромарганце, феррониккеле, ферроалюминии и феррохроме, то отделение железа целесообразнее произвести следующим образом:

Приготовляют вышеуказанным образом раствор 1—2 граммов сплава, переливают его в экстракционный сосуд и всполаскивают возможно малым количеством воды (не более 10—12 куб. с.). Затем прибавляют 100 куб. с. эфира, закрывают краны и сильно встряхивают; но после этого все еще значительная часть хлорного железа находится в водном растворе; тогда открывают кран С и впускают из другого сосуда при постоянном встряхивании хлористоводородную кислоту уд. в. 1,185 (при 19°С) до тех пор, пока окрашивание водного раствора не перестанет изменяться. Это узнается тем легче, чем меньше объем водного раствора и чем светлее оставшаяся выщелаченная жидкость. В растворах ферроалюминия и ферромарганца можно считать хлорное железо достаточно удаленным уже тогда, когда окрашивание раствора изменится из красножелтого в светло-лимонножелтое. Конечно, это удаление настолько полное, насколько вообще можно ожидать при однократной вытяжке эфиром. Приблизительно верное количество хлористоводородной кислоты, требуемое для ра-

створовъ феррониккеля и феррохрома, нетрудно опредѣлить только послѣ нѣкотораго навыка. И здѣсь слѣдуетъ избѣгать по возможности избытка крѣпкой хлористоводородной кислоты. Послѣ того, какъ будетъ удалена черезъ кранъ С хлористоводородная кислота, не вошедшая въ употребленіе и оба слоя достаточно отдѣлятся другъ отъ друга, переливаютъ солянокислый растворъ во второй сосудъ аппарата. Соединеніе хлорнаго желѣза съ эфиромъ взбалтываютъ, какъ при полномъ удаленіи мѣди и кобальта, съ 10 куб. с. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,1 до 1,104 (при 19°C). Это взбалтываніе имѣетъ цѣлью удалить оставшійся на стѣнкахъ сосуда концентрированный растворъ солей, который и прибавляютъ къ общему количеству, находящемуся во второмъ сосудѣ. Однаковымъ образомъ промываютъ сосудъ 10 куб. с. хлористоводородной кислоты послѣ втораго взбалтыванія раствора съ эфиромъ. Слѣды желѣза, оставшіеся послѣ втораго взбалтыванія, настолько малы (если только методъ былъ правильно выполненъ), что ихъ оставляютъ безъ вниманія. Если же все-таки требуется опредѣлить и эти слѣды, то это легко сдѣлать, сгустивши растворъ.

Одинаковымъ образомъ можно отдѣлить желѣзо и во всѣхъ другихъ соединеніяхъ желѣза, содержаніе котораго совершенно неизвѣстно, какъ напр., въ желѣзныхъ рудахъ. Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть, что (по даннымъ Rothe) элементы, отдѣленные по этому методу отъ желѣза, давали всегда при параллельныхъ опредѣленіяхъ вполне сходные результаты, которые не были никогда ниже тѣхъ, которые получались по другимъ, болѣе сложнымъ способамъ отдѣленія.

#### і) Способъ опредѣленія по разности.

Для предварительнаго опредѣленія содержанія марганца, по которому можно было-бы выбрать тотъ или иной способъ, вычисляютъ содержащіе марганца по разности. Этотъ способъ однако годенъ только для зеркальнаго чугуна и ферромарганца.

0,5 до 1 гр. желѣза растворяются въ разбавленной сѣрной кислотѣ безъ доступа воздуха, затѣмъ опредѣляютъ содержаніе желѣза растворомъ марганцево-кислаго калия

(см. въ отдѣлѣ желѣзныхъ руды) и прибавляютъ сюда для углерода и другихъ веществъ <sup>1)</sup>:

при 20 <sup>0</sup> /о желѣза. . . . .	7,5 <sup>0</sup> /о
„ 45 <sup>0</sup> /о „ . . . . .	6,5 <sup>0</sup> /о
„ 65 <sup>0</sup> /о „ . . . . .	6,0 <sup>0</sup> /о
болѣе 65 <sup>0</sup> /о „ . . . . .	5,5 <sup>0</sup> /о

Остальное считаютъ марганцемъ.

### Сравнительныя достоинства споеобовъ опредѣленія марганца.

Изъ всѣхъ вышеприведенныхъ споеобовъ слѣдуетъ отдать предпочтеніе способу опредѣленія въ видѣ сѣрнистаго марганца (стр. 139), когда требуется точно опредѣлить содержаніе марганца, хотя способъ этотъ требуетъ много времени. Для быстрого опредѣленія пробъ могутъ быть употреблены способы съ перекисью марганца (стр. 146) и съ бертолетовой солью (стр. 150), дающіе одинаково точные результаты и требующіе почти одинаковое время, хотя все-таки слѣдуетъ отдать предпочтеніе первому способу. Объ ихъ недостаткахъ говорится при описаніяхъ этихъ споеобовъ. Методъ Volhard'a находитъ въ желѣзнозаводскихъ лабораторіяхъ наибольшее примѣненіе. Въ послѣднее же время способъ Rothe (стр. 158), благодаря легкости и скорости отдѣленія желѣза, взялъ верхъ надъ всѣми остальными.

### Сравненіе объемныхъ и колориметрическихъ споеобовъ.

Для перевода марганца въ марганцевую кислоту съ цѣлью опредѣлить его колориметрически—требуется опытный глазъ. Переводъ марганца въ марганцевую кислоту зависитъ отъ разныхъ побочныхъ обстоятельствъ настолько, что для достиженія одинаково хорошихъ результатовъ, требуется всегда придерживаться одинаковыхъ условій.

Колориметрическіе методы (стр. 156) въ сущности менѣе точны, чѣмъ объемные, однакожъ при маломъ содержаніи марганца въ пробѣ, они для практики достаточно удовлетворительны, и требуютъ наименьшаго количества времени. Для

<sup>1)</sup> Post, Analyse I. S. 465.

пробъ съ содержаніемъ марганца выше 1,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ихъ примѣнять не слѣдуетъ.

Можно было бы также марганецъ перевести въ окись марганца ( $Mn_2O_3$ ) послѣдній растворить въ щавелевокисломъ натрія и соляной кислотѣ и опредѣлить содержаніе марганца по количеству выдѣлившейся углекислоты, или-же раскислить окись марганца растворомъ соли Мора, а избытокъ послѣдней титровать обратно марганцевокислымъ калиемъ, но какъ одна, такъ и другая реакціи не настолько надежны, чтобъ основать на нихъ какой-нибудь точный методъ.

Переводъ марганца въ перекись марганца производится всегда въ нейтральномъ или слабо кисломъ растворѣ при помощи марганцевокислаго калия ( $3 MnO + Mn_2O_7 = 5 MnO_2$ ). Реакція эта бываетъ полной только тогда, когда она происходитъ въ присутствіи солей сильныхъ основныхъ окисей (цинка, кальція, барія). На этомъ основанъ способъ опредѣленія въ видѣ перекиси марганца Volhard'a (стр. 146). Можно еще по Kessler'у стр. 153) марганецъ, находящійся въ растворѣ въ видѣ хлористаго марганца (т. е. въ закисномъ соединеніи), перевести при помощи уксуснокислаго натрія, бромной воды и хлористаго цинка въ перекись марганца, послѣдній растворить въ хлористой сурьмѣ и соляной кислотѣ, а избытокъ растворителя титровать обратно марганцево-кислымъ калиемъ, или же (по Pattinson'у стр. 152) къ раствору хлористаго марганца прибавить хлорной извести, растворить перекись марганца въ сѣрнокислой закиси желѣза и въ сѣрной кислотѣ, а избытокъ сѣрнокислой закиси желѣза титровать обратно, наконецъ можно также перекись марганца растворить въ щавелевой кислотѣ или въ кисломъ растворѣ сѣрнокислой закиси желѣза, а избытокъ растворителей титровать обратно марганцево-кислымъ калиемъ (по Hampe стр. 150).

Въ виду того, что какъ по методу Kessler'a (стр. 153), такъ и по методу Pattinson'a (стр. 152) переводъ марганца въ перекись марганца происходитъ не вполне, да къ тому же еще оба метода требуютъ много времени, они могутъ быть менѣе рекомендованы, чѣмъ способъ Hampe (стр. 150).

#### IV. Опредѣленіе сѣры.

---

Сѣра находится во всѣхъ сортахъ желѣза, хотя часто и въ очень малыхъ количествахъ. Въ виду этого качественная проба на сѣру является совершенно излишней.

Изъ споеобовъ количественнаго опредѣленія сѣры одинаково не годятся какъ тѣ, которые основаны на раствореніи желѣза въ царской водкѣ или въ бромѣ, такъ и тѣ, которые основаны на образовании хлорнаго желѣза при помощи струи хлора, окисленіи сѣры и осажденіи сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ, такъ какъ при осажденіи сѣрной кислоты изъ растворовъ, содержащихъ хлорное или бромное желѣзо, сѣрнокислый барій осѣдаетъ не весь, а осѣвшій содержитъ желѣзо.

Поэтому слѣдуетъ примѣнить или такой методъ, по которому желѣзо перешло бы въ растворъ, а сѣра осталась въ нерастворенномъ видѣ, которую затѣмъ, уже можно окислить въ сѣрную кислоту, или же слѣдуетъ сѣру перевести въ сѣроводородъ.

Если хотятъ употребить раствореніе (не смотря на всѣ недостатки этого метода), то примѣняется:

##### **А. Способъ опредѣленія сѣры при помощи растворенія (по Platz'y) <sup>1)</sup>.**

Способъ этотъ выполняется наилучше слѣдующимъ образомъ: 5 гр. чугуна растворяютъ въ азотной кислотѣ уд. в. 1,185 и выпариваютъ съ соляной кислотой до суха; остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ и выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока не замѣтно будетъ выдѣленія паровъ

---

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“ 1887, № 4, S. 256.

соляной кислоты. Объемъ полученнаго раствора стараются получить 10—12 куб. с. Растворъ разбавляютъ водой, фильтруютъ, прибавляютъ къ холодному фильтрату растворъ хлористаго барія и оставляютъ жидкость стоять 12 часовъ при обыкновенной температурѣ. Затѣмъ жидкость снова фильтруютъ, промываютъ холодной водой и помѣщаютъ влажный еще фильтръ съ осадкомъ въ фарфоровой тигель, гдѣ его сушатъ, обугливаютъ и сжигаютъ. Послѣ этого высыпаютъ содержимое тигля въ стаканъ, обливаютъ соляной кислотой и нагреваютъ. Когда окись желѣза, примѣшанная къ сѣрнокислому барію, растворится, то растворъ выпариваютъ для удаленія избытка соляной кислоты, разбавляютъ водой, приливаютъ еще нѣсколько капель раствора хлористаго барія и нагреваютъ до кипѣнія. Сѣрнокислый барій, который долженъ получиться совершенно бѣлымъ, фильтруется теперь, послѣ кипяченія, очень хорошо. Для ускоренія осажденія сѣрнокислаго барія прибавляютъ (по Ziegler'у) растворъ азотнокислаго серебра; образующееся хлористое серебро ускоряетъ осажденіе. Хлористое серебро извлекаютъ затѣмъ амміакомъ. Ускореніе осажденія черезъ прибавленіе раствора сѣрнокислаго натрія легко даетъ крупныя ошибки.

Вѣсъ сѣрнокислаго барія, умноженный на 0,1373, даетъ количество сѣры въ навѣскѣ.

**Примѣнимость способа.** Если желаютъ получить хотя приблизительно точные результаты, то способъ этотъ, въ особенности при маломъ содержаніи сѣры, требуетъ много времени.

## **В. Выдѣленіе сѣры въ видѣ сѣрнистой мѣди.**

(Способъ Gintl'я и Meineke)<sup>1)</sup>

Отъ 5 до 10 гр. не очень мелко измельченнаго желѣза обрабатываютъ растворомъ хлорнаго желѣза умѣренной концентрации и почти свободнымъ отъ избытка соляной кислоты. Количество обрабатывающаго раствора должно быть въ 20 разъ больше количества взятаго желѣза. Дѣйствіе раствора на желѣзо поддерживается въ теченіе 8—10 часовъ при нагреваніи до 25—30° С.

<sup>1)</sup> Фрезеніусъ II, S. 430 (нѣмецкое изданіе).

Когда бѣльшая часть желѣза растворилась, то разбавляютъ жидкость водой и фильтруютъ. Остатокъ помимо малаго количества желѣза содержитъ еще: углеродъ, сѣру, фосфоръ и кремній, при чемъ сѣру и фосфоръ въ первоначальномъ количествѣ. Остатокъ промываютъ возможно скорѣе, сушатъ его и помѣщаютъ въ фарфоровый тигель, на днѣ котораго находится смѣсь изъ трехъ частей азотнокислаго калия и одной части ѣдкаго кали или углекислаго калия (Richter); остатокъ прикрываютъ такимъ же количествомъ смѣси и тигель постепенно накаливаютъ до полного сплавненія содержимаго въ немъ; затѣмъ даютъ охладиться, сплавъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ.

Если въ пробѣ желѣза находилась еще мѣдь, то часть сѣры не поддается опредѣленію.

Въ этомъ случаѣ, вмѣсто раствора хлорнаго желѣза, употребляютъ кислый растворъ двухлористой мѣди (по Менке). Выдѣленная мѣдь по прибавленіи хлористаго натрія растворяется въ двухлористой мѣди. Послѣ фильтрованія осадокъ промываютъ сначала горячимъ растворомъ хлористаго натрія, а затѣмъ водой. Остатокъ обрабатываютъ, какъ указано выше.

Еще лучше для обработки желѣза содержащаго мѣдь употреблять растворъ двойныхъ солей двухлористой мѣди и хлористаго аммонія или двухлористой мѣди и хлористаго натрія, фильтровать растворъ черезъ азбестовый фильтръ, промыть остатокъ сильно разбавленнымъ растворомъ соли мѣди, обработать его на фильтрѣ растворомъ бертолетовой соли вмѣстѣ съ соляной кислотой или же разбавленной царской водкой и сѣрную кислоту осадить хлористымъ баріемъ.

**Примѣнимость способа.** Эти методы (какъ для желѣза, содержащаго мѣдь) только тогда даютъ точные результаты, если желѣзо не содержитъ много марганца.

### **С. Способы съ сѣроводородомъ.**

Эти способы основаны на превращеніи сѣры въ сѣроводородъ, поглощеніи и окисленіи его или же дѣйствиіи сѣроводорода на металлы или соли металловъ.

Во всѣхъ этихъ способахъ требуется всю сѣру превратить въ сѣроводородъ. Но такъ какъ при раствореніи желѣза въ разбавленной сѣрной кислотѣ — превращеніе сѣры въ сѣроводородъ бываетъ не полное, то методы, основанные на этомъ, неточны (какъ показалъ Dr. G. Möller)<sup>1)</sup>. Поэтому такіе способы могутъ быть употребляемы только какъ предварительные или же тогда, если требуется доказать, что содержаніе сѣры въ пробѣ не превышаетъ предписанной нормы.

## 1. Способы опредѣленія посредствомъ окрашиванія.

### а) Способъ съ серебряной пластинкой. (Методъ Eggertz'a).

0,1 гр. хорошо измельченнаго желѣза всыпаютъ въ стеклянный цилиндръ, высота котораго 150 мм., а діаметръ 30 мм. (см. фиг. 46), куда предварительно налито 1,5 куб. сант. разбавленной сѣрной кислоты, приготовленной изъ смѣшенія 27 куб. сант. англійской сѣрной кислоты и 100 куб. сант. воды. Послѣ этого тотчасъ же опускаютъ въ цилиндръ серебряную пластинку въ 30 мм. длины, 18 мм. ширины и 9 мм. толщины. Пластинка прикрѣплена къ платиновой проволокъ; послѣдняя прижимается пробкой къ горлышку цилиндра (какъ указано на фиг. 46) или же ее подвѣшиваютъ къ платиновому крючку, припаянному къ нижней части стеклянной пробки. Пластинка должна находиться въ серединѣ цилиндра и никоимъ образомъ не касаться стѣнокъ его; верхній край пластинки долженъ отстоять отъ пробки на 8—10 мм. Послѣ этого осторожно взбалтываютъ растворъ, не разбрызгивая жидкости и оставляютъ стоять минутъ 15 при обыкновенной комнатной температурѣ. Серебряная пластинка, до опусканія въ цилиндръ, должна быть тщательно вычищена, для этого употребляется точильный ремень, который посыпаютъ мелкимъ морскимъ пескомъ и объ эту поверхность трутъ серебряную пластинку, при чемъ ее слѣдуетъ держать щипчиками; потомъ пластинку чистятъ наждакомъ; такимъ образомъ она освобождается отъ жиро-

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“ 1886, II, S. 581.



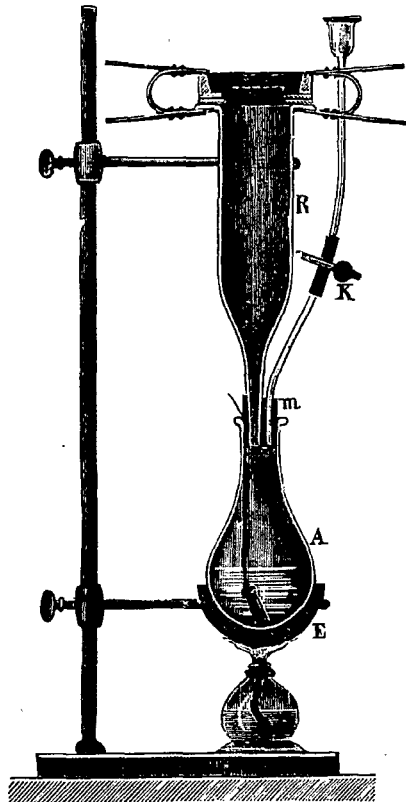
вой и окисной пленки. — Цвѣтъ налета, получаемый на пластинкѣ отъ дѣйствія сѣроводорода, зависитъ отъ содержанія сѣры въ пробѣ. Если получается цвѣтъ желтой мѣди, похожій на цвѣтъ томпаковой пластинки, примѣняемой для сравненія и состоящей изъ сплава 60 вѣсовыхъ частей мѣди

Фиг. 47.

Фиг. 46.



Цилиндръ Eg-  
gertza  
(Разрѣзъ).



Колба Wiborgh'a для растворенія.

и 40 вѣсовыхъ частей цинка, то содержаніе сѣры въ желѣзѣ равно 0,02<sup>o</sup>/<sub>o</sub>; если она окрашена свѣтлѣе, то содержаніе сѣры — отъ 0<sup>o</sup>/<sub>o</sub> до 0,02<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, если-же цвѣтъ пластинки томпаково-бурый и соотвѣтствуетъ тому бурому цвѣту, который серебряная пластинка еще можетъ принять въ сѣроводородѣ, то содержаніе сѣры равно 0,04<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Синій цвѣтъ пластинки, равный цвѣту отпущенной часовой пружины, даетъ 0,2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> сѣры.

Если вмѣсто чистаго серебра примѣнить сплавъ пзъ 75 вѣс. частей серебра и 25 вѣс. частей мѣди (по Ledebur'у), то свѣтло-желтое окрашиваніе такой пластинки соотвѣтствуетъ 0,01% сѣры, окрашиваніе подъ цвѣтъ желтой мѣди соотвѣтствуетъ 0,02% сѣры; золотисто-желтое окрашиваніе = 0,03% S, томпаковобурое — 0,04%, такое же съ слабымъ синеватымъ оттѣнкомъ — 0,05% сѣры. Дальше этого получаются результаты совершенно ненадежные и если образуются болѣе сильныя окрашиванія, то лучше брать меньшую навѣску пробы.

Во всякомъ случаѣ, уже при 0,06% сѣры (по Möller'у<sup>1)</sup>), возможна легко ошибка на 0,03%. —

## б) Способъ съ солью кадмія

(Методъ Wiborgh'a).

Wiborgh<sup>2)</sup> также примѣняетъ методъ окрашиванія, но кладетъ въ основу соотвѣтствующую соль кадмія (уксуснокислый кадмій).

Для опредѣленія по этому способу употребляется аппаратъ, изображенный на фигурѣ 47.<sup>3)</sup> На песчаной банѣ *E* находится колба, через пробку которой проходитъ трубка *m* съ воронкообразнымъ расширеніемъ и вытянутый конецъ стеклянаго цилиндра *R*. Верхній конецъ цилиндра *R* заканчивается притертымъ краемъ, на который кладется круглый кусокъ полотна, пропитанный растворомъ уксусно-кислаго кадмія. На гладко натянутый полотняный кружокъ помещается резиновое кольцо, поверхъ котораго положено деревянное кольцо и все это крѣпко прижимается къ краю цилиндра *R*; — *K* представляетъ собою винтовой зажимъ. —

Колбу *A* наполняютъ до половины дистиллированной водой, закрываютъ пробкой, кипятятъ немного для удаленія воздуха, затѣмъ опускаютъ въ воду стаканчикъ со взвѣшенной пробой (0,4 гр.), закрываютъ пробкой и кипятятъ опять минутъ десять, пока полотняный кружокъ будетъ равномерно намоченъ; послѣ этого открываютъ осторожно зажимъ *K* и впускаютъ медленно отъ 10 до 15 куб. с. сѣрной кислоты, разбавленной четвернымъ количествомъ воды.

<sup>1)</sup> Stahl & Eisen 1886, № 9. — <sup>2)</sup> Тамъ-же № 4.

<sup>3)</sup> Kerl, Fortschritte, S. 71 und „Stahl und Eisen“ 1886 № 14.

Когда желѣзо растворится, то растворъ слабо кипятятъ минутъ 10, чтобы вытѣснить весь сѣроводородъ. Послѣ всего этого полотноный кружокъ вслѣдствіе образованія сѣрнистаго кадмія, окрашенъ въ желтый цвѣтъ. Имѣются въ продажѣ готовые таблички, съ которыми и сравниваютъ полученное желтое окрашивание <sup>1)</sup>).

На прилагаемой таблицѣ А изображены окрашивания, получаемыя отъ дѣйствія сѣроводорода, причемъ разные оттѣнки зависятъ отъ большаго или меньшаго содержанія сѣры въ навѣскѣ (исключая окрашивания № 1).

Нижепомѣщенные таблицы дѣлають излишнимъ всякія вычисленія.

**Таблица, дающая содержаніе сѣры примѣнительно къ прилагаемому листу окрашивашій.**

Окрашиваше № 1.		Окрашивание № 3.	
Навѣска	Содержаніе сѣры.	Навѣска	Содержаніе сѣры.
0,8 гр.	0,0025 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,8 гр.	0,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,4 "	0,005 "	0,4 "	0,02 "
0,2 "	0,010 "	0,2 "	0,04 "
0,1 "	0,020 "	0,1 "	0,08 "
0,08 "	0,025 "	0,08 "	0,10 "
0,04 "	0,050 "	0,04 "	0,20 "
0,02 "	0,100 "	0,02 "	0,40 "

Окрашивание № 2.		Окрашивание № 4.	
Навѣска	Содержаніе сѣры.	Навѣска	Содержаніе сѣры.
0,8 гр.	0,005 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,8 гр.	0,015 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,4 "	0,010 "	0,4 "	0,030 "
0,2 "	0,020 "	0,2 "	0,060 "
0,1 "	0,040 "	0,1 "	0,120 "
0,08 "	0,050 "	0,08 "	0,150 "
0,04 "	0,100 "	0,04 "	0,300 "
0,02 "	0,200 "	0,02 "	0,600 "

<sup>1)</sup> Полотняные кружки, пропитанные солью кадмія, продаются вмѣстѣ съ раскрашенными табличками, служащими для сравненія окрашиваній и прямо указывающими на процентное содержаніе сѣры въ определенной навѣскѣ. (прим. переводчика)

**Окрашивание № 5.**

Навѣска	Содержаніе сѣры.
0,8 гр.	0,025 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,4 „	0,050 „
0,2 „	0,100 „
0,1 „	0,200 „
0,08 „	0,250 „
0,04 „	0,500 „
0,02 „	1,000 „

**Окрашивание № 6.**

Навѣска	Содержаніе сѣры.
0,8 гр.	0,035 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,4 „	0,070 „
0,2 „	0,140 „
0,1 „	0,280 „
0,08 „	0,350 „
0,04 „	0,700 „
0,02 „	1,400 „

Полотняные кружки, имѣющіе въ діаметрѣ около 8 сант. пропитываются растворомъ 5 гр. уксуснокислаго кадмія въ 100 куб. сант. воды и высушиваются затѣмъ на холстѣ.

Хотя этотъ методъ страдаетъ подобной-же неточностью; какъ и способъ Eggertz'a, такъ какъ не вся сѣра превращается въ сѣрководородъ, но все же онъ значительно точнѣе послѣдняго, благодаря болѣе точному сравненію окрашивашій, а также и тому, что раствореніе происходитъ здѣсь при нагреваніи.

Способъ этотъ въ смыслѣ точности можно еще улучшить, если взять пробу желѣза приблизительно одинаковаго состава, но съ точно опредѣленнымъ содержащемъ сѣры и обработать ее при совершенно тѣхъ же условіяхъ, какъ и испытываемое желѣзо. —

## 2. Способы окисленія въ сѣрную кислоту.

Нижеописанные способы основаны на окисленіи выдѣляемаго сѣрководорода въ сѣрную кислоту.

Между ними самый лучший и самый точный это

### а) Способъ съ бромомъ.

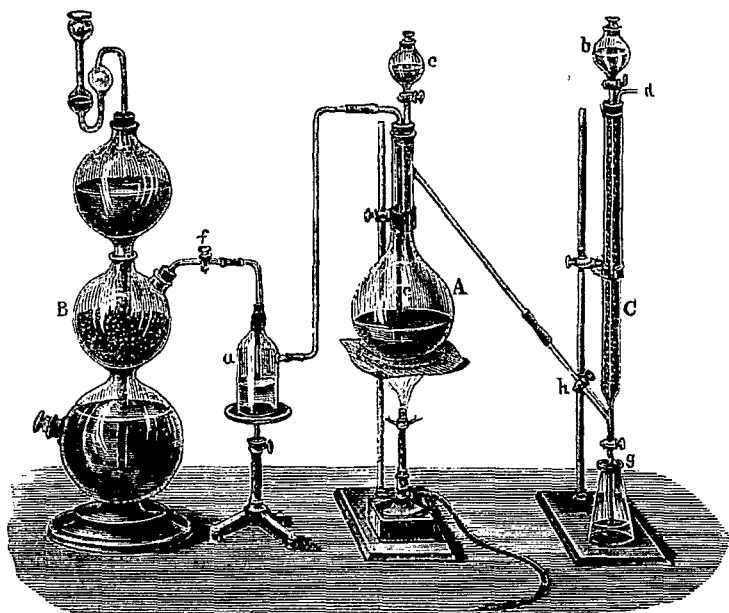
(Методъ Johnston'a <sup>1)</sup>).

Отъ 10 до 15 гр. желѣза всыпаютъ въ колбу А (см. фиг. 48) объемомъ въ <sup>3</sup>/<sub>4</sub> литра. Она находится въ соединеніи съ аппаратомъ Киппа В для полученія угольной кислоты. Выдѣляющаяся углекислота промывается въ стеклянкѣ а растворомъ двухлористой ртути, которая отнимаетъ весь сѣрководородъ, могущій выдѣлиться вмѣстѣ съ углекислотой.

<sup>1)</sup> Post. Chem. techn. Analyse I. S. 470.

Газы, выдѣляющіеся изъ пробы и содержащіе сѣководородъ проходятъ черезъ трубку *C*, имѣющую 600 м.м. въ длину и 20 мм. въ діаметръ; трубка эта имѣетъ внизу боковой

Фиг. 48.

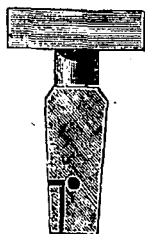


Аппаратъ Johnston'a для опредѣленія сѣры.

стеклянный отростокъ съ краномъ. Кранъ *h* (см. фиг. 49) имѣющій два отверстія, долженъ находиться нѣсколько выше горизонтальной поверхности суженнаго мѣста трубки *C*. Благодаря двумъ отверстиямъ въ кранъ *h*, газы, выходящіе изъ колбы *A* могутъ пройти или въ трубку *C* или же выдѣлиться на воздухъ; послѣднее служитъ для изслѣдованія газовъ на содержаніе сѣководорода (при помощи бумажки, пропитанной свинцовымъ сахаромъ).

При частомъ примѣненіи такого рода опредѣленій сѣры изслѣдованіе газовъ на содержаніе сѣководорода становится почти излишнимъ, такъ какъ опытъ облегчаетъ узнавать, выдѣлился-ли весь сѣководородъ или нѣтъ. Полное выдѣ-

Фиг. 49,



Кранъ.

леніе бываетъ тогда, когда жидкость кипятятъ минутъ 5—10. Соотвѣтственно этому можно упростить аппаратъ въ томъ смыслѣ, что кранъ *h* станетъ излишнимъ или по крайней мѣрѣ понадобится только съ однимъ отверстіемъ.

Трубка *C* наполнена стеклянными шариками; въ *b* находится растворъ брома въ соляной кислотѣ. Отводную трубку *d*, служащую для отвода паровъ и газовъ, опускаютъ въ стаканчикъ съ вѣдкимъ кали.

Послѣ того, какъ всыпали пробу желѣза въ колбу *A*, наливаютъ туда немного прокипяченной воды, пробуютъ аппаратъ на воздухо непроницаемость, наполняютъ его весь углекислотой, послѣ чего притокъ углекислоты уменьшаютъ и пропускаютъ изъ сосуда *b* въ трубку *C* по каплямъ растворъ брома до тѣхъ поръ, пока всѣ шарики будутъ достаточно смочены, затѣмъ наполняютъ резервуаръ *e* соляной кислотой уд. в. 1,12 и выплываютъ приблизительно, 25 куб. сант. ея въ колбу *A*.

Сѣра, содержащаяся въ желѣзѣ, улетучивается въ видѣ сѣроводорода, который растворомъ брома окисляется въ сѣрную кислоту и воду. При уменьшеніи выдѣленія газовъ, прибавляютъ отъ времени до времени соляной кислоты, а затѣмъ жидкость въ колбѣ нагрѣваютъ до кипѣнія. На каждый граммъ желѣза употребляютъ по 10 куб. с. соляной кислоты.

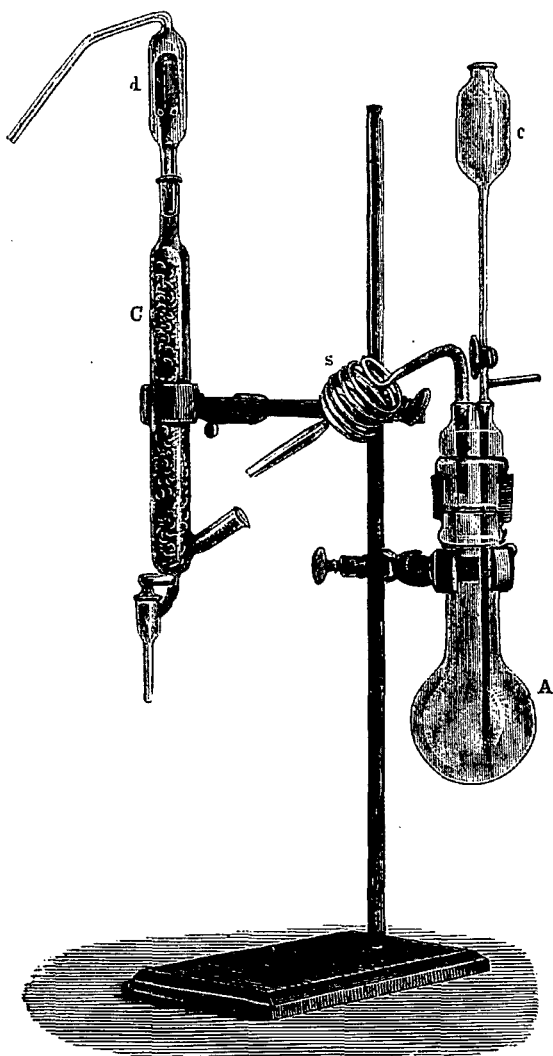
Если налитаго раствора брома не хватаетъ и онъ обезцвѣчивается, то прибавляютъ въ трубку *C* еще нѣкоторое количество его изъ резервуара *b*, выпустивъ предварительно прежній растворъ въ сосудъ *g*. Послѣ нѣкотораго навыка легко уже опредѣлить требуемое количество раствора брома, чѣмъ избѣгаютъ послѣдующихъ приливаній.

Послѣ того какъ все желѣзо растворится, выливаютъ находящійся въ трубкѣ *C* растворъ брома въ подставленную колбочку *g* и промываютъ водой. Предварительно слѣдуетъ потушить пламя и прервать сообщеніе трубки *C* съ колбой для растворенія *A*.

Растворъ брома выпариваютъ на водяной банѣ настолько, чтобы осталась только одна сѣрная кислота. Приэтомъ остается также немного фосфорной кислоты, мышьяковой, а иногда еще немного углеродистаго вещества; присутствіе послѣдняго бываетъ только въ исключительныхъ случаяхъ.

Для работы по этому способу удобнѣе и лучше употреблять аппаратъ, примѣняемый въ Берлинской Горной Академіи и изображенный на фигурѣ 50.

фиг. 50.



Аппаратъ Финкенера для брома.

Здѣсь всѣ соединенія при помощи резиновыхъ трубокъ замѣнены притертыми стеклянными пробками и разъединеніе

частей аппарата послѣ того, какъ онъ собранъ, предохранено стеклянной спиральной пружиной *s*.

Остальные буквы соотвѣтствуютъ тѣмъ же частямъ аппарата, что и на фиг. 48.

Аппаратъ для выдѣленія углекислоты и сосудъ для промыванія *a* здѣсь пропущены.

*d* представляетъ собою весьма цѣлесообразно устроенный сосудъ для улавливанія бромистыхъ паровъ; онъ наполняется алкоголемъ и вставляется въ трубку *C* послѣ, того, какъ въ нее налить растворъ брома (15 куб. с.).

**Осажденіе сѣрной кислоты.** Въ горячую жидкость прибавляютъ предварительно нѣсколько капель соляной кислоты (чтобы помѣшать выдѣленію фосфорнокислаго и мышьяковокислаго барія), а затѣмъ хлористаго барія для осажденія сѣрной кислоты. Осадку даютъ отстояться и пробуютъ на полноту осажденія, для чего прибавляютъ къ чистой и прозрачной жидкости, находящейся надъ осадкомъ, нѣсколько капель хлористаго барія.

Если муть не получается, то это означаетъ, что осажденіе было полное.

Послѣ этого осадокъ отфильтровываютъ и промываютъ его до тѣхъ поръ, пока промывныя воды не дадутъ болѣе реакціи на соляную кислоту (съ растворомъ хлористаго серебра). Осадокъ отдѣляютъ отъ фильтра, прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ; фильтръ сжигаютъ и прокаливаютъ отдѣльно; то, и другое соединяютъ вмѣстѣ и взвѣшиваютъ.

Въ 100 вѣсов. част. сѣрнокислаго барія содержится 13,72 вѣс. ч. сѣры.

**Примѣнимость способа.** Способъ этотъ весьма точенъ и отличается еще тѣмъ, что онъ можетъ быть употребленъ одновременно и для точнаго опредѣленія графита, такъ какъ весь графитъ остается въ растворѣ въ колбѣ; помимо этого вслѣдствіе растворенія въ атмосферѣ углекислоты, графитъ свободенъ отъ другихъ видовъ углерода, которые могли бы выдѣлиться изъ углеводородовъ, если бы раствореніе велось при доступѣ воздуха. Наконецъ фильтрять, содержащій желѣзо въ видѣ хлористаго соединенія, (т. е. закиснаго), можетъ быть употребленъ для опредѣленія содержанія мѣди, которую осаждаютъ нѣсколькими кубич. сантим. сѣрководородной воды.



**b) Способъ съ марганцовокислымъ калиемъ.**

(по Drown'y) <sup>1)</sup>.

Растворъ марганцовокислаго калия получаютъ раствореніемъ 5 гр. этой соли въ 1 литръ воды.

Раствореніе желѣза происходитъ такимъ же точно образомъ, какъ описано при способѣ *a*).

Выдѣляющіеся газы пропускаются черезъ сосуды для поглощенія.

Берутъ три такихъ сосуда и пропускаютъ черезъ ннхъ газы; вытѣсняютъ ихъ затѣмъ углекислотой, сливаютъ сѣрную кислоту изъ всѣхъ трехъ сосудовъ въ одинъ стаканъ, прибавляютъ соляной кислоты для разложенія оставшагося марганцовокислаго калия, кипятятъ до обезцвѣчивания; если нужно, фильтруютъ и осаждаютъ хлористымъ баріемъ.

**Примѣнимость способа.** Этотъ способъ не такъ точенъ и не такъ кратокъ, какъ предъидущій.

**c) Способъ съ перекисью водорода.**

(по Craig'y)

Раствореніе желѣза происходитъ такъ же, какъ было описано при *a*).

Окисляющей жидкостью служитъ здѣсь растворъ 4 куб. с. перекиси водорода ( $H_2 O_2$ ) въ 16 куб. с. амміаку. Растворъ, содержащій сѣрную кислоту, кипятятъ съ соляной кислотой и осаждаютъ хлористымъ баріемъ.

**Примѣнимость способа.** Въ виду того, что въ продажной перекиси водорода всегда содержится нѣкоторое количество сѣрной кислоты способъ этотъ мало пригоденъ.

**3. Способы опредѣленія сѣры поередетвомъ полученія еѣрниетыхъ металловъ.**

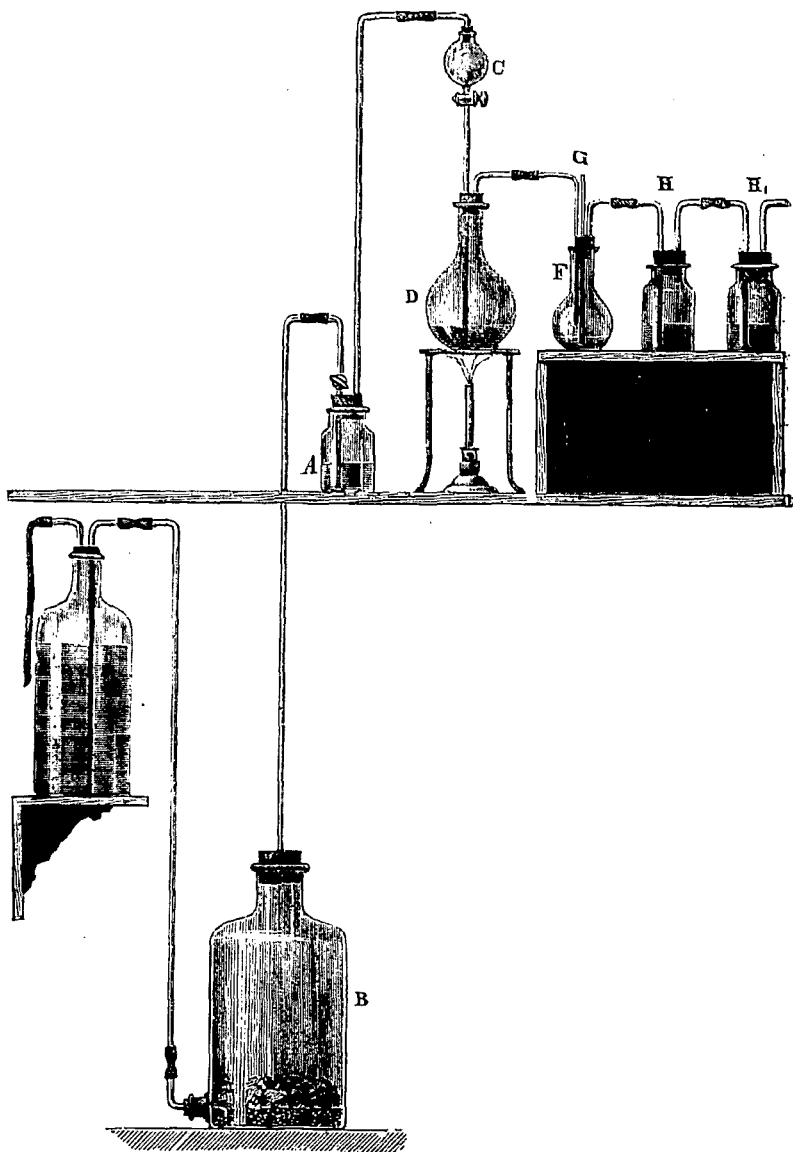
Въ этихъ способахъ также получается сѣроводородъ, но его не окисляютъ непосредственно въ сѣрную кислоту, а примѣняютъ для полученія сѣрнистыхъ металловъ.

**a) Способъ съ азотнокислымъ свинцомъ.**

10 гр. желѣзныхъ опилокъ помѣщаютъ въ колбу (D, фигура 51), съ которой находится въ соединеніи аппаратъ для добыванія водорода (B). Струя водорода промывается щелоч-

<sup>1)</sup> Kerl, Probrk. s. 450 und Blair, Chem. Analysis of Iron, p. 57.

нымъ растворомъ азотнокислаго свинца (А) *F* представляеть собой конденсаціонную стеклянку, въ которой газопроводная фиг. 51.



Аппаратъ для азотнокислаго свинца.

трубка доходить почти до поверхности воды. *G* есть предохранительная трубка.

Объ стеклянки  $H$ , и  $H_1$  наполнены каждая по 20—30 куб. сант. воднаго раствора азотнокпслаго свинца, разбавленнаго до  $\frac{2}{3}$  объема стеклянки водою. Вначалѣ вытѣсняютъ водородомъ весь воздухъ, послѣ чего наполняютъ резервуаръ  $C$  смѣсью 50 куб. сант. концентрированной соляной кислоты и 50 куб. с. воды; эту смѣсь впускаютъ по каплямъ въ сосудъ  $D$  для растворенія. Затѣмъ начинаютъ медленно пропускать водородъ и нагрѣваютъ сосудъ  $D$  нѣсколько минутъ до кипѣнія, послѣ чего отнимаютъ горѣлку, пропускаютъ водородъ еще минутъ десять и закрываютъ кранъ газопроводной трубки (идущей отъ сосуда  $B$ ).

Содержимое въ стеклянкѣ  $H$  выливаютъ въ стаканъ. Если во второй стеклянкѣ  $H_1$  нѣтъ осадка сѣрнистаго свинца, то оставляютъ ее для слѣдующей операци.

Осадокъ собираютъ на маленькомъ фильтрѣ и, еще влажнымъ, опускаютъ его въ стаканъ, въ которомъ находится порошокъ бертолетовой соли съ 5—20 куб. с. крѣпкой азотной кислоты. Когда пары перестанутъ выдѣляться, то прибавляютъ двойной объемъ горячей воды и фильтруютъ; фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія, прибавляютъ амміаку до слабо-щелочной реакціи (пробуютъ лакмусовой бумажкой), подкисляютъ немного соляной кислотой, прибавляютъ 8—10 куб. с. хлористаго барія и дальше поступаютъ, какъ указано было выше.

**Примѣнимость способа.** Способъ этотъ для желѣзнодорожныхъ лабораторіи слишкомъ продолжителенъ.

#### в) Способъ съ азотнокислымъ серебромъ.

(Методъ Berzelius'a)

1. гр. азотнокпслаго серебра растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ сюда амміаку до тѣхъ поръ, пока получающійся вначалѣ осадокъ еще растворяется; этотъ растворъ употребляютъ какъ жидкость для поглощенія. Образующійся отъ сѣрводорода осадокъ высушиваютъ при  $100^{\circ}$ , помѣщаютъ въ сосудъ для растворенія и растворяютъ его тамъ въ 20—30 куб. с. крѣпкой азотной кислоты. Полученную сѣрную кислоту осаждаютъ азотнокислымъ баріемъ.

**Примѣнимость способа.** Углеводороды которые выдѣляются при раствореніи углеродистаго желѣза въ кислотѣ, также осаждаютъ серебро. Поэтому здѣсь нельзя

взвѣшивать осадокъ въ томъ видѣ какъ онъ получился, т. е. въ видѣ  $Ag_2 S$ , а необходимо превратить сѣру въ сѣрную кислоту и опредѣлить ее осажденіемъ азотнокислымъ баріемъ.

Все же осажденіе это неполное, а посему способъ неточенъ.

### с) Другіе способы.

Образованіе сѣрныхъ металловъ дѣйствіемъ сѣроводорода и непосредственное взвѣшивание ихъ не можетъ быть рекомендовано. По способу *Dewey* употребляютъ амміачный растворъ сѣрнокислаго кадмія и взвѣшиваютъ высушенный при  $100^{\circ} C$  осадокъ сѣрнистаго кадмія, содержащій 22,22% сѣры. *Perillon* нагреваетъ при доступѣ воздуха сѣрнистое серебро, полученное по способу b), которое превращается при этомъ въ металлическое серебро.

Но какъ эти, такъ и другіе подобные способы, или слишкомъ продолжительны или же слишкомъ неточны, зъ особенности для сортовъ желѣза, содержащихъ мало сѣры.

## 4. Объемные способы.

Объемные способы допускаютъ очень скорую работу, но даютъ менѣ точные результаты, чѣмъ способы осажденія сѣрной кислоты, полученной окисленіемъ сѣроводорода.

Наилучшій изъ этихъ способовъ, это —

### а) Способъ съ іодомъ.

(Методъ *Weil*'я и *Elliott*'а).

Здѣсь употребляется аппаратъ, изображенный на фиг. 51 и описанный выше. Выдѣляющійся изъ желѣза сѣроводородъ пропускаютъ черезъ 2 стеклянки, поставленныя одна за другой. Первая содержитъ 50 куб. с. раствора ѣдкаго натра уд. в. 1,1 (растворъ этотъ не долженъ содержать сѣры), вторая стеклянка (на всякій случай) содержитъ растворъ азотно-кислаго свинца въ ѣдкомъ кали. По окончаніи выдѣленія сѣроводорода, содержимое обѣихъ стклянокъ переливаютъ въ стаканъ, разбавляютъ водой до 600 куб. с., подкисляютъ хлористоводородной кислотой, прибавляютъ

нѣсколько капель раствора крахмала и титруютъ растворомъ іода въ іодистомъ калиѣ.

Растворъ іода готовятъ раствореніемъ 6,5 гр. чистаго іода въ водѣ, гдѣ предварительно растворено 9 гр. іодистаго калия; весь растворъ дополняютъ водой до 1 литра.

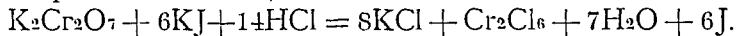
Кромѣ этого примѣняется еще растворъ сѣрноватисто-кислаго натрія, 25 гр. этой соли растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ 2 гр. углекислаго аммонія и дополняютъ водой до 1 литра. Углекислый аммоній препятствуетъ скорому разложенію раствора.

Растворъ крахмала (клейстеръ) готовятъ слѣдующимъ образомъ: 1 гр. чистаго пшеничнаго крахмала растираютъ въ агатовой ступкѣ съ холодной водой до получения кашеобразной смѣси; послѣднюю прибавляютъ къ 100 куб. с. кипящей воды (но не наоборотъ), хорошо размѣшиваютъ и даютъ охладиться. Чистый растворъ сливаютъ съ осадка. Прибавленіе 10—15 куб. с. глицерина способствуетъ сохраненію раствора, однако-жъ лучше готовить каждый разъ свѣжій крахмаль.

Наконецъ, употребляютъ еще растворъ двухромово-кислаго калия; 5 гр. этой соли растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ до 1 литра.

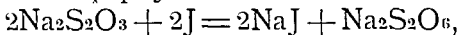
Растворъ двухромовокалиевой соли устанавливаютъ по желѣзу посредствомъ соли Мора (двойной соли сѣрнокислой закиси желѣза и сѣрноватистаго аммонія), о чемъ будетъ сказано при желѣзныхъ рудахъ.

Если прибавить къ раствору іодистаго калия растворъ двухромовокислаго калия въ присутствіи свободной хлористоводородной кислоты, то выдѣлится свободный іодъ:



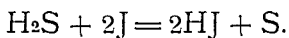
Такимъ образомъ можно измѣрить абсолютное содержаніе іода, такъ какъ одна молекула двухромовокалиевой соли = 294,4 выдѣляетъ въ свободномъ видѣ 6 эквив. іода = 761,1.

Дѣйствіе сѣрноватистокислаго натрія на іодъ выражается слѣдующей формулой:



т. е. 1 вѣсовая часть іода соответствуетъ 0,126 вѣсовой части сѣры. Крахмаль окрашиваетъ растворъ до тѣхъ поръ, пока еще имѣется свободный іодъ.

Реакція іода съ сѣрководородомъ аналогична:



Для установки титра поступають слѣдующимъ образомъ: растворяють 1 гр. чистаго іодистаго калия въ 300 куб. сант. воды, прибавляють 5 куб. сант. хлористоводородной кислоты, а затѣмъ 25 куб. сант. раствора двухромовокалиевой соли, которые выдѣляютъ извѣстное количество іода. Послѣ этого пускають изъ бюретки по каплямъ растворъ сѣрноватисто-кислаго натрія, пока окрашиваніе раствора іодомъ почти исчезнетъ, тогда прибавляють нѣсколько капель раствора крахмала и продолжаютъ приливать сѣрноватисто-кислый натрій, пока не исчезнетъ синее окрашиваніе совершенно. Такъ какъ содержаніе іода въ растворѣ извѣстно, то по этому количеству вычисляютъ титръ раствора сѣрноватисто-кислаго натрія. Теперь вливають въ стаканъ 25 куб. сант. раствора сѣрноватисто-кислаго натрія, разбавляють водой до 300 куб. сант., прибавляють нѣсколько капель раствора крахмала и пускають изъ бюретки по каплямъ растворъ іода (приготовленнаго раствореніемъ іода и іодистаго калия въ водѣ) до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ пропадать синее окрашиваніе.

Такъ какъ титръ раствора сѣрновато-кислаго натрія извѣстенъ, то по количеству употребленныхъ кубическихъ сантиметровъ вычисляютъ титръ раствора іода.

**Примѣръ** <sup>1)</sup>: Пусть 1 куб. сант. раствора двухромовокалиевой соли соотвѣтствуетъ 0,00566 гр. металлическаго желѣза. Такъ какъ 1 эквив.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294,4 : 6$  эквив. желѣза = 336, то 1 куб. сант. раствора двухромовокалиевой соли содержитъ  $\frac{294,4 \cdot 0,00566}{336} = 0,004959$  гр. двухромовокалиевой соли, слѣдовательно 25 куб. сант. этого раствора содержатъ 0,123975 гр. двухромовокалиевой соли.

Но такъ какъ 294,4 части двухромовокалиевой соли выдѣляютъ 761,1 части свободнаго іода, то 25 куб. сант. двухромовокалиевой соли выдѣляютъ  $\frac{761,1 \cdot 0,123975}{294,4} = 0,3205$  гр. свободнаго іода.

<sup>1)</sup> Срав. Blair, S. 62.

Пусть теперь для обезцвѣчиванія раствора, полученнаго отъ прибавленія 25 куб. сант. раствора двухромовокалиевой соли къ іодистому калию, требуется 25,3 куб. сант. раствора сѣрноватистоокислаго натрія, слѣдовательно каждый кубическій сантиметръ раствора сѣрноватистоокислаго натрія содержитъ достаточно соли, чтобъ реагировать на 0,01267 гр. іода.

Теперь берутъ 10 куб. сант. раствора сѣрноватистоокислаго натрія, разбавляютъ водой до 300 куб. сант., прибавляютъ нѣсколько капель раствора крахмала и титруютъ растворомъ іода. Допустимъ, что требуется 20,1 куб. сант. этого раствора, чтобы вызвать остающееся синее окрашивание раствора, слѣдовательно 21,1 куб. сант. раствора іода = 0,1267 гр. іода или 1 куб. сант. этого раствора соотвѣтствуетъ 0,006303 гр. іода.

Такъ какъ для разложенія 1 молек. сѣрводорода требуются 2 эквивал. іода, то отсюда вытекаетъ слѣдующее соотношеніе:

$$2J : S = 253,7 : 32 = 0,006303 : 0,000795,$$

т. е. 1 куб. сант. раствора іода соотвѣтствуетъ 0,000795 гр. сѣры.

### в) Способъ съ сѣрнокислымъ цинкомъ.

(Методъ Föhrg'a)<sup>1)</sup>.

Испытуемое желѣзо растворяютъ въ слабой сѣрной кислотѣ, выдѣляющіеся газы пропускаютъ въ амміачный растворъ сѣрнокислаго цинка. Послѣдній вмѣстѣ съ осадкомъ сѣрнистаго цинка обрабатываютъ въ стаканѣ растворомъ сѣрнокислой окиси желѣза:



Полученную закисную соль желѣза титруютъ растворомъ марганцовокислаго калия (1S = 2FeO). Для вычисленія сѣры, помножаютъ титръ марганцовокислаго калия, установленный на желѣзѣ, на 0,2857.

При раствореніи слѣдуетъ прибавить металлическій цинкъ (не содержащій сѣры), который, выдѣляя большое количество водорода, препятствуетъ взаимодѣйствію сѣрводорода съ окисной солью желѣза, а также мѣшаетъ осажденію мѣди (если она имѣется въ желѣзѣ).

Методъ этотъ недостаточно точенъ.

<sup>1)</sup> Kerl. „Fortschritte“, S. 69.

### Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія сѣры.

Одинаково не могутъ быть рекомендованы, какъ способъ растворенія (А. стр. 169), такъ и способъ осажденія (В. стр. 170). Способъ съ бромомъ, примѣняя къ нему аппаратъ Берлинской горной академіи (стр. 176) долженъ считаться самымъ вѣрнымъ при томъ относительно небольшомъ промежуткѣ времени, который онъ требуетъ для своего выполненія. Если опредѣленіе сѣры требуется произвести очень скоро, то слѣдуетъ примѣнить способъ окрашиванія соли кадмія (стр. 174).

Среди объемныхъ методовъ заслуживаетъ вниманія способъ съ іодомъ, особенно для желѣзнодорожныхъ лабораторій (стр. 184), однакожъ можно вполне обойтись способомъ съ бромомъ, при чемъ для предварительной пробы на сѣру слѣдуетъ примѣнить методъ съ солью кадмія.

И такъ изъ всѣхъ вышеприведенныхъ способовъ могутъ быть особенно рекомендованы способъ съ бромомъ (стр. 170 и 176) для точныхъ и колориметрической методъ съ сѣрнистымъ кадміемъ (стр. 174) для скорыхъ опредѣленій.

Во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется констатировать, что содержаніе сѣры въ металлѣ меньше того количества, которое обусловлено при заказѣ матеріала, примѣняютъ способъ съ солью кадмія, при чемъ окрашиваніе должно соответствовать ближайшему, но болѣе блѣдному, окрашиванію, чѣмъ то, которое получилось бы при допускаемомъ максимальномъ содержаніи сѣры.

Анализы сѣры, даже употребляя одинаковые методы, даютъ очень легко разные результаты въ зависимости отъ опытности аналитиковъ.

Такъ, напр., выдающимися аналитиками Америки и Германіи было найдено въ одной и той же пробѣ желѣза отъ 0,005 до 0,024% сѣры и такъ разъ оба крайнихъ результата найдены однимъ и тѣмъ же способомъ. Вышерекондованный способъ съ бромомъ далъ при этомъ изслѣдованіи 0,008% сѣры.

Способъ посредствомъ растворенія (стр. 169) далъ самыя несходныя результаты. Главными источниками ошибокъ были здѣсь признаны слѣдующіе <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen. 1893 S. 119.



1) Слишкомъ полное выпариваніе передъ отфильтрованіемъ кремнезема и графита, вслѣдствіе чего образовались основныя соли желѣза, которыя содержатъ сѣру и нерастворимы въ слабыхъ кислотахъ.

2) Осажденіе сѣрнокислаго барія изъ слишкомъ кислаго раствора, вслѣдствіе чего осажденіе весьма замедляется, такъ что легко могутъ получиться слишкомъ низкіе результаты, даже если растворъ оставить стоять часовъ 12—14.

3) Осажденіе сѣрнокислаго барія изъ нейтральнаго раствора, причемъ вмѣстѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ можетъ осѣсть и желѣзо.

Такъ какъ тѣ-же источники ошибокъ могутъ встрѣчаться и при другихъ методахъ, а указанные подъ 2 и 3 — и при способѣ съ бромомъ (стр. 176), то весьма цѣлесообразно при всѣхъ методахъ, гдѣ получается сѣрная кислота (стр. 176) примѣнять всѣ вышеуказанныя предосторожности для избѣжанія источниковъ ошибокъ. Эти предосторожности состоятъ въ томъ, что не слѣдуетъ выпаривать растворъ на столько, чтобы жидкости осталось менѣе 10 к. с., кромѣ того, передъ осажденіемъ сѣрнокислаго барія слѣдуетъ нейтрализовать свободную кислоту амміакомъ. Такъ какъ сѣрнокислый барій въ хлористомъ аммоніѣ почти нерастворимъ (если имѣется достаточно свободной кислоты, чтобы удержать желѣзо въ растворѣ), то осадеше уже черезъ 14 час. будетъ полнымъ.

---

## V. Опредѣленіе фосфора.

Фосфоръ встрѣчается всегда и во всѣхъ сортахъ желѣза, употребляемыхъ въ технику, поэтому его сразу опредѣляютъ количественно, не изслѣдуя желѣза качественно на фосфоръ.

Предварительную пробу можно сдѣлать тѣмъ, что къ цѣлому ряду одинаковыхъ растворовъ прибавляютъ разныя но опредѣленныя количества раствора, осаждающаго фосфоръ и послѣ выдѣленія осадка наблюдаютъ, въ какой жидкости прибавленіе раствора осаждающаго фосфоръ не производитъ болѣе реакціи. Для опредѣленія фосфора въ углеродистомъ желѣзѣ существуютъ два очень точныхъ вѣсовыхъ способа, изъ которыхъ отдають предпочтеніе то первому, то второму, въ Германіи—всегда второму; это способы съ уксусной кислотой и съ молибденомъ.

### A. Вѣсовые способы.

#### 1. Способъ съ уксусной кислотой.

(Методъ Fresenius-Blair'a).

5 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяють въ 40 куб. с. азотной кислоты. При раствореніи опускають сосудъ въ холодную воду и кислоту прибавляютъ только постепенно чѣмъ избѣгаютъ слишкомъ бурнаго выдѣленія газовъ. Когда выдѣленіе газовъ прекратится, то жидкость нагрѣвають на песчаной банѣ до полнаго растворенія.

Растворъ выпаривають до суха, нагрѣвають сильно до полнаго, разложенія азотнокислаго желѣза и охлаждають. Затѣмъ прибавляютъ 30 куб. с. хлористоводородной кислоты, нагрѣвають постенно до полнаго растворенія окиси желѣза,

выпариваютъ жидкость опять до суха, охлаждають, растворяють остатокъ въ 30 куб. с. хлористоводородной кислоты, разбавляютъ водой и фильтруютъ въ томъ случаѣ, если выдѣлился кремнеземъ и его требуется опредѣлить. Если въ желѣзѣ имѣется титанъ, то фильтровать во всякомъ случаѣ необходимо.—

Совершенно безразлично оттого, отфильтрованъ-ли растворъ или нѣтъ, разбавляютъ его водой до 250 куб. сант., нагрѣваютъ почти до кипѣнія и затѣмъ пламя удаляютъ. Теперь прибавляютъ постепенно и при постоянномъ взбалтываніи смѣсь 10 куб. с. раствора кислаго сѣрнистокислаго аммонія ( $\text{NH}_4 \text{ H SO}_3$ —получается пропусканіемъ сѣрнистаго газа черезъ насыщенный въ водѣ растворъ амміака) съ 20 куб. сант. амміака, при чемъ нѣсколько кубич. сантим. (2—3) смѣси оставляють.

Образующійся вначалѣ осадокъ опять растворяется. Если же осадокъ, даже при сильномъ взбалтываніи, больше не растворяется, то прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты и какъ только жидкость станетъ прозрачной—прибавляютъ еще немного раствора кислаго сѣрнистокислаго аммонія.

Чашку ставятъ на огонь и прибавляютъ къ раствору (имѣющему сильный запасъ сѣрнистаго ангидрида) по каплямъ амміаку до тѣхъ поръ, пока растворъ совершенно не обезцвѣтится и получится не исчезающій небольшой зеленоватый осадокъ.

Послѣ этого приливаютъ оставленные раніе (2—3 куб. с.) раствора кислаго сѣрнистокислаго аммонія; образующійся бѣлый осадокъ легко опять растворяется и растворъ остается чистымъ и безцвѣтнымъ, въ противномъ случаѣ слѣдуетъ опять прибавить нѣсколько капель хлористоводородной кислоты.

Растворъ теперь почти нейтраленъ, желѣзо находится въ закисномъ соединеніи, сѣрнистая кислота имѣется въ избыткѣ. Теперь растворъ подкисляютъ 5 куб. сант. хлористоводородной кислоты, чтобы разложить избытокъ кислаго сѣрнистокислаго аммонія, кипятятъ, пропуская чрезъ жидкость струю углекислоты, до полного удаленія послѣднихъ слѣдовъ сѣрнистой кислоты, пропускають въ теченіи 15 минутъ струю сѣрководорода (для осажденія могущаго быть мышьяка) и ос-

тавлиють стоять въ тепломъ мѣствѣ до тѣмъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ сѣроводорода или же послѣдній удаляютъ опять такн углекислотой.—Образовавшійся осадокъ содержитъ сѣрнистый мышьякъ, сѣрнистую мѣдь и сѣру. Его отфильтровываютъ и промываютъ горячей водой. Къ фильтрату прибавляютъ нѣсколько капель бромной воды и охлаждають.

Затѣмъ къ холодному раствору прибавляютъ медленно, а подъ конецъ только по каплямъ, амміакъ—при постоянномъ взбалтываніи. Образующійся вначалѣ зеленый осадокъ опять растворяется, но подъ конецъ остается, принявъ красноватое окрашиваніе, если-же такого окрашиванія не происходитъ, то растворяють осадокъ въ нѣсколькихъ капляхъ хлористоводородной кислоты, прибавляютъ 1—2 к. с. бромной воды, а затѣмъ опять амміакъ.

Первая капля амміаку уже окрашиваетъ красный осадокъ въ зеленый цвѣтъ. Теперь растворяють этотъ зеленый осадокъ (получившійся послѣ краснаго) въ нѣсколькихъ капляхъ уксусной кислоты уд. в. 1,04. Если остающійся еще осадокъ имѣетъ красный цвѣтъ, то прибавляютъ снова 1 куб. с. уксусной кислоты. Затѣмъ разбавляютъ растворъ кипящей водой до 750 куб. сант., нагрѣваютъ жидкость до кипѣнія, кипятятъ одну минуту, потомъ пламя уменьшаютъ, растворъ фильтруютъ по возможности скоро и промываютъ остатокъ горячей водой. Растворъ долженъ протекать черезъ фильтръ совершенно чистымъ, хотя потомъ онъ скоро становптея мутнымъ.

Когда осадокъ промытъ, то наливаютъ въ стаканъ, гдѣ производилось осажденіе, 15 куб. сант. хлористоводородной кислоты, жидкость нагрѣваютъ, при чемъ оставшаяся на стѣнкахъ окись растворяется и смывается, затѣмъ прибавляютъ 10 куб. с. бромной воды, наливаютъ всю эту смѣсь на фильтръ съ осадкомъ и промываютъ горячей водой.

Отфильтрованный растворъ выпариваютъ въ маленькомъ стаканчикѣ почти до суха для удаленія избытка хлористоводородной кислоты, прибавляютъ 5 до 10 гр. лимонной кислоты, растворенные въ 10—20 куб. сант. воды, а затѣмъ 5—10 куб. с. магнезіальной смѣси и амміаку до слабой щелочной реакціи.

Магнезіальную смѣсь готовятъ слѣдующимъ образомъ: 110 гр. перекрсталлизованнаго хлористаго магнія

( $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) или же 50 гр. безводной соли растворяютъ въ водѣ и фильтруютъ, затѣмъ растворяютъ 28 гр. хлористаго аммонія, прибавляютъ немного бромной воды и небольшой избытокъ амміака и также фильтруютъ. Оба раствора сливаютъ вмѣстѣ, прибавляютъ столько амміаку, чтобы чувствовался сильный запахъ его и разбавляютъ до 2 литровъ черезъ нѣсколько дней и послѣ много кратнаго взбалтыванія жидкость фильтруютъ еще разъ. — 10 кус. сант. этого раствора осаждаютъ 0,15 гр. фосфорной кислоты ( $\text{P}_2 \text{O}_5$ ). —

Стаканъ съ жидкостью, куда примѣшена магнезіальная смѣсь, ставятъ въ холодную воду и послѣ полного охлаждения прибавляютъ въ него крѣпкаго амміаку въ количествѣ, равномъ половинѣ объема жидкости и хорошо перемѣшиваютъ, при чемъ перемѣшиваніе прекращаютъ сейчасъ же, какъ только началъ образовываться осадокъ  $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Стакану даютъ стоять въ холодной водѣ минутъ 10—15, жидкость перемѣшиваютъ отъ времени до времени еще нѣсколько разъ и оставляютъ на 12—18 час., послѣ чего фильтруютъ (черезъ фильтръ, не содержащій золы) и промываютъ остатокъ смѣсью изъ 2-хъ частей воды и 1-ой части амміаку которая на каждые 100 куб. сант. содержитъ еще 2,5 гр. азотнокислаго аммонія.

Фильтръ съ осадкомъ высушиваютъ и прокаливаютъ постепенно, сначала при низкой температурѣ и кончая самой высокой, которая только достижима съ помощью горѣлки Бунзена. Остатокъ долженъ быть совершенно бѣлаго цвѣта. Послѣ этого даютъ тиглю охладиться и взвѣшиваютъ. Затѣмъ наполняютъ тигель до половины горячей водой, прибавляютъ отъ 5 до 20 капель хлористоводородной кислоты и нагреваютъ до растворенія осадка, отфильтровываютъ то, что осталось (кремнеземъ и окись желѣза), остатокъ прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Разность обоихъ взвѣшиваній даетъ количество пирофосфорно магнеіевой соли ( $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ ), въсь которой, умноженный на 0,2795 даетъ въсь фосфора. —

**Примѣнимость способа.** Хотя этотъ способъ и признанъ многими, какъ дающій слишкомъ низкіе результаты, все же при точномъ выполненіи всѣхъ предписаній получаютъ достаточно вѣрные результаты. Если въ желѣзѣ находится титанъ, то въ такомъ случаѣ необходимо ввести нѣкоторые измѣненія, о которыхъ будетъ сказано при опредѣленіи титана.

## 2. Способъ съ молибденовой солью.

(Методъ Sonnenschein'a und Finkener'a).

Отвѣшиваютъ 5 гр. желѣзныхъ опилокъ и растворяютъ ихъ въ круглодонной колбѣ объемомъ въ 750 куб. сант. въ азотной кислотѣ уд. в. 1,4 при медленномъ нагрѣваніи; при этомъ нужно соблюдать всѣ тѣ мѣры предосторожности, которыя указаны въ предъидущемъ способѣ. Хлористоводородной кислотой хотя и можно было бы ускорить раствореніе, однакожъ это довольно опасно, такъ какъ легко можетъ выдѣлиться фосфористый водородъ; гораздо полезнѣе замедлять раствореніе, для чего слѣдуетъ отъ времени до времени прибавлять воду. Затѣмъ жидкость выпариваютъ до суха и остатокъ прокаливаютъ, нагрѣвая около часу при температурѣ въ 200° С, чтобы сдѣлать безвредными всѣ углеродистыя вещества, иначе осажденіе фосфорномолибденовой соли будетъ неполнымъ; помимо этого долженъ быть отдѣленъ еще весь кремнеземъ, такъ какъ послѣдній даетъ съ молибденовой кислотой трудно растворимую двойную аммоніевую соль, наконецъ, вся фосфористая кислота должна быть превращена въ фосфорную, такъ какъ первая отъ молибденовой кислоты не осѣдаетъ.

Послѣ охлажденія растворяютъ остатокъ въ 30 куб. сант. хлористоводородной кислоты, жидкость выпариваютъ до суха, причемъ переводятъ кремнеземъ въ нерастворимое соединеніе, прибавляютъ опять 30 куб. с. хлористоводородной кислоты и тщательно выпариваютъ растворъ для удаленія избытка хлористоводородной кислоты; время отъ времени жидкость размѣшиваютъ, чтобъ не дать хлорному желѣзу осадиться на стѣнкахъ охлаждающую разбавляютъ.

Послѣ этого растворъ охлаждають и разбавляютъ двойнымъ объемомъ холодной воды, жидкость фильтруютъ черезъ маленькій промытый фильтръ и промываютъ остатокъ холодной водой, смочивъ предварительно края фильтра нѣсколькими каплями соляной кислоты. Фильтратъ вмѣстѣ съ промывными водами долженъ занимать объемъ не болѣе 50—60 куб. сант.

Теперь прибавляютъ къ фильтрату отъ 50 до 100 куб. сант. раствора молибденовой соли, нагрѣваютъ на водяной банѣ до 40° С и нагрѣваніе при этой температурѣ (она должна быть точно удержана) поддерживаютъ четыре часа.

Растворъ молибденовой соли приготавливаютъ слѣдующимъ образомъ: 100 гр. молибденовой кислоты растворяютъ въ 422 куб. с. амміака уд. в. 0,95; этотъ растворъ вливаютъ при постоянномъ помѣшиваніи въ 1250 куб. с. хорошо охлажденной азотной кислоты уд. в. 1,2; или же къ 123 гр. кристаллизованной молибденово-амміачной соли, прибавляютъ 133 куб. с. амміаку уд. в. 0,95 и 62 куб. с. воды и вливаютъ этотъ растворъ опять таки въ 1250 куб. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 при постоянномъ помѣшиваніи, оставляютъ жидкость стоять нѣсколько дней и сливаютъ чистый растворъ.

Къ раствору желѣза, къ которому былъ прибавленъ растворъ молибденовой соли и который нѣкоторое время постоялъ, прибавляютъ еще для полного осажденія отъ 15 до 20 гр. азотнокислаго аммонія, даютъ раствору снова нѣкоторое время постоять и, не нагревая жидкости, фильтруютъ, а затѣмъ промываютъ 20-процентнымъ растворомъ азотнокислаго аммонія или-же разбавленнымъ растворомъ молибденовой соли (1 часть раствора на 1 часть воды), пока промывная вода не дадутъ болѣе реакціи съ желѣзосинеродистымъ калиемъ. Фильтратъ оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ и если опять выдѣлится осадокъ, то фильтруютъ еще разъ.

Осадокъ обливаютъ 2—3 куб. сант. крѣпкаго амміака, размѣшиваютъ тонкой струей горячей воды и даютъ этому раствору протекать въ стаканъ, гдѣ былъ полученъ осадокъ фосфорномолибденовой соли.

Когда все прошло черезъ фильтръ, то подставляютъ другой стаканъ, объемомъ больше 100 куб. сант., растворяютъ частицы осадка, приставшія къ стѣнкамъ перваго стакана въ амміачномъ фильтратѣ, выливаютъ растворъ обратно на тотъ же фильтръ и даютъ ему протекать во второй стаканъ, а первый стаканъ промываютъ еще немного слабымъ амміакомъ.

Растворъ нейтрализуютъ теперь крѣпкой хлористоводородной кислотой. Какъ только начнетъ выпадать желтый осадокъ фосфорномолибденовой соли, прибавляютъ опять амміаку, пока онъ опять растворится. Если при этомъ остается бѣлый (въ видѣ хлопьевъ) осадокъ кремнезема, то необходимо профильтровать еще разъ, сдѣлавъ предварительно растворъ щелочнымъ.

Къ холодному щелочному раствору медленно прибавляютъ 10 куб. сант. магнезіальной смѣси <sup>1)</sup> при постоянномъ помѣшиваніи. Послѣ этого прибавляютъ крѣпкаго амміаку въ количествѣ, равномъ  $\frac{1}{3}$  объема раствора и жидкость сильно взбалтываютъ. Размѣшиваніе продолжаютъ и тогда, когда стаканъ стоитъ въ холодной водѣ. Черезъ четыре часа осадокъ отфильтровываютъ черезъ фильтръ, не содержащій зола, промываютъ его амміачной водой (1 часть амміаку на 2 части воды, которая на каждыя 100 куб. с. содержитъ 2,5 гр. азотнокислаго аммонія, послѣ чего осадокъ высушиваютъ, сжигаютъ сперва фильтръ, потомъ нагреваютъ постепенно осадокъ въ прикрытомъ фарфоровомъ тиглѣ до краснаго каленія, послѣ чего снимаютъ крышку съ тигля, нагреваютъ еще минутъ десять при доступѣ воздуха, опять его прикрываютъ и нагреваютъ до полного разложенія углеродистаго вещества. Затѣмъ тигель накаливаютъ минутъ десять на паяльной лампѣ для удаленія избытка молибденовой кислоты, охлаждаютъ и взвѣшиваютъ.

Послѣ этого наполняютъ тигель до половины горячей водой, прибавляютъ отъ 5 до 20 капель хлористоводородной кислоты и нагреваютъ нѣсколько минутъ, послѣ чего выливаютъ содержимое на фильтръ (не содержащій зола), промываютъ, нерастворившійся остатокъ прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Разность обоихъ взвѣшиваній даетъ вѣсъ пирофосфорно магнезіальной соли ( $Mg_2 P_2 O_7$ ), въ которой содержится 27,93% фосфора.

Влаіг предписываетъ еще слѣдующія мѣры предосторожности:

1. Сильно нагревать послѣ выпариванія азотной кислоты, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ разложеніи вѣхъ углеродистыхъ веществъ.

2. Избѣгать избытка хлористоводородной кислоты передъ осажденіемъ раствора молибденовой солью.

3. Приводить въ нерастворимое состояніе кремнеземъ въ случаѣ взвѣшиванія фосфорномолибденовой соли.

4. Держать температуру въ 40° С послѣ прибавленія раствора молибденовой соли, въ противномъ случаѣ, можетъ осѣсть также и мышьякъ (если онъ имѣлся въ желѣзѣ), если же нагреваніе было сильнѣе (около 100°), то можетъ осѣсть

<sup>1)</sup> сравни предъидушій способъ.



молибденовая кислота. Поэтому целесообразнее всего отделить сперва мышьяк.

Правила Finkener'a, которыми руководствуются при работах в желѣзозаводской лабораторіи Берлинской Горной Академіи, состоятъ въ слѣдующемъ:

Растворяютъ отъ 1 до 2 гр. желѣза въ круглодонной колбѣ изъ тугоплавкаго стекла въ азотной кислотѣ уд. в. 1,4 при медленномъ нагрѣваніи, выпариваютъ азотную кислоту, нагрѣвая осторожно на голомъ огнѣ, прокаливаютъ остатокъ для отдѣленія кремнезема, пока не прекратится выдѣленіе красныхъ паровъ, по охлажденіи обливаютъ осадокъ концентрированной соляной кислотой, нагрѣваютъ отъ 10 до 15 минутъ и разбавляютъ водой. Затѣмъ отфильтровываютъ кремнеземъ, выпариваютъ жидкость до суха, растворяютъ остатокъ въ 4—5 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,4, вливаютъ въ стаканъ, промываютъ возможно малымъ количествомъ воды, и осаждаютъ растворомъ молибденовой соли <sup>1)</sup>.

Послѣ этого прибавляютъ еще отъ 15 до 20 гр. азотнокислаго аммонія, фильтруютъ растворъ черезъ 18—24 часа и промываютъ 20 процентнымъ растворомъ азотнокислаго аммонія. Затѣмъ смываютъ осадокъ во взвѣшенный фарфоровый тигель, выпариваютъ воду на водяной банѣ, растворяютъ оставшійся на фильтрѣ осадокъ въ слабомъ амміакѣ, выпариваютъ въ другомъ тиглѣ до суха, растворяютъ опять въ нѣсколькихъ капляхъ амміаку и подкисляютъ азотной кислотой. Образовавшійся осадокъ смываютъ во взвѣшенный платиновый тигель, выпариваютъ до суха, нагрѣваютъ постепенно тигель (самое лучшее въ воздушной банѣ фиг. 41 стр. 130) до тѣхъ поръ, пока на часовомъ стеклѣ, прикрывающемъ тигель, не будетъ больше осаждаться влага, охлаждаютъ въ эксикаторѣ и взвѣшиваютъ.

Полученная соль имѣетъ составъ:

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{MoO}_3)_{12} + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$   
она содержитъ 3,794% фосфорной кислоты  $(\text{P}_2\text{O}_5)$ , значитъ содержаніе фосфора = 1,65%.

<sup>1)</sup> 80 гр. молибденово аммоніевой соли растворяютъ въ 160 куб. с. амміаку уд. в. 0,921 и 640 куб. с. воды; этотъ растворъ вливаютъ постепенно въ 1200 куб. с. хорошо охлажденной азотной кислоты уд. в. 1,2 —

### 3. Видоизмѣненія способа.

Способъ Riley основанъ на предварительномъ отдѣленіи фосфорной кислоты отъ массы хлорнаго желѣза посредствомъ раскисленія, отдѣленія осадка по способу съ уксусной кислотой (стр. 190) и слѣдующемъ затѣмъ отдѣленіи по способу съ молибденовой солью (стр. 194).

Въ началѣ поступаютъ также, какъ и въ способѣ съ уксусной кислотой; берутъ 1 гр. вещества, осадокъ, полученный отъ уксусной кислоты, растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, выпариваютъ растворъ до суха, растворяютъ осадокъ опять въ очень маломъ количествѣ азотной кислоты и разбавляютъ водой до 20 куб. сант., затѣмъ прибавляютъ небольшой избытокъ амміака, растворяютъ осажденную окись желѣза въ азотной кислотѣ и прибавляютъ 30 куб. с. раствора молибденовой соли. Жидкость нагреваютъ въ теченіе часа при  $40^{\circ}$  С, полученный осадокъ фильтруютъ черезъ взвѣшенный фильтръ, промываютъ водой, содержащей 1% азотной кислоты, высушиваютъ и взвѣшиваютъ между часовыми стеклами.

По Kessler'у растворъ хлорнаго желѣза осаждаютъ желѣзисто-синеродистымъ калиемъ, фильтруютъ, и изъ фильтрата осаждаютъ фосфорную кислоту магнезіальной смѣсью. Полученный и промытый осадокъ растворяютъ еще разъ въ азотной кислотѣ, при чемъ остается весьма малое количество синяго желѣзистошанистаго соединенія, послѣ чего производится вторичное осажденіе <sup>1)</sup>.)

По Gintl'у соединяютъ опредѣленіе фосфора съ опредѣленіемъ сѣры. Жидкость, отфильтрованную отъ осадка сѣрнокислаго барія, обрабатываютъ сѣрной кислотой для удаленія избытка хлористаго барія; фильтратъ пересыщаютъ амміакомъ и прибавляютъ сѣрнистаго аммонія для удаленія марганца. Изъ фильтрата осаждаютъ фосфорную кислоту магнезіальной смѣсью.

**Примѣнимость способовъ.** Видоизмѣненіе способа Riley'а требуетъ больше времени, чѣмъ оба предъидущіе способа. Способы Kessler'а и Gintl'я слишкомъ затруднительны и требуютъ также много времени.

<sup>1)</sup> Michaelis, Anorgan. Chemie IV, 1, S. 897.

#### 4. Упрощенный способъ.

Если въ желѣзѣ, испытываемомъ на содержаніе фосфора, не содержится кремній, то способъ можетъ быть значительно упрощенъ. Тогда незачѣмъ послѣ растворенія выпаривать до суха и прокаливать.

Берутъ 1 гр. желѣзныхъ опилокъ, растворяютъ въ азотной кислотѣ и при раствореніи поступаютъ вообще, какъ указано раньше. Для разложенія углеродистыхъ соединений жидкость кипятятъ съ небольшимъ количествомъ раствора марганцовокислаго калия, а затѣмъ съ нѣсколькими каплями соляной кислоты. Объемъ жидкости не долженъ превышать 25 куб. с. Послѣ этого прибавляютъ 50 куб. с. раствора молибденовой соли (по Финкелеру, стр. 197, примѣчаніе), оставляютъ на 4 часа стоять при 40° С. и фильтруютъ черезъ взвѣшенный фильтръ. Затѣмъ осадокъ промываютъ слабымъ растворомъ молибденовой соли, а подъ конецъ водой, содержащей 1% азотной кислоты, высушиваютъ при 120° С. и взвѣшиваютъ. Осадокъ содержитъ 1,65% фосфора. При нагреваніи до 40° С. можетъ осѣсть немного молибденовой кислоты, поэтому лучше осадокъ опять растворить въ аммиакѣ и осадить фосфорную кислоту магнезiальной смѣсью.

#### Сравнительныя достоинства вѣсовыхъ способовъ.

На германскихъ металлургическихъ заводахъ отдають предпочтеніе способу съ молибденовой солью, при этомъ особенно рекомендуется принимать во вниманіе правила Финкелера.

Впрочемъ, при тщательной работѣ, способъ съ уксусной кислотой даетъ не менѣ хорошіе результаты. Оба метода — съ уксусной кислотой и съ молибденовой солью — могутъ быть примѣняемы только въ отсутствіи титана. Во всякомъ случаѣ, титанъ встрѣчается въ желѣзѣ довольно рѣдко. Измѣненія, указанные подъ 3 (стр. 196), не могутъ быть рекомендованы. Упрощенный способъ см. выше рѣдко находить примѣненіе, такъ какъ, собственно, кремній почти всегда присутствуетъ.

## В. Объемные способы.

### Способъ при помощи центрофугированія.

Eggertz первый предложилъ опредѣлить содержание фосфора по объему осадка, содержащаго фосфоръ<sup>1)</sup>, но только въ послѣднее время способъ этотъ нашелъ распространение въ Америкѣ, благодаря примѣненію отдѣленія на центрофугахъ, и доведенъ до достаточной степени точности, но съ тѣмъ, однако, ограниченіемъ, что онъ можетъ быть употребленъ только для сортовъ желѣза, бѣдныхъ углеродомъ и не богатыхъ фосфоромъ.

Фиг. 52.



Сосудъ для осажденія  
фосфорной кислоты.

Методъ этотъ нашелъ распространение также и въ Германіи, такъ напримѣръ, въ Reine и Neunkirchen примѣняютъ для опредѣленія фосфора во многихъ сортахъ литого желѣза исключительно этотъ способъ.

Испытуемое желѣзо не должно содержать больше 0,12% углерода и должно быть бѣдно содержаніемъ кремнія, но за то опредѣленіе фосфора продолжается не болѣе полчаса и получаютъ результаты съ точностью до 0,01%.

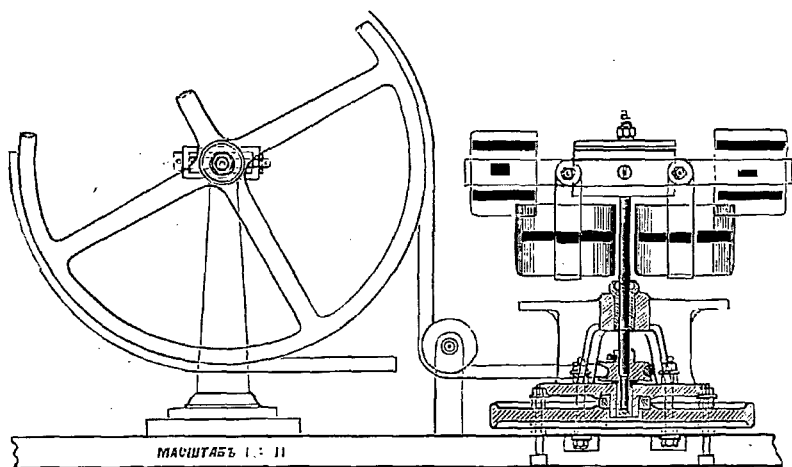
1,2 гр. опилокъ обливаютъ въ пробиркѣ (размѣры ея: 18 сант. длины и 3—3,5 сант. ширины) 15 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2; при этомъ пробирку кладутъ наклонно на песчаную баню. Послѣ полного растворенія кипятятъ растворъ еще 2 минуты. Между тѣмъ въ сосудъ для осажденія наливаютъ 30 куб. с. крѣпкаго раствора молибденовой кислоты. Теперь приливаютъ сюда растворъ желѣза, промываютъ пробирку 10 куб. сант. насыщенной на холоду раствора азотнокислаго аммонія и жидкость эту также вливаютъ въ сосудъ для осажденія. Послѣдній закрываютъ немедленно резиновой пробкой и сильно взбалтываютъ въ теченіе одной минуты. Такъ какъ часть образовавшейся желтой соли осѣдаетъ плотно на стѣнкахъ сосуда, въ особенности при маломъ содержаніи фосфора въ растворѣ, то, чтобъ помѣшать осѣданію, натираютъ стѣнки со-

<sup>1)</sup> „Berg- und Hüttenmännische Zeitung“ 1860, S. 412.

суда передъ взбалтываніемъ гусинымъ перомъ или резиновой кисточкой.

Приготовленный такимъ образомъ сосудъ для осажденія, изображенный на фигурѣ 52, ставятъ вмѣстѣ съ другими подобными сосудами, содержащими также пробы на фосфоръ, въ припаянныя другъ къ другу жестяныя гильзы, а послѣднія вставляются въ ведро, которое въ состояніи покоя виситъ вертикально. —

Фиг. 53.



Аппаратъ для центрофугированія.

Сосуды для осажденія (фиг. 52) употребляются теперь въ желѣззаводской лабораторіи Берлинской Горной Академіи не съ коническими, а съ цилиндрическими измѣрительными трубками, которыя и вставляются въ резиновыя пробки *a*. Аппаратъ этотъ (фиг. 53) построенъ для Берлинской Горной Академіи по патенту доктора *Wagners'a Leopold'омъ*, *Ziegler'омъ* въ Берлинѣ и работаетъ весьма хорошо.

Затѣмъ, прикрывъ желѣзнымъ колоколомъ, приводятъ аппаратъ въ движеніе.

Висяція ведра принимаютъ вслѣдствіе вращенія горизонтальное положеніе, обозначенное на фигурѣ пунктиромъ. Маховикъ дѣлаетъ 120 оборотовъ въ минуту и вслѣдствіе передачи  $1 : 8\frac{1}{2}$ , ведра дѣлаютъ 1000 оборотовъ въ минуту.

Послѣ такого вращения, въ теченіе одной минуты содержимое сосудовъ для осажденія становится совершенно прозрачнымъ и весь осадокъ фосфорномолибденовой соли находится въ нижней измѣрительной трубкѣ. Если верхній слой осадка лежитъ не совсѣмъ горизонтально, то его выравниваютъ стеклянной палочкой или платиновой проволокой и отсчитываютъ занимаемый имъ объемъ. Болѣе продолжительное вращеніе влечетъ за собой нѣкоторое уплотненіе осадка (объемъ уменьшается, напримѣръ, съ 40 на 39), поэтому рекомендуется во всѣхъ случаяхъ употреблять одно и то же время для вращения.

Для сохраненія постоянно одинаковой скорости вращения верхняя цапфа (*a*) вращательной машины снабжена стекляннымъ сосудомъ, наполненнымъ частью воздухомъ, частью глицериномъ. При вращеніи глицеринъ подымается по стѣнкамъ сосуда и по мѣсту нахождения пузырька воздуха можно непосредственно отсчитывать число оборотовъ.

Сосуды для осажденія, употребляемые въ Берлинской желѣззаводской лабораторіи, сдѣланы изъ стеклянной трубки діаметромъ въ 40 мм.; объемъ каждаго отъ 60 до 70 куб. сант. Сверху они заканчиваются короткой суженой шейкой діаметромъ въ 15 мм.; внизу — цилиндрической трубкой въ 40 мм. длины и 2,5 мм. въ діаметрѣ. 0,2 куб. сант. объема узкой трубки раздѣлены на 40 равныхъ объемовъ, каждый по 5 куб. сант.; такой объемъ трубки, наполненный послѣ вращения желтымъ осадкомъ фосфорномолибденовой соли при вѣсѣ въ 1,2 гр. соотвѣтствуетъ точно 0,01% фосфора. Растворъ молибденовой кислоты достаточной крѣпости получаютъ раствореніемъ 100 гр. молибденовой кислоты въ 400 куб. сант. амміаку уд. в. 0,96, послѣ чего растворъ фильтруютъ и вливаютъ въ 1500 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2, хорошо охлажденной холодной водой. Въмѣсто молибденовой кислоты можно взять соотвѣтствующее количество кристаллическаго молибденовокислаго аммонія, находящагося въ продажѣ въ болѣе чистомъ видѣ, чѣмъ молибденовая кислота.

Прозрачная жидкость, слитая пипеткой и насыщенная кристаллами азотнокислаго аммонія, даетъ въ большинствѣ случаевъ послѣ 12 часоваго стоянія нѣкоторое, хотя и малое количество осадка желтой соли. Но послѣдней слиш-

комъ мало, чтобъ вліять на примѣненіе способа, такъ какъ количество это по многочисленнымъ изслѣдованіямъ не превышаетъ 0,4% фосфора. Прибавленіе твердаго азотнокислаго аммонія въ сосуды для осажденія не требуется въ виду избытка употребленнаго концентрированнаго раствора молибденовой кислоты, однако-жъ, такое прибавленіе весьма полезно, такъ какъ способствуетъ быстрому выдѣленію микрокристаллическаго осадка фосфорномолибденовой соли.

Для того, чтобъ осадокъ фосфора не приставалъ къ стѣнкамъ сосуда, всполаскиваютъ послѣдній передъ употребленіемъ сперва 10%-нымъ растворомъ амміака, затѣмъ водой, послѣ этого горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, а подъ конецъ опять водой <sup>1)</sup>).

**Примѣнимость способа.** Только что описанный способъ опредѣленія фосфора можетъ быть также употребленъ для сортовъ желѣза, содержащихъ кремній и богатыхъ углеродомъ, если при одинаковомъ составѣ этихъ сортовъ желѣза, ошибки будутъ опредѣлены эмпирически. При такомъ ограниченніи, методъ этотъ, на примѣръ, можетъ быть примѣненъ, если требуется доказать, что содержаніе фосфора въ испытуемомъ желѣзѣ не больше опредѣленной максимальной нормы.

## 2. Другіе способы.

Eggertz предложилъ осадокъ полученный въ подобномъ, же сосудѣ, какъ и при методѣ вращенія, но съ открытой внизу измѣрительной трубкой, сдвинуть иглой до опредѣленной плотности; но эта работа зависитъ вполне отъ индивидуальныхъ способностей, въ то время, какъ обработка посредствомъ вращательнаго аппарата опредѣленнаго діаметра и при одинаковомъ числѣ оборотовъ даетъ всегда одинаковую плотность.

Еще менѣе надеженъ способъ, по которому осадокъ смываютъ въ измѣрительную трубку, въ которой онъ осѣдаетъ въ теченіе часа, такъ какъ плотность такихъ осадковъ бываетъ весьма различная.

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“, 1891, S. 670.

### С. Определе́ніе по удѣльному вѣсу.

(по Popper'у и Metz'у).

Хотя определе́ніе фосфора въ желѣзѣ по удѣльному вѣсу съ достаточной точностью и трудно выполнимо, однако, методъ этотъ заслуживаетъ быть упомянутымъ <sup>1)</sup>.

Опредѣляютъ удѣльный вѣсъ осадка S, который, напр., для фосфорно-молибденовоамміачной соли найденъ равнымъ 3,252, значить, абсолютный вѣсъ осадка будетъ

$$P = \frac{S}{S-s} (G-g),$$

гдѣ G есть вѣсъ пикнометра съ осадкомъ и жидкостью, g— вѣсъ пикнометра съ жидкостью, s—удѣльный вѣсъ жидкости

Вмѣстѣ съ пикнометромъ употребляютъ сосудъ вмѣстимостью въ 200—260 куб. сант. и формою вращательнаго сосуда, но съ краномъ на концѣ нижней трубки; когда осадокъ фосфорной соли осядетъ, то наполняютъ пикнометръ сперва чистымъ растворомъ и взвѣшиваютъ, послѣ этого вносятъ осадокъ въ пикнометръ, остатокъ объема дополняютъ жидкостью и пикнометръ опять взвѣшиваютъ.

### Сравнительныя достоинства споеобовъ определе́нія фосфора.

Для точныхъ определе́ній фосфора самымъ лучшимъ способомъ можетъ считаться измѣненный Finkener'омъ способъ съ молибденовой солью, въ особенности, если время въ расчетъ не принимается. Для скорыхъ определе́ній можетъ быть рекомендованъ исключительно способъ посредствомъ враще́нія; другіе скорые способы, какъ колориметрическій, основанный на интенсивности синяго окрашиванія раствора осадка фосфорной соли въ фосфорно-вастистокисломъ патріѣ (Natriumhypophosphit по Namias <sup>2)</sup>), такъ и объемный, основанный на окисленіи молибденовой кислоты, раскисленной посредствомъ цинка и сѣрной кислоты <sup>3)</sup>, здѣсь разсматриваться не будутъ, такъ какъ они, по изслѣдова-

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1891, S. 671.

<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1890, S. 1060.

<sup>3)</sup> Die chemische Untersuchung des Eisens nach A. A. Blair, deutsch von L. Rürup, Seite 76.



ніямъ въ Горной Академіи, не представляютъ никакой выгоды ни по времени, ни по точности получаемыхъ результатовъ, а посему въ желѣзнодорожныхъ лабораторіяхъ употребляемы быть не могутъ.

Способы, дающіе возможность опредѣлить фосфоръ въ желѣзѣ, содержащемъ титанъ, будутъ описаны въ отдѣлѣ объ опредѣленіи титана.

---

## VI. Опредѣленіе мѣди.

### Открытие присутствія мѣди.

1 до 2 гр. желѣза растворяютъ въ азотной кислотѣ уд. в. 1,18, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ совершенно до суха, нагрѣваютъ осадокъ до краснаго каленія для разложенія азотно-кислыхъ солей и отдѣляютъ кремнеземъ (срав. стр. 129). Остатокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, фильтруютъ, жидкость нейтрализуютъ немного (должна остаться слабо-кислая реакція) и пропускаютъ въ растворъ сѣрководородъ, затѣмъ жидкость фильтруютъ, остатокъ промываютъ, растворяютъ въ азотной кислотѣ и пересыщаютъ растворъ амміакомъ. Синее окрашиваніе жидкости указываетъ на присутствіе мѣди.

Если-же имѣются еще и другіе металлы, осаждаемые сѣрководородомъ, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

Растворяютъ желѣзо въ азотной кислотѣ, прибавляютъ нѣкоторое количество чистой сѣрной кислоты и выпариваютъ до полного удаленія азотной кислоты. Жидкость разбавляютъ осторожно водой и фильтруютъ; остатокъ, оставшійся нераствореннымъ, сплавляютъ съ содой и селитрой, растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ сѣрной кислоты и выпариваютъ до полного удаленія азотной кислоты, затѣмъ жидкость разбавляютъ водой, фильтруютъ и кипятятъ соединенные сѣрнокислые растворы съ сѣрнистокислымъ аммоніемъ до тѣхъ поръ, пока большая часть окисной соли желѣза окислится въ закисную соль, послѣ чего жидкость снова разбавляютъ водой и осаждаютъ при 70° сѣрководородомъ. Осадокъ, если это нужно, освобождаютъ отъ избытка сѣры сѣр-

нистымъ углеродомъ, растворяють въ слабой азотной кислотѣ и прибавляютъ желѣзистосинеродистаго калия (желтой соли). Краснобурый осадокъ или свѣтлая буравотокрасная муть (при маломъ содержаніи) указываетъ на присутствіе мѣди.

## Опредѣленіе мѣди.

### 1. Определѣніе въсовымъ путемъ.

#### 1. Отдѣленіе мѣди.

Способъ опредѣленія мѣди въ желѣзѣ состоитъ въ томъ, что желѣзо растворяють въ хлористоводородной кислотѣ и мѣдь осаждаютъ въ видѣ сѣрнистой мѣди. Осажденіе происходитъ посредствомъ сѣроводорода или также сѣрноватисто-натріевой соли. Менѣе цѣлесообразенъ способъ растворенія въ азотной кислотѣ, такъ какъ здѣсь требуется потомъ раскисленіе желѣза, прежде чѣмъ осадить сѣроводородомъ.

Самое простое, это осажденіе мѣди изъ раствора, получаемого при опредѣленіи сѣры, такъ какъ въ такомъ растворѣ все желѣзо находится въ хлористомъ (т. е. закисномъ) соединеніи.

Въ исключительныхъ случаяхъ осаждаютъ мѣдь изъ раствора непосредственно гальваническимъ путемъ.

#### А. Осажденіе въ видѣ полусѣрнистой мѣди.

##### а) Раствореніе въ хлористоводородной кислотѣ.

(Берлинскій способъ).

Растворяють 5 гр. желѣза въ 50 куб. сант. хлористоводородной кислоты безъ доступа воздуха (колбу закрываютъ пробкой съ клапаномъ Бунзена), прибавляютъ 100 куб. с. сѣроводородной воды и нагрѣваютъ, жидкость фильтруютъ и осадокъ промываютъ водой, къ которой прибавлено немного сѣроводородной воды и капля сѣрной кислоты. Влажный фильтръ, сперва нагрѣваютъ въ платиновомъ тиглѣ, затѣмъ прокаливаютъ и даютъ въ теченіе 5—10 минутъ окислиться при доступѣ воздуха. Осадокъ растворяють въ соляной кислотѣ, фильтруютъ и фильтратъ осаждаютъ сѣроводородомъ.

Если предварительно требуется еще опредѣлить сѣру, то примѣняютъ способъ съ бромомъ (срав. стр. 176 и др.) и осаждаютъ мѣдь изъ раствора, оставшагося въ колбѣ (стр. 180, осажденіе).

## б) Раствореніе въ азотной кислотѣ.

### α) Американскій способъ.

Желѣзныя опилки (отъ 5 до 10 гр.) растворяютъ въ 40 до 80 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2, растворъ выпариваютъ до суха, остатокъ нагрѣваютъ до полного почти разложенія всего азотнокислаго желѣза. Затѣмъ, послѣ охлажденія, прибавляютъ отъ 30 до 60 куб. сант. хлористоводородной кислоты и медленно нагрѣваютъ до полного растворенія всей окиси желѣза. Послѣ этого жидкость опять выпариваютъ и по охлажденіи растворяютъ въ 30 до 60 куб. с. хлористоводородной кислоты; растворъ разбавляютъ и фильтруютъ <sup>1)</sup>). Фильтратъ разбавляютъ водой до 250 куб. сант. и нагрѣваютъ почти до кипѣнія. Затѣмъ его удаляютъ отъ пламени и прибавляютъ сѣрнестокислаго аммонія до появленія крѣпкаго запаха сѣрнистой кислоты. Послѣ этого приливаютъ амміаку до начала появленія осадка, который растворяютъ въ нѣсколькихъ капляхъ хлористоводородной кислоты. Къ этому раствору, имѣющему почти нейтральную реакцію, содержащему желѣзо въ хлористомъ (закисномъ соединеніи и заключающему избытокъ сѣрнистой кислоты, прибавляютъ 5 куб. сант. хлористоводородной кислоты, чтобы сдѣлать растворъ кислымъ и чтобы разложить избытокъ сѣрнестокислаго аммонія; растворъ кипятятъ, пропуская черезъ него струю угольной кислоты, до полного удаленія сѣрнистой кислоты, послѣ чего пропускаютъ минутъ 15 струю сѣроводорода для осажденія мѣди, затѣмъ жидкость оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ и осадокъ отфильтровываютъ. Если въ желѣзѣ содержится еще мышьякъ, то онъ осѣдаетъ вмѣстѣ съ мѣдью; его отдѣляютъ отъ послѣдней сѣрнистымъ калиемъ (см. отдѣлъ мышьякъ).

<sup>1)</sup> Если требуется одновременно опредѣлить еще и кремній, то нечистый кремнезѣмъ обрабатываютъ, какъ указано на стр. 129.

β) Нѣмецкій способъ. <sup>1)</sup>

Желѣзо растворяють въ 60 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2 въ фарфоровой чашкѣ вмѣстимостью въ 160 до 200 куб. сант., выпаривають до суха (прибавивъ подъ конецъ выпариванія 5 гр. азотнокислаго аммонія) на песчаной банѣ, затѣмъ жидкость нагрѣвають на голомъ огнѣ до полного разложенія всѣхъ азотнокислыхъ солей и углеродистыхъ составныхъ частей.

Осадокъ растворяють при нагрѣваніи въ дымящейся соляной кислотѣ, разбавляютъ и фильтруютъ. Въ растворъ, нагрѣтый до 70°, пропускають сѣроводородъ до тѣхъ поръ, пока перестанетъ получаться осадокъ, который отфильтровываютъ.

## с) Другіе способы.

1. Для чугуна особенно примѣнимъ слѣдующій методъ: пробу растворяють въ царской водкѣ, жидкость выпаривають до суха, и остатокъ растворяють опять въ хлористоводородной кислотѣ. Послѣ фильтрованія, желѣзо въ фильтратѣ раскисляютъ сѣрнистокислымъ аммоніемъ, кипятятъ жидкость для удаленія избытка сѣрнистой кислоты и осаждаютъ мѣдь сѣроводородомъ.

2. Вмѣсто осажденія мѣди сѣроводородомъ, можно выдѣлить ее изъ сѣрнокислаго раствора сѣрноватистокислымъ натріемъ (*Natrium hyposulfit*). Для этого растворяють желѣзные опилки въ разбавленной сѣрной кислотѣ (1 : 10), разбавляютъ растворъ горячей водой до 500 куб. сант., кипятятъ и прибавляютъ сѣрноватистонатріевой соли (3 гр. въ растворѣ въ 10 куб. с. горячей воды); жидкость снова кипятятъ, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ и промываютъ горячей водой.

3. Вмѣсто сѣрноватистонатріевой соли, употребляемой для раскисленія желѣза, можно также примѣнить фосфоноватистонатріевую (*Natrium hypophosphit*), которая имѣетъ то преимущество, что избытокъ ея можетъ оставаться не удаленнымъ <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1889, 1, стр. 404.

<sup>2)</sup> Graham-Otto, 5 Aufl. 4, 1, стр. 896.

На этомъ основаніи Reis выработалъ слѣдующій методъ: 10 гр. желѣза растворяютъ при нагрѣваніи въ стаканѣ въ 100 куб. сант. концентрированной соляной кислоты, разбавленной 50 куб. с. воды (15 минутъ для зеркальнаго чугуна въ противномъ случаѣ около часу). Послѣ полного растворенія прибавляютъ 30 куб. сант. перекиси водорода, нагрѣваютъ жидкость минутъ 10, прибавляютъ въ твердомъ видѣ 5 гр. фосфорноватистокислаго натрія и снова нагрѣваютъ до кипѣнія, затѣмъ разбавляютъ растворъ горячей водой до 600—700 куб. с. и прибавляютъ 10 куб. сант. тиугольной соли аммонія (ammonium sulfocarbonat) при взбалтываніи. Полученный темнобурый осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ лнтромъ горячей воды, куда прибавлены 10 куб. сант. тиугольной соли аммонія и 20 куб. с. концентрированной соляной кислоты.

4. Если желаютъ получить мѣдь въ остаткѣ, остающемся отъ растворенія, то употребляютъ разбавленную сѣрнучо кислоту (1 : 4).

По Reinhardt'у остается, напр., въ Томасовомъ желѣзѣ, вся мѣдь въ остаткѣ.

## **2. Обработка мѣди, осажденной въ видѣ сѣрнистой мѣди.**

Осажденную и промытую сѣрнистую мѣдь или растворяютъ вновь и осаждаютъ электролитическимъ способомъ въ видѣ металлической мѣди или же переводятъ въ полусѣрнистую мѣдь или въ окись мѣди.

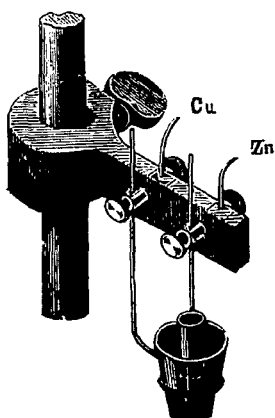
### **а) Электролитическій способъ**

(по Luckow'у).

Осадокъ, полученный послѣ осажденія сѣрводородомъ и отфильтрованный отъ раствора, помѣщаютъ вмѣстѣ съ фильтромъ въ фарфоровый тигель, гдѣ его сушатъ и прокалываютъ; по охлажденіи тигля прибавляютъ туда азотной кислоты и нѣсколько капель сѣрной кислоты и нагрѣваютъ, при чемъ тигель долженъ быть прикрытъ маленькимъ часовымъ стеклышкомъ. Какъ только сѣрнистые металлы растворятся крyнку, снимаютъ и выпариваютъ растворъ до тѣхъ

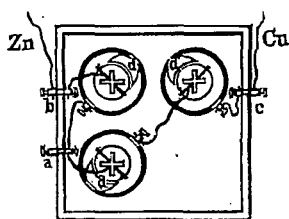
поръ, пока будетъ удалена вся азотная кислота и прекратится выдѣленіе паровъ сѣрной кислоты. Послѣ этого даютъ тиглю охладиться, растворяютъ образовавшуюся сѣрнистую мѣдь въ небольшомъ количествѣ воды, слабо нагреваютъ растворъ и переливаютъ его въ платиновый тигель, чтобы выдѣлить мѣдь электролитическимъ путемъ.

Фиг. 54.



Платиновый тигель для осажденія.

Фиг. 55.



Батарея.

Платиновый тигель вставляютъ въ небольшое кольцо изъ желтой мѣди (см. фиг. 54), которое соединено съ мѣднымъ электродомъ батареи (помощью клеммы). Въ растворъ вставляютъ небольшой платиновый цилиндрикъ, соединенный съ цинковымъ электродомъ батареи. Батарея состоитъ изъ 3-хъ маленькихъ элементовъ Даниэля или Мейдингера (фиг. 55), электроды которыхъ соединены между собою клеммами *a*, *b* и *c*; клеммы *a* и *b* даютъ возможность включить въ дѣйствіе два или три элемента. Въмѣсто батареи можно также употреблять слабый термоэлектрический столбъ *Gülchpeг'a*, изображенный и описанный въ отдѣлѣ объ опредѣленіи кобальта и никкеля. Платиновый цилиндрикъ вѣситъ около 3—4 граммовъ. Тигель, во избѣжаніе разбрызгиванія, прикрываютъ часовымъ стеклышкомъ. Гораздо правильнѣе выдѣлить осадокъ мѣди на стѣнки платинового цилиндрика, чѣмъ на дно тигля, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ оса-

докъ легко можетъ содержать постороннія примѣси, какъ уголь, кремнеземъ и пр. Въ теченіе нѣсколькихъ часовъ мѣдь осаждается сполна, въ чемъ легко убѣдиться, прибавивъ въ тигель нѣсколько кубич. сантим. воды и размѣшавъ платиновымъ цилиндромъ, черезъ полчаса наблюдаютъ, не поднялся ли слой мѣди на стѣнкахъ цилиндра выше прежняго. Послѣ этого токъ прерываютъ и быстро вынимаютъ цилиндрикъ изъ жидкости, промываютъ его холодной водой и алкоголемъ, высушиваютъ при  $100^{\circ}$  Ц. и взвѣшиваютъ.

Разность обоихъ взвѣшиваній-до и послѣ осажденія — даетъ количество мѣди.

**Примѣненіе способа.** Этотъ методъ примѣняютъ тогда, когда осаждешіе производилось сѣрноватистокислымъ натріемъ (ср. стр. 209 с, 2). Осадокъ высушиваютъ и помѣщаютъ его вмѣстѣ съ обугленнымъ фильтромъ въ стаканъ. Нагрѣваютъ съ царской водкой, разбавляютъ горячей водой и фильтруютъ. Остатокъ промываютъ, прибавляютъ къ фильтрату нѣсколько капель сѣрной кислоты, выпариваютъ жидкость до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться пары сѣрной кислоты охлаждають, затѣмъ разводятъ водой и вливаютъ растворъ въ платиновый тигель для электролитическаго осажденія.

#### в) Опредѣленіе въ видѣ полусѣрнистой мѣди.

Сѣрнистую мѣдь, осажденную сѣроводородомъ, смѣшиваютъ съ сѣрой и прокаливаютъ въ струѣ водорода въ тиглѣ Rosé (стр. 141), превращая ее такимъ образомъ въ постоянное соединеніе — полусѣрнистую мѣдь ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), содержащую 79,85% мѣди.

При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: высушенный осадокъ отдѣляютъ по возможности полно отъ фильтра и кладутъ на глянцевитую бумагу, фильтръ сжигаютъ въ фарфоромъ тиглѣ и помѣщаютъ туда осадокъ сѣрнистой мѣди, смѣшанный съ сѣрнымъ цвѣтомъ объемомъ вдвое больше зола фильтра; прикрываютъ тигель крышкой, пропускаютъ минутъ пять водородъ черезъ фарфоровую трубку, постепенно накаливаютъ минутъ 20, и затѣмъ даютъ осадку медленно охладиться, не прерывая струи водорода.



**Примѣненіе способа.** Этотъ методъ примѣняется всегда въ томъ случаѣ, когда въ желѣзѣ, обработанномъ по способу съ соляной кислотой (стр. 208 А, а), содержится сравнительно много мѣди.

### с) Опредѣленіе въ виды окиси мѣди.

Полученная осажденіемъ сѣрнистая мѣдь можетъ быть также превращена и въ окись мѣди, для чего ее растворяютъ въ царской водкѣ. Растворъ выпариваютъ почти до суха, разбавляютъ горячей водой, нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ небольшой избытокъ разбавленнаго раствора ѣдкаго натра или кали. Затѣмъ жидкость фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ (не содержащій золы) и промываютъ горячей водой. Осадокъ, высушивъ, помѣщаютъ въ платиновый тигель, фильтръ сжигаютъ отдѣльно и добавляют его золу въ осадку; смачиваютъ осадокъ азотной кислотой, нагреваютъ постепенно до краснаго каленія, охлаждаютъ и взвѣшиваютъ окись мѣди (SiO), содержащую 79,85% мѣди.

Еще лучше только что промытый еще влажный осадокъ вмѣстѣ съ фильтромъ высушить осторожно въ фарфоровомъ или платиновомъ тиглѣ, сжечь фильтръ и прокалить все вмѣстѣ минутъ 10<sup>1</sup>).

**Оцѣнка способа.** Опредѣленіе это даетъ не совсѣмъ точные результаты, такъ какъ окись мѣди содержитъ всегда немного щелочи, однако-жъ способомъ этимъ можно пользоваться, если испытуемый матеріалъ, содержащій мало мѣди, былъ предварительно подвергнутъ изслѣдованію по способу 1, А. а (стр. ). Малыя количества сѣрнистой мѣди могутъ быть окислены въ платиновомъ тиглѣ въ окись мѣди, -въ присутствіи даже значительнаго количества сѣры не прибѣгая, слѣдовательно, къ предварительному растворенію.

## II. Колориметрическіе способы.

Уже Eggeitz'омъ было предложено опредѣлить содержаніе мѣди въ желѣзѣ посредствомъ окрашиванія амміачнаго раствора.

<sup>1</sup>) Ср. „Stahl und Eisen“ 1890, II, стр. 627. — 2) Kerl. Fortschritte S. 30.

Perillon значительно улучшилъ этотъ первоначально очень неточный методъ

При этомъ поступаютъ такъ: 5 гр. желѣза растворяютъ въ концентрированной соляной кислотѣ и растворъ фильтруютъ; на фильтръ наливаютъ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ горячей азотной кислоты, фильтратъ выпариваютъ съ соляной кислотой и осаждаютъ при 80°С. мѣдь сѣрководородомъ. Жидкость снова фильтруютъ, осадокъ высушиваютъ, сѣрнистую мѣдь окисляютъ въ платиновомъ тиглѣ и растворяютъ потомъ въ небольшомъ количествѣ азотной кислоты и нѣсколькихъ капляхъ сѣрной кислоты. Затѣмъ нагреваютъ растворъ при 200° С — до полного удаления сѣрной кислоты, прибавляютъ амміаку и разбавляютъ до 10 куб. с. Теперь жидкость фильтруютъ и фильтратъ, находящійся въ калиброванной трубкѣ, сравниваютъ съ готовыми растворами мѣди.

Однакожь и это видоизмѣненіе способа даетъ, въ особенности при маломъ содержаніи мѣди, недостаточно точные результаты.

### **Сравнительныя достоинства епоеобовъ опредѣленія мѣди.**

Больше всего можно рекомендовать раствореніе желѣза (содержащаго мѣдь) въ хлористоводородной кислотѣ (стр. 208) и осажденіе сѣрководородомъ. —

Если желѣзо содержитъ мало мѣди, то получаютъ достаточно точные результаты при переводѣ сѣрнистой мѣди въ окись мѣди посредствомъ окисленія (Rösten) и взвѣшиваніи окиси мѣди по способу 2, с (стр. 213).

При содержаніи значительнаго количества мѣди, гораздо целесообразнѣе примѣнить электролитическій методъ или-же взвѣшиваніе въ видѣ полусѣрнистой мѣди. Для очень точныхъ опредѣленій можетъ быть рекомендовано во всѣхъ случаяхъ-взвѣшиваніе въ видѣ полусѣрнистой мѣди (2. б, (стр. 212).

Относительно употребленія для мѣди способа съ эфиромъ (стр. 158 и сл.) — ср. данныя въ отдѣлѣ объ опредѣленіи кобальта и никкеля стр. 216

## VII. Опредѣленіе кобальта и никкеля.

---

Кобальтъ и никкель встрѣчаются въ желѣзныхъ рудахъ почти всегда вмѣстѣ, а поэтому они сопровождаютъ другъ друга и въ желѣзѣ. — Такъ какъ продажный никкель, употребляемый для сплавовъ желѣза и никкеля, рѣдко бываетъ свободенъ отъ кобальта, то опредѣляютъ всегда одновременно оба металла. Въ виду малаго содержанія кобальта, довольствуются обыкновенно общимъ опредѣленіемъ обоихъ металловъ и отдѣляютъ ихъ другъ отъ друга только въ рѣдкихъ случаяхъ.

### Открытіе присутствія кобальта и никкеля.

10 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяютъ въ не сильно разбавленной соляной кислотѣ безъ достуна воздуха (въ колбѣ съ клапаномъ Бунзена) въ нагрѣтомъ растворѣ осаждаютъ мѣдь и мышьякъ сѣроводородомъ и фильтруютъ фильтратъ окисляютъ азотной кислотой и обрабатываютъ его дальше по способу съ уксусной кислотой (сравн. стр. 140) и отфильтровываютъ отъ осадка желѣза. Новый фильтратъ концентрируютъ, и прибавивъ къ нему уксуснокислаго аммонія и уксусной кислоты, насыщаютъ на холоду сѣроводородомъ и потомъ нагрѣваютъ на водяной банѣ, при чемъ кобальтъ и никкель осѣдаютъ въ видѣ черныхъ сѣрнистыхъ металловъ; осадокъ съ фильтромъ прокаливаютъ и остатокъ растворяютъ при нагрѣваніи въ нѣсколькихъ капляхъ азотной кислоты. Растворъ выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ, остатокъ растворяютъ въ небольшомъ ко-

личествѣ воды, прибавляютъ достаточно большое количество азотистоокислаго калия и слабо подкисляютъ уксусной кислотой. Черезъ нѣкоторое время появляется (если имѣется кобальтъ) желтобурый осадокъ. Фильтратъ отъ этого осадка если присутствуетъ никель, даетъ по насыщеніи его ѣдкимъ кали осадокъ яблочнозеленаго гидрата окиси никкеля.

Опытные въ работѣ съ паяльной трубкой могутъ замѣтить, что окиси металловъ, полученные при прокаливаніи фильтра съ чернымъ осадкомъ сѣрнистаго кобальта и сѣрнистаго никкеля, сплавленные съ бурой, даютъ въ присутствіи кобальта синее стекло.

Если же, наоборотъ, проба въ окислительномъ пламени даетъ въ горячемъ состояніи фіолетовое стекло, а въ холодномъ видѣ—блѣдное красное (гвоздично-бурое) и если оно, кромѣ того, въ восстановительномъ пламени дѣлается сѣрымъ или мутнымъ, то это указываетъ на присутствіе никкеля. Однако, даже малыя количества кобальта маскируютъ эту реакцію на никкель. Впрочемъ, если присутствіе кобальта доказано, то незачѣмъ пробовать на никкель, такъ какъ кобальтъ безъ никкеля въ желѣзѣ не встрѣчается.

Для качественного опредѣленія кобальта и никкеля можно съ хорошимъ успѣхомъ примѣнить способъ съ нитрозо- $\beta$ -нафтоломъ, описанный на стр. 221.

## Опредѣленіе кобальта и никкеля.

### 1. Способъ съ эфиромъ.

(Методъ Rothe).

Способъ Rothe, описанный на стр. 158, весьма пригодный для опредѣленія марганца, можетъ быть также рекомендованъ для кобальта и никкеля, какъ точный и простой способъ отдѣленія этихъ металловъ отъ желѣза.

При работѣ по этому способу нужно принять къ свѣдѣнію тѣ мѣры предосторожности, которыя указаны на стр. 164 и 165. Полученный свободный отъ желѣза или же блѣдный желѣзомъ растворъ обрабатываютъ по ниже описанному способу 2 съ того момента, когда растворъ приготовленъ къ отдѣленію желѣза.

## 2. Прѣжній способъ.

3 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ уд. в. 1, 2, выпариваютъ до суха и нагрѣваютъ до полного разложенія углеродистаго вещества; по охлажденіи прибавляютъ 30 куб. сант. соляной кислоты уд. в. 1, 19, нагрѣваютъ до растворенія всей окиси желѣза и выпариваютъ жидкость до суха, — до полного удаленія всей азотной кислоты. Затѣмъ остатокъ растворяютъ опять въ 10 куб. сант. соляной кислоты и выпариваютъ до сиропообразной консистенціи.

Послѣ того разбавляютъ растворъ холодной водой до 100 куб. с., фильтруютъ и промываютъ, если остался какой нибудь остатокъ.

Къ раствору прибавляютъ углекислаго натрія при сильномъ взбалтываніи до тѣхъ поръ, пока не появится темно-красное окрашиваніе и пока получится маленькій исчезающій при взбалтываніи осадокъ, тогда прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты, взбалтываютъ и даютъ нѣсколько минутъ стоять; остающійся осадокъ долженъ быть растворенъ въ нѣсколькихъ капляхъ хлористоводородной кислоты.

Къ прозрачному раствору прибавляютъ уксуснокислаго натрія, раствореннаго въ небольшомъ количествѣ воды, а затѣмъ горячей воды до объема въ 700 куб. сант. и кипятятъ жидкость минутъ десять. По удаленіи раствора отъ пламени выпадаетъ осадокъ; большую часть прозрачной жидкости сливаютъ черезъ фильтръ, на который перемѣщаютъ потомъ и осадокъ, который затѣмъ промываютъ горячей водой.

Осадокъ этотъ основнаго уксуснокислаго желѣза растворяютъ въ небольшомъ количествѣ горячей соляной кислоты; охлажденный растворъ опять нейтрализуютъ, разбавляютъ сильно водой и, прибавивъ къ нему растворъ уксуснокислаго натрія, нагрѣваютъ до кипѣнія. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, осадокъ промываютъ кипящей водой и обрабатываютъ его еще разъ вышеописаннымъ образомъ, чтобы извлечь остающіяся еще малыя количества кобальта и никкеля. Всѣ фильтраты сливаютъ вмѣстѣ и выпариваютъ до объема въ 300 куб. сант.

Этотъ растворъ содержитъ весь марганецъ, никкель, кобальтъ и большую часть мѣди и соотвѣтствуетъ такимъ

образомъ получаемой по способу 1 (стр. 216) жидкости, не содержащей желѣза (срав. стр. 166). Послѣ этого прибавляютъ 10 гр. уксуснокислаго натрія и немного уксусной кислоты, нагреваютъ до кипѣнія, черезъ кипящій растворъ пропускаютъ въ теченіи 15 минутъ сѣроводородъ и осаждаютъ такимъ образомъ мѣдь, кобальтъ и никкель.

Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ сѣроводородной водой, содержащей немного уксусной кислоты, сушатъ, затѣмъ фильтръ сжигаютъ и прокалываютъ осадокъ. Послѣ того его помѣщаютъ въ химическій стаканъ, растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и нѣсколькихъ капляхъ азотной кислоты, жидкость выпариваютъ до суха и снова растворяютъ остатокъ опять въ десяти—двѣнадцати капляхъ хлористоводородной кислоты. Затѣмъ, разбавивъ растворъ горячей водой до 50 куб. с., нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ черезъ кипящій растворъ сѣроводородъ, чтобы осадить весь остатокъ мѣди.

Послѣ этого жидкость фильтруютъ, промываютъ осадокъ водой, къ которой прибавлена капля сѣриной кислоты и нѣсколько кубическихъ сантиметровъ сѣроводородной воды (фильтратъ назовемъ *k*), фильтратъ этотъ выпариваютъ до суха, остатокъ смачиваютъ 4—5 каплями хлористоводородной кислоты, прибавляютъ отъ 20 до 30 капель холодной воды и отъ 2 до 3 гр. азотистокислаго калия ( $KNO_3$ ), раствореннаго въ возможно маломъ количествѣ воды и подкисляютъ затѣмъ нѣсколькими каплями уксусной кислоты.

Если имѣется кобальтъ, то образуется буроватожелтый кристаллическій осадокъ двойной соли—азотисто кислаго калия и азотисто-кислаго кобальта ( $CO(NO_3)_2$  з.  $3KNO_3$ ).

Жидкость оставляютъ стоять при частомъ взбалтываніи 48 час., послѣ чего фильтруютъ, промываютъ осадокъ (обозначимъ его черезъ *h*) концентрированнымъ растворомъ уксуснокислаго натрія, куда прибавлено немного свободной уксусной кислоты, и полученный фильтратъ (назовемъ его черезъ *f*), содержащій весь никкель, сохраняютъ особо.

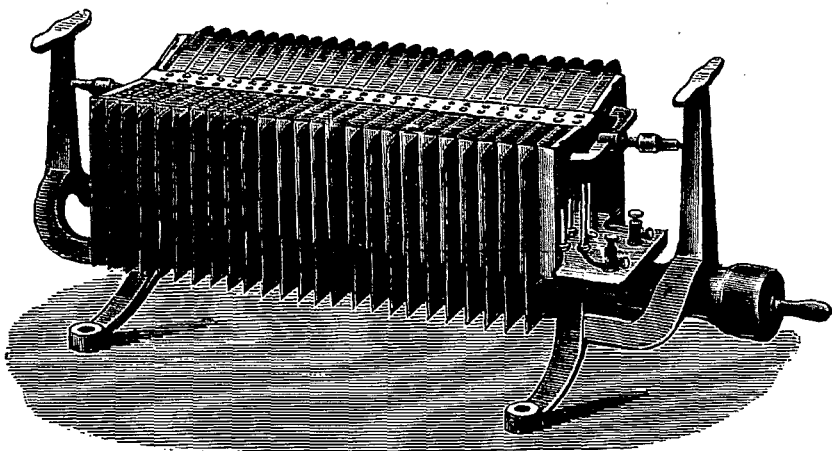
### Опредѣленіе кобальта и никкеля одновременно.

Самый простой способъ совокупнаго опредѣленія кобальта и никкеля основанъ на употребленіи фильтрата *k* (см. выше).

Его выпаривают до суха съ нѣсколькими каплями сѣрной кислоты, остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, насыщаютъ амміакомъ и осаждаютъ изъ раствора кобальтъ и никкель электролитически въ платиновомъ тиглѣ по способу, данному для мѣди на стр. 211; здѣсь, однако-жъ, нужно употребить два сильныхъ элемента Грове или Бунзена или термоэлектрическую батарею и осаждаютъ оба металла на стѣнки тигля, увеличеніе вѣса котораго даетъ количество металловъ. Продолжительность электролизаціи равна почти 4 часамъ. Взятая пипеткой проба раствора не темнѣетъ отъ прибавленія сѣроводородной воды при нагрѣваніи.

Такая термоэлектрическая батарея конструкціи *Gülchers's*, которую строитъ *Iul. Pintsch* въ Берлинѣ, изображена на фигурѣ 56. Она можетъ быть рекомендована вездѣ, гдѣ только имѣется газъ.

Фиг. 56.



Термоэлектрическая батарея.

Въ продажѣ онѣ имѣются трехъ величинъ—въ 26, 50 и 66 элементовъ, которые при 1, 5, 3 и 4 Вольтахъ даютъ силу тока въ 3 Ампера. Расходъ газа—70, 130 и 170 литровъ въ часъ.

Въ Берлинской Горной академіи употребляютъ обыкновенно батарею средней величины.

## Кобальтъ.

Осадокъ *h* (срав. стр. 218) растворяютъ на фильтрѣ въ небольшомъ количествѣ разбавленной горячей сѣрной кислоты; растворъ выпариваютъ, остатокъ нагрѣваютъ съ амміакомъ и фильтруютъ; на фильтрѣ остается выдѣленный глиноземъ; амміачный фильтратъ вливаютъ въ тигель и выдѣляютъ изъ него кобальтъ электролитически.

Если оба металла (кобальтъ и никкель) выдѣлены электролитическимъ путемъ и если требуется оба металла отдѣлить другъ отъ друга, то ихъ растворяютъ въ сильно разбавленной азотной кислотѣ (1:3) растворъ выпариваютъ въ фарфоровой чапкѣ на водяной банѣ и остатокъ растворяютъ въ нѣсколькихъ кубическихъ сантиметрахъ воды. Затѣмъ растворъ насыщаютъ азотистокислымъ калиемъ, подкисляютъ нѣсколькими каплями уксусной кислоты и даютъ стоять 48 часовъ. Въ присутствіи кобальта образуется осадокъ двойной соли—азотистокислаго калия и азотистокислаго кобальта. Осадокъ этотъ отфильтровываютъ, промываютъ насыщеннымъ на холоду воднымъ растворомъ хлористаго калия или сѣрнокислаго калия и растворяютъ затѣмъ въ сильно разбавленной горячей сѣрной кислотѣ. Растворъ выпариваютъ и по насыщеніи амміакомъ осаждаютъ чистый кобальтъ электролитическимъ путемъ.

## Никкель.

Фильтратъ *f* (стр. 218) нагрѣваютъ до кипѣнія, прибавляютъ небольшой избытокъ ѣдкаго кали, кипятятъ нѣсколько минутъ, фильтруютъ и промываютъ осадокъ окиси никкеля горячей водой; осадокъ растворяютъ на фильтрѣ въ хлористоводородной кислотѣ и промываютъ. Фильтратъ выпариваютъ до суха, растворяютъ остатокъ въ 3—5 капляхъ хлористоводородной кислоты и разбавляютъ горячей водой до 50 куб. с. Затѣмъ прибавляютъ 1 гр. уксуснокислаго натрія, жидкость кипятятъ 5 минутъ, отфильтровываютъ окись желѣза и глиноземъ и промываютъ горячей водой. Къ фильтрату прибавляютъ избытокъ сѣрнистаго аммонія, который въ присутствіи никкеля даетъ бурое окрашиваніе, затѣмъ подкисляютъ уксусной кислотой, нагрѣваютъ до ки-



пѣнія и пропускаютъ черезъ кипящій растворъ сѣроводородъ. Осадокъ (сѣрнистый никкель и свободная сѣра) отфильтровываютъ, промываютъ сѣроводородной водой, высушиваютъ и прокаливаютъ продолжительное время при доступѣ воздуха.

Къ охлажденному остатку прибавляютъ немного углекислаго аммонія, нагреваютъ до темно-краснаго каленія, даютъ охладиться и взвѣшиваютъ полученную окись никкеля, которая содержитъ 78, 59% никкеля.

Примѣняя электролитическій процессъ, можно узнать количество никкеля изъ разности вѣсовъ обоихъ металловъ и электролитически осажденнаго кобальта.

### Способъ съ Нитрозо-β-Нафтоломъ.

(Способъ Knorre).

Даже самыя малыя количества кобальта могутъ быть съ увѣренностью обнаружены методомъ, предложеннымъ в. Knorre <sup>1)</sup>.

Если окиси металловъ, полученные отъ окисленія сѣрнистыхъ соединений, растворить въ нѣсколькихъ капляхъ хлористоводородной кислоты и прибавить къ раствору нѣсколько кубическихъ сантиметровъ раствора Нитрозо-β-нафтола въ 50 процентной уксусной кислотѣ и нагрѣть, то образуется объемистый пурпурно-красный осадокъ—кобальтъ нитрозо-β-нафтолъ. Послѣдній при продолжительномъ прокаливании въ платиновомъ тиглѣ при доступѣ воздуха переходитъ въ закись—окись кобальта ( $\text{Co}_2\text{O}_4$  съ 73, 4% кобальта).

Изъ фильтрата можно осадить никкель посредствомъ ѣдкаго кали и бромной воды въ видѣ гидрата окиси никкеля.

### Сравнительныя достоинства епоебовъ отдѣленія.

Самый цѣлесообразный методъ для отдѣленія никкеля и кобальта отъ желѣза—это способъ, предложенный I. Rothe (т. е. съ эфиромъ); для отдѣленія же кобальта отъ никкеля самымъ простымъ и скорымъ, который къ тому же даетъ, весьма вѣрные результаты, слѣдуетъ считать способъ съ нитрозо-β-нафтоломъ.

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 18, Стр. 699.

## VIII. Опредѣленіе хрома и ванадія.

### 1. Хромъ.

#### A. Опредѣленіе хрома въ присутствіи алюминія.

##### а) Американскій способъ.

(Методъ Blair'a <sup>1)</sup>).

5 гр. желѣза растворяють безъ доступа воздуха (въ колбѣ съ клапаномъ Бунзена) въ разбавленной соляной кислотѣ; на каждый граммъ желѣза берутъ 5 куб. сант. соляной кислоты уд. в. 1, 12 и 10 куб. с. воды; жидкость кипятятъ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться газы, прибавляютъ кусочекъ углекислаго натрія и, закрывъ плотно резиновой пробкой, охлаждають возможно скорѣе. Затѣмъ разбавляютъ жидкость холодной водой, изъ коей выкачанъ воздухъ, до  $\frac{3}{4}$  объема сосуда и прибавляютъ осторожно небольшой избытокъ углекислаго барія при ностоянномъ взбалтываніи. Жидкость должна быть молочнаго цвѣта. Выдѣляющуюся углекислоту удаляютъ время отъ времени сильнымъ взбалтываніемъ, но каждый разъ слѣдуетъ опять плотно закрывать колбу.

Осадокъ содержитъ всю окись хрома, но также и глиноземъ, окись желѣза, фосфорную кислоту, ванадій, графитъ и кремнеземъ. Большая часть желѣза остается въ растворѣ въ видѣ хлористаго желѣза (закиснаго соединенія).

Осадокъ наскоро отфильтровываютъ, промываютъ холодной водой и растворяють его на фильтрѣ въ разбавленной хлористоводородной кислотѣ.

Осадокъ этотъ во всякомъ случаѣ можетъ содержать еще нерастворимыя соединенія хрома и алюминія, заключавшіяся

<sup>1)</sup> Cp. Post, Chem.—techn. Analyse I, S. 473 и Blair, S. 159.

въ шлакахъ. Въ виду этого слѣдуетъ при очень точныхъ опредѣленіяхъ осадокъ прокалить, обработать фтористоводородной и сѣрной кислотой, выпарить до суха, сплавить съ содой и селитрой, обработать сплавъ разбавленной соляной кислотой и отфильтровать. Полученный фильтратъ соединяютъ съ главнымъ фильтратомъ, хотя обыкновенно для опредѣленія достаточно одного главнаго фильтрата.

Фильтратъ кипятятъ и прибавляютъ къ нему небольшой избытокъ сѣрной кислоты; осажденный сѣрнокислый барій отфильтровываютъ и промываютъ горячей водой. Полученный при этомъ фильтратъ концентрируютъ, разбавляютъ холодной водой и прибавляютъ столько винной или лимонной кислоты, чтобы желѣзо оставалось въ растворѣ, затѣмъ прибавляютъ избытокъ амміака (жидкость, однако, должна остаться чистой и прозрачной) и избытокъ сѣрнистаго аммонія.

Осажденное сѣрнистое желѣзо отфильтровываютъ и промываютъ сѣрководородной водой; фильтратъ выпариваютъ, остатокъ сильно прокаливаютъ и сплавляютъ его въ платиновомъ тиглѣ съ 6 частями углекислаго натрія и 1 частью азотнокислаго калия (назовемъ сплавъ буквою *d*); сплавъ растворяютъ въ водѣ и помѣщаютъ въ чашку, куда прибавляютъ отъ 2 до 3 гр. бертолетовой соли.

Часть остатка, приставшую къ стѣнкамъ тигля, растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и прибавляютъ къ водному раствору, куда прилить небольшой избытокъ соляной кислоты. Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до сиропообразной консистенціи и прибавляютъ сюда немного бертолетовой соли для разложенія избытка соляной кислоты.

Затѣмъ, разбавивъ жидкость водой, прибавляютъ избытокъ углекислаго аммонія для осажденія глинозема и кипятятъ до полного исчезновенія запаха амміака.

Хромъ находится въ растворѣ въ видѣ хромовокислаго калия или натрія. Растворъ отфильтровываютъ и промываютъ горячей водой.

Затѣмъ его подкисляютъ хлористоводородной кислотой, нагреваютъ для разложенія избытка бертолетовой соли, прибавляютъ немного алкоголя и выпариваютъ для превращенія имѣющагося кремнезема въ нерастворимое состояніе.

Хромъ, который находится теперь въ осадкѣ въ видѣ хлорнаго хрома, растворяютъ въ соляной кислотѣ, растворъ

разбавляютъ водой, фильтруютъ, прибавляютъ амміаку и немного сѣрнистаго аммонія и кипятятъ. Затѣмъ жидкость снова фильтруютъ, остатокъ промываютъ горячей водой и прокалываютъ. Хромъ взвѣшиваютъ въ видѣ окиси хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), содержащей 68, 475% хрома.

**б) Нѣмецкій способъ.**

(Методъ Genth'a).

Вначалѣ поступаютъ такъ же, какъ и при а) стр. 222. Сплавивъ остатокъ, полученный по удаленіи аммоніевыхъ солей и по разложеніи органическихъ кислотъ—*d* (см. выше), растворяютъ его въ водѣ, вливаютъ вмѣстѣ съ вновь полученнымъ остаткомъ въ какой нибудь платиновый сосудъ, прибавляютъ нѣсколько граммовъ азотнокислаго аммонія и выпариваютъ жидкость, прибавляя отъ времени до времени азотнокислаго аммонія, до сиропообразной консистенціи, пока не перестанетъ выдѣляться амміакъ; подъ конецъ прибавляютъ немного углекислаго аммонія. Жидкость разбавляютъ водой и отфильтровываютъ отъ глинозема.

Къ фильтрату прибавляютъ крѣпкую водную сѣрнистую кислоту, кипятятъ для удаленія избытка ея и прибавляютъ амміаку (до щелочной реакціи) и немного сѣрнистаго аммонія, затѣмъ прокипятивъ растворъ фильтруютъ, остатокъ промываютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ окись хрома.

**Примѣнимость способовъ.** Оба способа, дающіе одинаково хорошіе результаты, могутъ быть одновременно употреблены и для опредѣленія алюминія, что будетъ указано въ отдѣлѣ объ алюминіѣ.

**В. Опредѣленіе хрома, не принимая во вниманіе алюминія, молибдена и фосфора.**

**а) Вѣсовой способъ <sup>1)</sup>.**

5 гр. желѣза растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, осаждаютъ углекислымъ баріемъ, фильтруютъ и промываютъ осадокъ вмѣстѣ съ нерастворившейся частью, затѣмъ подставляютъ стаканъ, прорываютъ фильтръ и смы-

<sup>1)</sup> Blair S. 162.

вають осадокъ въ стаканъ сперва холодной водой, затѣмъ горячей соляной кислотой и подъ конецъ горячей водой, послѣ этого прибавляютъ въ стаканъ достаточное количество хлористоводородной кислоты и кипятятъ, чтобы все растворимое перевести въ растворъ, т. е. окись желѣза, окись хрома глиноземъ и углекислый баріи. Выдѣливъ баріи изъ раствора въ видѣ сѣрнокислаго барія, осаждаютъ хромъ въ видѣ окиси посредствомъ амміака и небольшого количества сѣрнистаго аммонія, затѣмъ кипятятъ жидкость для удаленія всего амміака, даютъ осадку осѣсть, фильтруютъ и промываютъ горячей водой. Осадокъ высушиваютъ, помѣщаютъ въ платиновый тигель, куда прибавляютъ еще остатокъ, полученный отъ отдѣльно сожженнаго фильтра, прибавляютъ отъ 3 до 6 гр. углекислаго натрія,  $\frac{1}{2}$  гр. азотнокислаго калия (для чугуна отъ 2 до 3 гр.), размѣшиваютъ и нагреваютъ до сплавленія, а подъ конецъ до разложенія селитры. Затѣмъ охладивъ, выщелачиваютъ остатокъ горячей водой, отфильтровываютъ растворъ отъ окиси желѣза и промываютъ горячей водой; фильтратъ подкисляютъ хлористоводородной кислотой и, прибавивъ немного алкоголя, выпариваютъ до суха, затѣмъ снова растворяютъ въ разбавленной хлористоводородной кислотѣ, отфильтровываютъ кремнеземъ и въ фильтратѣ осаждаютъ окись хрома амміакомъ и небольшимъ количествомъ сѣрнистаго аммонія, послѣ чего жидкость фильтруютъ, вновь полученный остатокъ промываютъ, сушатъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ выдѣленную такимъ образомъ окись хрома.

Такъ какъ въ осадкѣ могутъ еще содержаться глиноземъ и фосфорная кислота, то слѣдовало бы теперь приступить къ ихъ отдѣленію, что было бы довольно нецѣлесообразно; поэтому методъ этотъ можетъ быть примененъ только тогда, когда въ желѣзѣ нѣтъ ни алюминія, ни фосфора. То же относится и къ молибдену, т. е. и онъ долженъ отсутствовать.

### в) Объемный способъ.

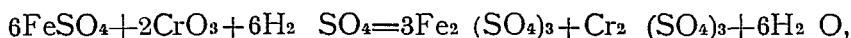
(по Petersen'y <sup>1)</sup>).

Растворъ, полученный отъ нагреванія 0,5 гр. желѣза, содержащаго хромъ, съ 35 куб. сант. слабой сѣрной кислоты

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschrift für Berg und Hüttenwesen 1884, S. 465.

и разбавленный 100 до 200 куб. сант., окисляютъ въ кипящемъ видѣ хамелеономъ, котораго прибавляютъ до тѣхъ поръ, пока не начнется обильное выдѣленіе перекиси марганца, послѣ чего жидкость фильтруютъ, даютъ охладиться и раскисляютъ хромовую кислоту, прибавивъ отмѣренный объемъ раствора сѣрно аммоніевожелѣзистой соли (соли Мора) въ избыткѣ; избытокъ соли титруютъ обратно хамелеономъ.

Реакція здѣсь происходитъ слѣдующая:



откуда слѣдуетъ, что 1 молекула хромовой кислоты окисляетъ 4 молек. сѣрнокислой закиси желѣза въ сѣрнокислую окись желѣза, поэтому слѣдуетъ титръ соли Мора помно-

жить на  $\frac{52,13}{168} = 0,3103$ .

### **С. Опредѣленіе хрома въ труднорастворимомъ хромистомъ желѣзнякѣ.**

Если содержаніе хрома въ желѣзѣ очень велико, то раствореніе въ хлористоводородной кислотѣ продолжается очень долго. Въ этомъ случаѣ слѣдуетъ употреблять способъ, предложенный Fresenius'омъ и Hintz'омъ <sup>1)</sup>.

5 гр. испытуемаго вещества нагрѣваютъ продолжительное время въ струѣ чистаго хлора въ стеклянной трубкѣ изъ тугоплавкаго стекла; приѣмниками служатъ три трубки Peligot и между первой и третьей вставляется еще вульfoва стклянка. Послѣ наполненія приѣмниковъ водой, начинаютъ нагрѣвать, но такъ, чтобы въ приѣмникъ попало очень мало хлорнаго желѣза.

Черезъ три-четыре часа даютъ раствору охладиться, удаляютъ приѣмникъ, включаютъ трубку съ водой и вытѣсняютъ хлоръ сухой углекислотой.

Послѣ этого трубку для сожиганія слабо подогрѣваютъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ находится лодочка, а также тамъ, гдѣ осѣлъ хлорный хромъ и пропускаютъ чистый водородъ. Часть хлорнаго хрома переходитъ при этомъ въ хлористый хромъ, а по сему все соединеніе хрома становится растворимымъ.

<sup>1)</sup> Stahl и Eisen 1890, I, S. 229.

По охлажденіи обрабатываютъ содержимое лодочки водой, но въ получаемомъ остаткѣ находится обыкновенно не разложенный еще хромистый желѣзнякъ. Поэтому нагреваютъ остатокъ въ струѣ кислорода, потомъ раскисляютъ въ струѣ водорода, а затѣмъ обрабатываютъ еще разъ хлоромъ.

Послѣ выщелачиванія горячей водой, остатокъ представляетъ только шлаки.—Полученные растворы въ водѣ содержатъ въ сущности весь хромъ. Для очень точныхъ опредѣленій слѣдуетъ сплавить послѣдній остатокъ.

### **Д. Опредѣленіе хрома въ присутствіи фосфора.**

Такъ какъ осадокъ глинозема и окиси хрома, полученный какимъ бы то ни было изъ вышеописанныхъ методовъ, содержитъ еще фосфорную кислоту (въ случаѣ, если желѣзо содержало фосфоръ), то нужно осадокъ обѣихъ окисей или же каждой окиси отдѣльно, если онѣ были отдѣлены другъ отъ друга, сплавить съ небольшимъ количествомъ углекислаго натрія, при чемъ осадокъ до сплавленія долженъ быть взвѣшенъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ азотной кислотой и опредѣляютъ фосфоръ въ видѣ фосфорной кислоты по способу съ молибденовой солью (стр. 194). Количество фосфорной кислоты вычитываютъ изъ общаго вѣса осадка, а по разности вычисляютъ количество хрома или количество хрома и алюминія.

### **Сравнительныя достоинства споебовъ опредѣленія хрома.**

Объемный способъ (по Petersen'у) даетъ лучшіе результаты при изслѣдованіи тѣхъ сортовъ желѣза, которые содержатъ всего нѣсколько процентовъ хрома и которые растворяются въ разбавленной азотной кислотѣ, въ противномъ случаѣ нужно примѣнить способъ Fresenius'a и Hintze.

Въ остальныхъ случаяхъ можетъ быть рекомендованъ прежде всего способъ съ эфиромъ Rothe (ср. стр. 158 и 165) для отдѣленія желѣза, такъ какъ этимъ способомъ хромъ также вполне отдѣляется отъ желѣза и переходитъ въ растворъ.

## 2. Ванадій.

Если желѣзо содержитъ ванадій, то онъ остается въ амміачномъ растворѣ, отфильтрованномъ отъ окиси <sup>1)</sup>. Если къ такому раствору прибавить сѣрнистаго аммонія, то онъ окрашивается въ красный цвѣтъ. Растворъ, содержащій сѣрнистый аммоній, подкисляютъ уксусной кислотой и оставляютъ стоять въ закрытой колбѣ 24 часа, въ результатѣ осѣдаетъ бурый сѣрнистый ванадій, который отфильтровываютъ, промываютъ водой, содержащей уксусную кислоту и прокаливаютъ продолжительное время, отчего сѣрнистый ванадій переходитъ въ ангидридъ ванадіевоы кислоты ( $V_2O_5$ ), который содержитъ 56,10% ванадія. Способъ Rothe можетъ найти примѣненіе и при ванадіѣ, такъ какъ онъ въ этомъ случаѣ аналогиченъ хрому.

---

<sup>1)</sup> Срав. Post, S. 473.



## IX. Опредѣленіе алюминія.

### 1. Въ присутствіи хрома.

Способы, служащіе для опредѣленія хрома и описанные въ прошломъ отдѣлѣ (стр. 224 и 222), могутъ быть также употреблены и для опредѣленія алюминія. Если требуется опредѣлить одинъ алюминій, то для этого достаточно осадить глиноземъ, въ противномъ случаѣ можно опредѣлить изъ фильтрата и окись хрома.

Раствореніе въ крѣпкой хлористоводородной кислотѣ, осажденіе углекислымъ баріемъ, котораго прибавляютъ до образованія мути молочнаго цвѣта, производятъ также, какъ и при хромѣ. Осадокъ содержитъ окись хрома, окись желѣза, фосфорную кислоту, графитъ, кремнеземъ и т. д. и весь глиноземъ.

Растворъ отфильтровываютъ по возможности быстро, остатокъ промываютъ холодной водой, растворяютъ на фильтрѣ въ разбавленной соляной кислотѣ и промываютъ горячей водой (назовемъ фильтратъ буквою *a*), поступаютъ, однимъ словомъ такъ, какъ указано раньше.

Остатокъ, не растворившійся въ слабой соляной кислотѣ, можетъ содержать еще немного алюминія. Для очень точныхъ опредѣленій необходимо его прокалить, выпарить до суха съ фтористоводородной и сѣрной кислотой, сплавить съ углекислымъ натріемъ и азотнокислымъ калиемъ, растворить въ слабой соляной кислотѣ и прибавить растворъ къ фильтрату *a*.

Фильтратъ нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ къ нему сѣрной кислоты для осажденія всего барія. Новый фильтратъ отъ сѣрнокислаго барія выпариваютъ для удаленія избытка.

кислоты, разбавляют холодной водой и прибавляют къ нему достаточное количество винной или лимонной кислоты, чтобъ удержать желѣзо въ растворѣ. Избытокъ амміаку и сѣрнистаго аммонія осаждаетъ желѣзо въ видѣ сѣрнистаго желѣза.

Послѣ этого жидкость фильтруютъ, промываютъ осадокъ сѣрнистымъ аммошемъ, фильтратъ выпариваютъ въ платиновомъ тиглѣ до суха, остатокъ прокаливаютъ для разложенія аммоніевыхъ солей, углеродъ (винной кислоты) сжигаютъ и остатокъ сплавляютъ съ 6 частями углекислаго натрія и 1 частью азотнокислаго калия; сплавъ выщелачиваютъ водой, вливаютъ въ фарфоровую чанку и прибавляютъ отъ 2 до 3 гр. бертолетовой соли. Тигель промываютъ хлористоводородной кислотой, приливаютъ ее къ общему раствору, куда прибавляютъ еще небольшой избытокъ соляной кислоты. Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до сиропообразной консистенціи, прибавляютъ отъ времени до времени по немногу хлорноватокалиевой соли, опять разбавляютъ водой и осаждаютъ глиноземъ избыткомъ углекислаго аммонія (осадокъ назовемъ буквою *b*).

Жидкость фильтруютъ, осадокъ промывъ горячей водой, растворяютъ на фильтрѣ въ хлористоводородной кислотѣ, фильтратъ выпариваютъ до суха, чтобъ перевести имѣющіеся кремнеземъ въ нерастворимое состояше; затѣмъ снова растворяютъ осадокъ въ хлористоводородной кислотѣ, фильтруютъ, прибавляютъ къ фильтрату избытокъ амміаку и сѣрнистаго аммонія и еще разъ фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ (не содержащій золы)—новый осадокъ, который назовемъ черезъ *c*, промываютъ горячей водой, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ получающуюся окись алюминія ( $Al_2 O_3$ ), которая содержитъ 53, 31% алюминія.

Какъ осадокъ *b*, такъ и осадокъ *c* оба содержатъ фосфоръ (фосфорнокислый алюминій), если только его содержало желѣзо; въ этомъ случаѣ слѣдуетъ оба осадка сплавить съ углекислымъ натріемъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ азотной кислотой и опредѣляютъ фосфоръ по способу съ молибденовой солью (стр. 194).

Количество полученной фосфорной кислоты вычитютъ изъ общаго количества взвѣшеннаго не чистаго глинозема.

## 2. Въ отсутствіи хрома.

10 грам. желѣза растворяють въ платиновой чашкѣ въ соляной кислотѣ, растворъ разбавляютъ водой и фильтруютъ. Большую часть кислоты въ фильтратѣ нейтрализуютъ амміакомъ или ѣдкимъ натромъ и раскисляютъ желѣзо сѣрноватистокислымъ натріемъ; къ жидкости прибавляютъ 2—3 куб. сант. насыщеннаго раствора фосфорнокислаго натрія и 20 куб. с. насыщеннаго раствора уксуснокислаго натра. Смѣсь кипятятъ  $\frac{3}{4}$  часа, пока не исчезнетъ совершенно запахъ сѣрнистой кислоты.

Образующійся при этомъ осадокъ есть фосфорнокислый алюминій съ небольшою примѣсью кремнезема и окиси желѣза. Его отфильтровываютъ и смываютъ горячей разбавленной кислотой съ фильтра въ платиновую чашку, гдѣ и растворяютъ. Растворъ выпариваютъ до суха, остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ слабой соляной кислоты и отфильтровываютъ выдѣленный кремнеземъ.

Изъ фильтрата, разбавленнаго до 100 куб. с. водой, осаждаютъ фосфорнокислый алюминій тѣмъ же способомъ, что и раньше. Осадокъ промываютъ горячей водой, сунать и прокаливаютъ.

## 3. Способъ Rothe.

Методъ Rothe особенно хорошъ для опредѣленія алюминія, такъ какъ этимъ способомъ алюминій отдѣляется вполне отъ желѣза и такимъ образомъ опредѣляется изъ растворовъ не содержащихъ желѣза. Для этой же цѣли способъ этотъ былъ предложенъ и Naugiot.

---

## Х. Опредѣленіе мышьяка, сурьмы и олова.

### 1. Мышьякъ

#### а) Способъ съ сѣроводородомъ.

Такъ какъ при раствореніи желѣза въ хлористоводородной кислотѣ мышьякъ не улетучивается въ видѣ мышьяковистаго водорода, а осѣдаетъ, особенно при нагрѣваніи, если растворъ не очень кислый, въ видѣ хлопьевъ—мышьяковокислаго желѣза то поэтому для опредѣленія мышьяка, можно употребить остатокъ, полученный при опредѣленіи сѣры по способу съ бромомъ (стр. 176).

Въ противномъ случаѣ, т. е. если сѣра совершенно не опредѣляется или-же опредѣляется отдѣльно, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: 10 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяютъ въ 40 куб. сант. хлористоводородной кислоты и 100 куб. сант. воды, разбавляютъ горячей водой до 750 куб. с. и пропускаютъ въ растворъ въ теченіи 30 минутъ струю сѣроводорода, послѣ чего колбу наполняютъ до горла водой и оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ двѣнадцать часовъ.

Растворъ, который долженъ имѣть лишь слабый запахъ сѣроводорода, фильтруютъ, остатокъ промываютъ холодной водой и помѣщаютъ вмѣстѣ съ фильтромъ въ стаканъ. Колбу споласкиваютъ 10—20 куб. с. слабого раствора сульфидрата калия ( $KHS$ ) и вливаютъ въ стаканъ. Содержимое стакана нагрѣваютъ, фильтруютъ, остатокъ промываютъ водой, содержащей немного сульфидрата калия, а фильтратъ слегка подкисляютъ хлористоводородной кислотой и ставятъ въ теплое мѣсто, пока не исчезнетъ совершенно запахъ сѣроводорода. Послѣ этого, отфильтровавъ осадокъ, промываютъ его водой, сушатъ вмѣстѣ съ фильтромъ и вышелачиваютъ свободную сѣру сѣрнистымъ углеродомъ, затѣмъ фильтръ

съ осадкомъ помѣщаютъ въ маленькій стаканъ, прибавляютъ туда хлористовородной кислоты и хлорноватокаліевоу соли и нагрѣваютъ. Послѣ этого жидкость снова фильтруютъ, остатокъ промываютъ небольшимъ количествомъ воды, прибавляютъ къ фильтрату немного кристаллической винной кислоты и небольшой избытокъ амміаку и охлаждаютъ растворъ.

Если растворъ становится мутнымъ, что бываетъ въ присутствіи олова, то пропускаютъ черезъ амміачный растворъ струю сѣроводорода до тѣхъ поръ, пока осадокъ снова не растворится.

Въ этомъ послѣднемъ случаѣ или же, если растворъ все время оставался чистымъ, прибавляютъ 5 куб. сант. магnezіальной смѣси (см. стр. 193) и въ объемѣ половины раствора—амміаку, сильно взбалтываютъ, жидкость охлаждаютъ и оставляютъ на 12 часовъ стоять, затѣмъ фильтруютъ и промываютъ осадокъ  $[Mg(NH_4)AsO_4 + aq.]$  амміачной водой, содержащей въ растворѣ азотнокислый аммоній—какъ при промываніи осадка фосфора (фильтратъ назовемъ черезъ  $\alpha$ ). Осадокъ сушатъ при  $100^\circ$  въ теченіи получаса, поднимаютъ постепенно жаръ до краснаго каленія (въ противномъ случаѣ могутъ улетучиться значительныя количества мышьяка вслѣдствіе раскисляющаго дѣйствія продуктовъ стораанія) и сильно прокаливаютъ въ теченіи нѣсколькихъ минутъ. Затѣмъ взвѣшиваютъ остатокъ ( $Mg_2As_2O_7$  — съ 48, 39%, мышьяка).

#### б) Способъ опредѣленія посредствомъ перегонки. (по Lundin u. Gröndahl).

6 гр. опилокъ растворяютъ въ 60 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1, 2, растворъ вливаютъ въ фарфоровую или платиновую чашку, выпариваютъ до суха, остатокъ прокаливаютъ, прибавляютъ къ нему 10 куб. с. сѣрной кислоты и выпариваютъ жидкость до удаленія паровъ сѣрной кислоты. Чашку охлаждаютъ, прибавляютъ 50 куб. сант. воды и опять выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока не будетъ удаленъ избытокъ сѣрной кислоты и сѣрнокислая окись желѣза достаточно высушится.

Сухую массу помѣщаютъ въ колбу вмѣстѣ съ 8—12 гр. мелко измельченной сѣрнокислой закиси желѣза, прибавляютъ

60 куб. сант. крѣпкой соляной кислоты и закрываютъ колбу просверленной пробкой, куда вставлена колѣнчатая трубка. Послѣдняя соединена съ пипеткой въ 50 куб. с. конецъ которой опущенъ въ стаканъ съ водой, при чемъ онъ долженъ находиться на 12 мил. ниже уровня воды.

Теперь нагрѣваютъ растворъ до кипѣнія и кипятятъ до тѣхъ поръ пока не нагрѣется остальная часть жидкости, находящаяся въ пипеткѣ что обыкновенно происходитъ минутъ черезъ 20.

Мышьяковая кислота, находящаяся въ растворѣ, отъ сѣрноокислой закиси желѣза раскисляется и перегоняется въ присутствіи крѣпкой соляной кислоты въ видѣ хлористаго мышьяка ( $AsCl_3$ ).

Теперь удаляютъ пламя, нагрѣваютъ растворъ въ стаканѣ до  $70^\circ$  и пропускаютъ сильную струю сѣроводорода до полного насыщешя; избытокъ удаляютъ струей углекислоты и фильтруютъ жидкость черезъ взвѣшенный фильтръ. Осадокъ ( $As_2S_3$ ) промываютъ водой, затѣмъ алкоголемъ, а подъ конецъ чпстымъ сѣрнистымъ углеродомъ, высушиваютъ при  $100\text{--}110^\circ$  С. и взвѣшиваютъ въ видѣ трехсѣрнистаго мышьяка съ  $60,98\%$  мышьяка.

## Сравнительныя достоинства способъ опредѣленія.

Способъ посредствомъ перегонки проще и даетъ лучшіе результаты, чѣмъ непосредственное осажденіе сѣроводородомъ.

### 2. Сурьма.

Опредѣленіе сурьмы, которое вообще приходится дѣлать очень рѣдко, производится въ связи съ опредѣленіемъ мышьяка. Изъ фильтрата отъ амміачномагнезіальной соли мышьяковой кислоты ( $\alpha$ , стр., 233 а) выпариваютъ избытокъ амміаку, прибавляютъ небольшой избытокъ хлористоводородной кислоты, разбавляютъ до 300 куб. сант. водой и пропускаютъ струю сѣроводорода, затѣмъ удаляютъ избытокъ послѣдняго посредствомъ струи углекислоты, жидкость фильтруютъ и осадокъ промываютъ водой. Послѣ этого осадокъ на фильтрѣ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ много-

сѣрнистаго аммонія, даютъ раствору стекать въ объемистый, взвѣшенный фарфоровый тигель и выпариваютъ его на водной банѣ. Остатокъ нагрѣваютъ вначалѣ со слабой азотной кислотой, при чемъ слѣдуетъ, во избѣжаніе разбрызгиванія, прикрыть тигель часовымъ стекломъ, затѣмъ прибавивъ немного крѣпкой азотной кислоты, растворъ выпариваютъ до суха, удаляютъ образовавшуюся сѣрную кислоту и прокаливаютъ нѣсколько минутъ на паяльной горѣлкѣ. Получается сѣрватобѣлая масса — сурьмянистая кислота ( $SbO_2 = Sq_2O_5 + Sb_2O_3$ ) съ 78, 95% сурьмы.

### 3. Олово.

Олово принимается во вниманіе при изслѣдованіи жестяныхъ отбросовъ и желѣза, которые дѣлаютъ изъ этихъ отбросовъ по отнятіи изъ нихъ олова (напр. Литое желѣзо).

До осажденія сѣрнистаго соединенія — поступаютъ, какъ при мышьякѣ и сурьмѣ, промываютъ осадокъ уксуснокислымъ аммоніемъ, подкисленнымъ немного уксусной кислотой <sup>1)</sup>, сушатъ, и помѣщаютъ во взвѣшенный фарфоровый тигель; фильтръ сжигаютъ отдѣльно и золу его прибавляютъ къ осадку, прибавляютъ къ нему также немного сѣры и прокаливаютъ осадокъ въ струѣ сѣрводорода, при чемъ имѣющійся мышьякъ улетучивается, а сѣрнистое олово остается; послѣднее прокаливаютъ затѣмъ продолжительное время при доступѣ воздуха, послѣ этого нагрѣваютъ сильно нѣсколько разъ съ углекислымъ аммоніемъ, чтобъ удалить вею сѣрную кислоту, даютъ осадку охладиться и взвѣшиваютъ получившійся ангидридъ оловянной кислоты ( $SnO_2$ ) съ 78, 67% олова.

Или: сѣрнистыя соединенія осаждаютъ сѣрводородомъ, какъ при мышьякѣ и сурьмѣ, затѣмъ осадокъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, куда прибавлено немного хлорноватокалиевой соли, разбавленный растворъ кипятятъ съ небольшимъ количествомъ водной сѣрнистой кислоты, и нагрѣваютъ для осажденія сурьмы съ желѣзными опилками, за-

<sup>1)</sup> Но не водой, иначе сѣрнистое олово будетъ проходить черезъ фильтръ.

тѣмъ отфильтровываютъ выдѣленную сурьму, промываютъ прокипяченной водой, подкисленной хлористоводородной кислотой и осаждаютъ изъ фильтрата олово посредствомъ сѣрводорода въ видѣ чернаго сѣрнистаго олова ( $\text{SnS}$ ), которое высушиваютъ и прокаливаютъ при доступѣ воздуха, а подъ конецъ—съ углекислымъ аммоніемъ; получается ангидридъ оловянной кислоты.

---



## ХІ. Опредѣленіе вольфрама.

---

1 до 10 гр. желѣзныхъ опилокъ растворяють въ азотной кислотѣ уд. в. 1,2, растворъ выпаривають до суха, остатокъ снова растворяють въ хлористоводородной кислотѣ, разбавляютъ немного водой и кипятятъ. Вольфрамовая кислота (ангидридъ) осаждается въ видѣ желтоватаго порошка. Жидкость разбавляютъ и фильтруютъ, остатокъ промываютъ горячей водой, содержащей немного соляной кислоты, а подъ конецъ — алкоголемъ и водой. Въ остаткѣ находятся вмѣстѣ съ вольфрамовой кислотой еще кремнеземъ, графитъ, титанъ и пр. Высушивъ прокалываютъ фильтръ съ осадкомъ и сжигаютъ углеродъ. Затѣмъ тигель охлаждають, осадокъ смачиваютъ водой и прибавляютъ немного сѣрной кислоты и избытокъ фтористоводородной кислоты. Выпаривъ до суха, прокалываютъ остатокъ для удаленія сѣрной кислоты, и сплавляютъ его съ пятернымъ количествомъ углекислаго натрія. Послѣ этого охладивъ тигель растворяють остатокъ въ водѣ, отфильтровываютъ и промываютъ водой, содержащей соду. Фильтратъ отчасти нейтрализуютъ азотной кислотой и кипятятъ для удаленія угольной кислоты. Затѣмъ жидкость охлаждають немного и прибавляютъ небольшой избытокъ азотной кислоты, послѣ чего прибавляютъ въ избытокъ азотнокислой закиси ртути, а затѣмъ взболтанную въ водѣ окись ртути, пока вся свободная кислота не будетъ нейтрализована. Вольфрамъ осѣдаетъ весь въ видѣ вольфрамортутной соли отфильтровываютъ осадокъ и промываютъ его горячей водой, послѣдней онъ освобождается вполне отъ солей натрія. Осадокъ снимають съ фильтра, послѣдній сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ, прибавляютъ сюда осадокъ и нагрѣваютъ до свѣтлокраснаго каленія. Ртуть улетучивается и остается только ангидридъ вольфрамовой кислоты ( $WO_3$ ), который и взвѣшиваютъ. Онъ содержитъ 79,31% вольфрама.

---

## **ХІІ. Опредѣленіе титана и его вліяніе при опредѣленіи другихъ элементовъ.**

Титанъ встрѣчается въ желѣзѣ не рѣдко, но обыкновенно въ такихъ малыхъ количествахъ, что вліяше его на свойства желѣза не замѣтно, а посему опредѣленіе его становится излишнимъ. Однако-жъ, присутствіе его даже и въ малыхъ количествахъ можетъ имѣть вліяніе на способъ анализа, а посему слѣдуетъ принять къ свѣдѣнію не только способъ опредѣленія, но и тѣ мѣры предосторожности, которыя должны быть выполнены при опредѣленіи другихъ элементовъ въ присутствіи титана.

### **А. Опредѣленіе титана.**

#### **1. Способъ опредѣленія посредствомъ осажденія.**

Если желѣзо, содержащее титанъ, растворить въ хлористоводородной кислотѣ, то часть титана переходитъ въ растворъ, а часть остается въ остаткѣ. Въ послѣднемъ остается одновременно и фосфорная кислота, между тѣмъ, какъ изъ кипящаго сѣрнокислаго раствора фосфорная кислота мѣшаетъ осажденію титана въ видѣ титановой кислоты.

При этомъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

5 гр. желѣза растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и растворъ выпариваютъ до суха, остатокъ хорошо высушиваютъ, нагреваютъ вначалѣ съ соляной кислотой, потомъ съ водой и отфильтровываютъ. Остатокъ съ фильтромъ прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ до тѣхъ поръ, пока не сгоритъ весь углеродъ. Затѣмъ остатокъ смачиваютъ холодной водой, прибавляютъ отъ 5 до 10 капель концентриро-

ванной сѣрной кислоты и достаточное количество фтористоводородной для растворенія кремнезема, послѣ чего жидкость выпариваютъ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться пары сѣрной кислоты. Осадокъ сплавляютъ въ теченіи полчаса съ тройнымъ или пятернымъ количествомъ углекислаго натрія и небольшимъ количествомъ азотнокислаго, сплавъ растворяютъ въ горячей водѣ и фильтруютъ. Послѣ этого примѣняютъ одинъ изъ двухъ нижеописанныхъ способовъ:

а) Остатокъ высушиваютъ, фильтръ сжигаютъ и все сплавляютъ съ 15 до 20-нымъ количествомъ кислаго сѣрнокислаго калия, при чемъ начинаютъ нагрѣвать весьма медленно и доводятъ постепенно до темно-краснаго каленія; при этомъ выдѣляются пары сѣрной кислоты; прокаливаніе при этой температурѣ слѣдуетъ вести въ теченіи нѣсколькихъ часовъ, пока сплавъ не будетъ совершенно прозрачнымъ. Послѣ этого даютъ платиновому тиглю охладиться, сплавъ помещаютъ въ агатовую ступку и растираютъ съ воднымъ растворомъ сѣрнистой кислоты до полного растворенія, послѣ чего отфильтровываютъ оставшійся кремнеземъ. Прибавивъ къ фильтрату 20 гр. уксуснокислаго натрія и немного уксусной кислоты уд. в. 1,04 кипятятъ и осаждаютъ такимъ образомъ титановую кислоту.

Титановая кислота осѣдаетъ въ видѣ хлопьевъ совершенно свободныхъ отъ желѣза. Ей даютъ осѣсть, фильтруютъ, промываютъ горячей водой, содержащей немного уксусной кислоты и высушивъ и прокаливъ, взвѣшиваютъ въ видѣ титановой кислоты (ангидрида— $TiO_2$ ) съ 60% титана.

Или:

б) Остатокъ сплавляютъ съ 5 гр. сухаго углекислаго натрія, сплавъ охлаждаютъ и вливаютъ осторожно въ тигель концентрированную сѣрную кислоту. Какъ только шипѣніе (т. е. выдѣленіе углекислоты) прекратится, тигель осторожно нагрѣваютъ и прибавляютъ опять сѣрной кислоты, пока все не растворится, тогда растворъ нагрѣваютъ до полного удаленія паровъ сѣрной кислоты, охлаждаютъ тигель и содержимое тигля растворяютъ въ 250 куб. сант. холодной воды, прибавляютъ 50 куб. с. крѣпкаго воднаго раствора сѣрнистой кислоты и, если нужно, фильтруютъ. Затѣмъ послѣ слабого нейтрализованія амміакомъ, даютъ стоять до полного обезцвѣчивания раствора. Послѣ этого прибавляютъ 20 гр.

уксуснокислаго натрія и немного ( $\frac{1}{6}$  часть объема) уксусной кислоты уд. в. 1,04, послѣ кипяченія осаждается титановая кислота.

## 2. Способъ опредѣленія посредствомъ улету- чиванія.

(По Drown'у <sup>1)</sup>).

Желѣзо, содержащее титанъ, обрабатываютъ, какъ и при опредѣленіи кремнія (стр. 138) хлоромъ и поступаютъ дальше одинаково, какъ до фильтрованія кремнезема. Къ фильтрату прибавляютъ небольшой избытокъ амміаку, подкисляютъ уксусной кислотой, кипятятъ и, профильтровавъ жидкость, промываютъ и прокаливаютъ осадокъ.

Осадокъ можетъ содержать немного окиси желѣза, въ случаѣ если хлорное желѣзо было увлечено механически, затѣмъ еще немного вольфрамовой кислоты, фосфорной кислоты и пр. Поэтому сплавляютъ его съ небольшимъ количествомъ углекислаго натрія, сплавленную массу растворяютъ въ водѣ и фильтруютъ; осадокъ промываютъ, сушатъ и прокаливаютъ. Въ осадкѣ содержится весь титанъ въ видѣ титаново-натріевой соли (съ небольшимъ количествомъ желѣза), въ то время, какъ фосфорная кислота находится въ фильтратѣ. Осадокъ сплавляютъ еще разъ съ небольшимъ количествомъ углекислаго натрія, сплавъ нагрѣваютъ въ тиглѣ съ крѣпкой сѣрной кислотой и опредѣляютъ титановую кислоту, какъ описано выше.

## В. Вліяніе титана при опредѣленіи другихъ элемен- товъ.

### 1. Въ приеутетвіи мышьяка и фосфора.

Растворенную часть сплава съ содой и селитрой, остатокъ котораго содержалъ весь титанъ (стр. 238), подкисляютъ хлористоводородной кислотой, прибавляютъ нѣсколько капель раствора еѣрнестоислаго аммонія и кипятятъ до полного исчезновенія запаха еѣрнистой кислоты. Мышьякъ осаждается теперъ еѣроводородомъ. Избытокъ еѣроводорода

<sup>1)</sup> Срав. Blair, S. 153.

вытѣсняютъ струей углекислоты, послѣ этого отфильтровываютъ трехсѣрнистый мышьякъ ( $As_2 S_3$ ), фильтратъ окисляютъ хлорной водой, кипятятъ, и послѣ охлажденія прибавляютъ, если только имѣется фосфорная кислота, достаточное количество раствора хлорнаго желѣза, чтобы связать всю фосфорную кислоту. Послѣ этого прибавляютъ амміаку, который образуетъ красный осадокъ, затѣмъ приливаютъ уксусной кислоты до слабо кислой реакціи. Затѣмъ жидкость кипятятъ, отфильтровываютъ отъ фосфорно-кислаго—и основнаго уксусно-кислаго желѣза и промываютъ остатокъ горячей водой. Осадокъ растворяютъ въ хлористо-водородной кислотѣ, растворъ выпариваютъ до сиропообразной консистенціи и осаждаютъ фосфорную кислоту посредствомъ лимонной кислоты и магнезіальной смѣси (какъ извѣстно изъ опредѣленія фосфора). Или же осадокъ на фильтрѣ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ азотной кислоты, растворъ концентрируютъ и осаждаютъ фосфорную кислоту прибавленіемъ раствора молибденовой кислоты и твердаго уксусно-кислаго аммонія.

## 2. Въ присутствіи фосфора.

### а) Способъ съ уксусной кислотой.

Въ виду того, что при выпариваніи раствора хлорнаго желѣза, содержащаго титанъ и фосфоръ, получается соединеніе фосфорнокислаго титана и окиси желѣза, которое въ хлористоводородной кислотѣ совершенно нерастворимо, то необходимо выбрать другой путь, чѣмъ тотъ, который былъ указанъ при опредѣленіи фосфора.

Если хотятъ опредѣлить фосфоръ по способу съ уксусной кислотой (стр. 190), то поступаютъ, какъ было описано раньше, до того момента, когда получится осадокъ графита, кремнезема и пр.; осадокъ этотъ высушиваютъ, прокалываютъ весь углеродъ, и смачиваютъ оставшійся остатокъ холодной водой. Затѣмъ прибавляютъ къ нему отъ пяти до десяти капель сѣрной кислоты и достаточное количество фтористоводородной (для растворенія кремнезема) и выпариваютъ растворъ до полного удаленія паровъ сѣрной кислоты.

Между тѣмъ раскисляютъ фильтратъ упомянутаго вна-

чалъ остатка совершенно такимъ же образомъ, какъ было описано при опредѣленіи мышьяка или въ В, 1., но съ тою разницей, что по удаленіи сѣрнистой кислоты не пропускаютъ сѣроводорода, а охлаждають жидкость и осаждаютъ уксусной кислотой и пр. вмѣсто-же того, чтобъ осадокъ послѣ промыванія растворить, сушатъ его вмѣстѣ съ фильтромъ, не сжигая послѣдняго. Затѣмъ снимають осадокъ, оставшійся на стѣнкахъ сосуда, фильтровальной бумагой и прибавляютъ къ главному осадку.

Совершенно высушенный осадокъ отдѣляютъ тщательно отъ фильтра и фильтровальной бумаги, сжигаютъ всю бумагу и золу ея вмѣстѣ съ осадкомъ помѣщаютъ въ фарфоровую ступку, куда прибавляютъ отъ 3 до 5 гр. углекислаго натрія и немного азотнокислаго и растирають все вмѣстѣ, послѣ чего смѣшиваютъ эту массу съ остаткомъ отъ обработки сѣрной и фтористоводородной кислотой. Ступку и пестикъ очищаютъ углекислымъ натріемъ, который прибавляютъ къ общей массѣ, которую затѣмъ сплавляютъ въ теченіи получаса, послѣ чего сплавъ охлаждають, растворяють въ горячей водѣ и фильтруютъ. Остатокъ содержитъ весь титанъ въ видѣ титаново натріевой-соли.

Въ фильтратѣ, подкисленномъ азотной кислотой, опредѣляютъ фосфоръ по способу, описанному на стр. 190 и слѣд.

#### б) Способъ съ молибденовой солью.

Сжигаютъ углеродъ остатка, полученнаго при раствореніи (стр. 194); остатокъ обрабатываютъ сѣрной и фтористоводородной кислотой, выпариваютъ и нагрѣваютъ до удаления всей сѣрной кислоты, затѣмъ сплавляютъ его съ 2—3 гр. углекислаго натрія, растворяють въ горячей водѣ и фильтруютъ; фильтратъ подкисляютъ азотной кислотой, растворъ концентрируютъ, прибавляютъ 50 куб. с. раствора молибденовой соли, нагрѣваютъ и держатъ жидкость 4 часа при 40° С. Послѣ этого осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ и прибавляютъ этотъ осадокъ къ тому, который былъ полученъ при первомъ фильтрованіи (ср. стр. 194). Осадокъ обрабатываютъ, какъ указано на стр. 197.

Остатокъ, полученный отъ обработки сплава (съ содой) горячей водой, содержитъ весь титанъ; его обрабатываютъ дальшиe по способу, описанному (на стр. 239 подъ А, 1, а).

### **XIII. Ходъ долнаго анализа.**

---

#### **А. Когда требуется опредѣлить все элементы <sup>1)</sup>.**

Растворяютъ 10 гр. желѣзныхъ опилокъ въ платиновой или фарфоровой чашкѣ въ умеренно разбавленной соляной кислотѣ, выпариваютъ на водяной банѣ до удаленія соляной кислоты, остатокъ смачиваютъ соляной кислотой; жидкость нагреваютъ, приливаютъ воды, затѣмъ фильтруютъ и остатокъ промываютъ.

Назовемъ остатокъ этотъ буквою *a*.

#### **1. Изслѣдованіе фильтрата отъ остатка *a*.**

Фильтратъ нагреваютъ съ азотной кислотой до полного превращенія соли закиси желѣза въ соль окиси; затѣмъ даютъ охладиться, разбавляютъ сильно водой и, прибавивъ углекислаго аммонія до появленія мути, нагреваютъ быстро до кипѣнія.

При этомъ осѣдаетъ (конечно, въ присутствіи достаточнаго количества хлористаго аммонія) почти все желѣзо въ водѣ окиси, а также немного глинозема, титановой кислоты (въ случаѣ, если въ желѣзѣ имѣлись алюминій и титанъ; назовемъ осадокъ черезъ *b*); въ растворѣ же находятся: остатокъ окиси желѣза, немного глинозема, закиси никкеля, кобальта и марганца, окись цинка, щелочныя земли и щелочи.

---

<sup>1)</sup> Главнымъ образомъ по Graham-Otto, Anorg. Chem., 5 Aufl. 4 (1) S. 899.

Для точности растворяют промытый осадокъ еще разъ въ соляной кислотѣ и снова осаждаютъ.

Къ фильтрату отъ осадка *b* прибавляютъ небольшою избытокъ амміаку и нагрѣваютъ до удаленія этого избытка; осадокъ отфильтровываютъ, растворяютъ въ соляной кислотѣ и вторично осаждаютъ (осадокъ *c*).

Фильтраты, полученные при первомъ и второмъ осажденіи, подкисляютъ уксусной кислотой, концентрируютъ ихъ, прибавляютъ амміаку до щелочной реакціи, а затѣмъ уксусной кислоты до кислой реакціи. Послѣ этого прибавляютъ уксуснокислаго аммонія, нагрѣваютъ жидкость до 70° и пропускаютъ сѣроводородъ. По осажденіи, отфильтровываютъ осадокъ (назовемъ его черезъ *d*). Фильтратъ отъ осадка *d* осаждаютъ амміакомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ, осадокъ назовемъ его буквою *e*—отфильтровываютъ черезъ 24 часа и промываютъ водою, содержащей сѣрнистый аммоній.

Фильтратъ отъ осадка *e* выпариваютъ въ платиновой чашкѣ до-суха. Въ остаткѣ, по удаленіи аммоніевыхъ солей, опредѣляютъ щелочи и щелочныя земли.

Если требуется опредѣлить щелочи, то необходимо убѣдиться предварительно въ томъ, что всѣ реактивы, а также и вода свободны отъ щелочей. Затѣмъ растворяютъ остатокъ въ соляной кислотѣ и, выпаривъ, производятъ взвѣшиваніе. Послѣ этого осадокъ снова растворяютъ, осаждаютъ калий хлорной платиной въ видѣ хлороплатината калия съ 30,5% хлористаго калия и, взвѣсивъ, вычитаютъ вѣсъ хлористаго калия изъ вѣса смѣси солей калия и натрія; полученная разность есть вѣсъ хлористаго натрія.

## 2. Изелѣдованіе остатка *a*.

Этотъ остатокъ содержитъ, кромѣ желѣза, еще: углеродъ, кремній и фосфоръ, затѣмъ титанъ, мышьякъ, ванадій, хромъ, молибденъ и барій.

Его сплавляютъ съ углекислымъ калиемъ-натріемъ и небольшимъ количествомъ селитры, растворяютъ въ водѣ и отдѣляютъ кремнеземъ, который можетъ содержать еще титановую кислоту и сѣрнокислый барій; осадивъ фильтратъ небольшимъ избыткомъ амміаку, отфильтровываютъ осадокъ.



$e'$ ; къ раствору прибавляютъ уксусной кислоты до слабо кислой реакціи и уксусно-кислаго аммонія, нагрѣваютъ жидкость до  $70^\circ$  и пропускаютъ сѣроводородъ, получается осадокъ  $d$ , его отфильтровываютъ и къ фильтрату прибавляютъ сѣрнистаго аммонія—образуется осадокъ  $e'$ .

Фильтратъ пробуютъ на щелочныя земли, что, конечно, дѣлаютъ при очень точныхъ анализахъ, но тогда необходимо взять для анализа гораздо большее количество желѣза, чѣмъ то, которое указано выше.

### 3. Изслѣдованіе осадковъ отъ $b$ до $e$ .

Осадки  $b$ ,  $c$ , и  $c'$ , содержащія всю окись желѣза, весь глиноземъ и часть титановой кислоты, а также немного кремнезѣма, соединяютъ вмѣстѣ и прокалываютъ въ лодочкѣ въ струѣ водорода для раскисленія желѣза.

Прокаленный осадокъ обрабатываютъ сильно разбавленной азотной кислотой (1:30 или 1:40), чтобъ растворить все металлическое желѣзо, которое по окисленіи осаждаютъ амміакомъ и взвѣшиваютъ.

Остатокъ послѣ растворенія въ слабой азотной кислотѣ (титановая кислота, глиноземъ кремнеземъ) сплавляютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ, сплавъ выщелачиваютъ водой, удаляютъ оставшійся нераствореннымъ кремнеземъ и пропускаютъ сѣроводородъ; титановую кислоту осаждаютъ продолжительнымъ кипѣніемъ, а глиноземъ амміакомъ. Въ случаѣ если осадокъ этотъ содержитъ еще окись желѣза и фосфорную кислоту, то ихъ необходимо отдѣлить. Въ осадкѣ глинозема можетъ содержаться еще хромъ, который долженъ быть также опредѣленъ.

Въ осадкахъ  $d$  и  $d'$  могутъ содержаться сѣрнистыя соединенія мѣди, цинка, никкеля и кобальта. Ихъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты, содержащей бромъ, нагрѣваютъ до удаленія всего брома и осаждаютъ мѣдь сѣроводородомъ. Изъ фильтрата опредѣляютъ кобальтъ, никкель и цинкъ такъ, какъ указано при никкелѣ.

Осадки  $e$  и  $e'$  состоятъ изъ сѣрнистаго марганца и служатъ для опредѣленія марганца.

Всѣ остальные элементы опредѣляютъ отдѣльно или группами, какъ описано было раньше.

## **В. Когда не требуется опредѣлять рѣже встрѣчающіеся элементы <sup>1)</sup>.**

Отвѣшиваютъ:

1. Для опредѣленія углерода отъ 2 до 5 гр. (въ зависимости отъ предполагаемаго содержанія углерода) тонкихъ опилокъ.

2. Для опредѣленія кремнія, марганца, мѣди-никкеля, хрома и алюминія отъ 5 до 10 грам.

3. Для опредѣленія фосфора отъ 1 до 3 гр.

4. Для опредѣленія сѣры 5 гр.

1. Углеродъ опредѣляютъ въ видѣ угольной кислоты, для чего примѣняютъ способъ съ двойной солью двухлористой мѣди и хлористаго аммонія (стр. 35) съ послѣдующимъ затѣмъ сожиганіемъ или съ хромовой и сѣрной кислотой (стр. 50 и 52), еслиже въ лабораторіи имѣется газовая печь, то сожигаютъ въ фарфоровой трубкѣ съ кислородомъ и воздухомъ (стр. 45), употребляя при этомъ калиаппараты Geisler'a съ ангидридомъ фосфорной кислоты въ трубкахъ для сушки (стр. 61).

2. Желѣзо растворяютъ въ 50—100 куб. сант. обыкновенной хлористоводородной кислоты, при чемъ чашка должна быть покрыта часовымъ стеклышкомъ; послѣ этого жидкость выпариваютъ до суха, растираютъ массу на мелкіе кусочки и сушатъ ее на проволочной сѣткѣ (стр. 130) или на песчаной банѣ. По охлажденіи прибавляютъ къ раствору отъ 20 до 40 куб. сант. соляной кислоты, нагрѣваютъ, прибавляютъ 200 куб. сант. воды и отфильтровываютъ кремнеземъ; его промываютъ, взвѣшиваютъ и вычисляютъ кремній (стр. 131).

Фильтратъ выпариваютъ вначалѣ на голомъ огнѣ до 150 куб. сант., затѣмъ покрываютъ чашку стекломъ. Прибавляютъ 20—40 куб. сант. разбавленной азотной кислоты (уд. в. 1,2) и по окончаніи бурной реакции выпариваютъ вполнѣ окисленный растворъ на водяной банѣ.

Выпариваніе повторяютъ еще 2 раза и каждый разъ съ 25 куб. сант. соляной кислоты, чтобы по возможности удалить азотную кислоту.

---

<sup>1)</sup> Описываемый способъ употребляется обыкновенно въ желѣзно-заводской лабораторіи Берлинской Горной Академіи.

Растворъ, который содержитъ всю мѣдь, марганецъ, никкель, хромъ и алюминій, обрабатываютъ дальше по способу Rothe (стр. 158) и металлы опредѣляются по способу, описанному при каждомъ изъ нихъ.

3. Для опредѣленія фосфора растворяютъ желѣзо въ круглодонной колбѣ объемомъ въ  $1\frac{1}{2}$  литра въ 15 до 50 куб. сант. слабой азотной кислоты; растворъ выпариваютъ на голломъ огнѣ, остатокъ нагреваютъ постепенно на тройной горѣлкѣ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ выдѣляться окислы азота и пока всѣ углеродистыя соединенія не будутъ разложены. По охлажденіи растворяютъ остатокъ въ 25—50 куб. сант. дымящейся хлористоводородной кислоты и жидкость выпариваютъ; остатокъ слабо нагреваютъ, чтобъ удалить только свободную соляную кислоту, послѣ этого даютъ охладиться, растворяютъ въ 10 до 30 куб. сант. слабой азотной кислоты и разбавляютъ такимъ же количествомъ воды. Затѣмъ жидкость фильтруютъ и осаждаютъ фосфоръ по способу съ молибденовой солью (стр. 194).

4. Сѣру опредѣляютъ по способу съ бромомъ (стр. 176). Растворъ сохраняютъ, чтобы, въ случаѣ если опредѣленіе марганца, мѣди, никкеля, хрома и алюминія по способу Rothe почему-либо не удалось, имѣть наготовѣ соответствующій растворъ, который также можетъ быть обработанъ по тому же способу.

## **XIV. Опредѣленіе газовъ въ желѣзѣ.**

---

Газы въ желѣзѣ могутъ заключаться въ пузырькахъ и въ другихъ пустотахъ, или могутъ помѣщаться между молекулами или, наконецъ, могутъ быть растворены въ желѣзѣ.

Различія между этими неодинаковыми состояніями не существуетъ.

Если просверлить такое мѣсто съ пустотами, внѣ доступа воздуха, то нужно допустить, что находящійся тамъ газъ вытекаетъ (или высасывается) въ безвоздушное пространство до тѣхъ поръ, пока пустое мѣсто не будетъ наполнено газомъ соотвѣтствующаго давленія.

Насколько выдѣляется вмѣстѣ съ этимъ газъ, находящійся между молекулами—опредѣлить невозможно.

Для полнаго выдѣленія газа, находящагося среди молекулъ требуется (какъ и для разложенія водородистыхъ сплавовъ) очень высокая температура, гораздо выше, чѣмъ температура плавленія желѣза; такъ какъ желѣзо во время охлажденія до момента затвердѣванія выдѣляетъ много газовъ, то нужно допустить, что при температурахъ, достигаемыхъ въ обыкновенныхъ печахъ, газы имѣютъ большую связывающую силу, чѣмъ при охлажденіи, или же, что господствующее въ печи высокое давленіе имѣетъ вліяніе на болѣе сильное поглощеніе газовъ расплавленнымъ желѣзомъ.

### **А. Добываніе газовъ.**

#### **1. Высасываніе.**

Методъ высасыванія газовъ предложенъ Graham'омъ. Онъ примѣнимъ для газа, находящагося въ металлѣ въ видѣ пузырьковъ, а также и къ желѣзнымъ опилкамъ въ холод-

номъ и горячемъ состояніи. Если требуется извлечь весь газъ, находящійся въ пузырькахъ или пустотахъ, то помѣщаютъ изслѣдуемый кусокъ желѣза подъ ртутью или подъ водой.

Сперва нужно удостовѣриться, что желѣзо не имѣетъ отверстій, соединяющихъ пузыри или пустоты съ атмосфернымъ воздухомъ, въ противномъ случаѣ будутъ высасывать просто атмосферный воздухъ. Поэтому вначалѣ пробуютъ изслѣдуемый кусокъ подъ водой въ безвоздушномъ пространствѣ на его газонепроницаемость. Если въ кускѣ желѣза находится нѣсколько пустотъ, наполненныхъ газомъ, изъ которыхъ нѣкоторыя могутъ быть соединены съ наружнымъ атмосфернымъ воздухомъ, то высасываютъ предварительно находящійся въ нихъ газъ, послѣ чего уже приступаютъ къ сверленію какой нибудь пустоты.

Плоскость, прикрывающую пустое пространство изслѣдуемаго куска желѣза обрабатываютъ сверленіемъ или строганіемъ, накладываютъ на нее резиновую шайбу съ отверстіемъ, прижимаютъ къ ней гладкій фланецъ газонепроницаемой трубы, которая имѣетъ боковое отвѣтвленіе съ краномъ, между тѣмъ, какъ въ верхнее плотно закрывающееся отверстие вставленъ стальной закаленный штифтъ. Послѣ того какъ воздухъ будетъ выкачанъ изъ всего пространства (т. е. трубы и пр.) при помощи ртутнаго насоса, вбиваютъ стальной штифтъ въ раковину и вынимаютъ обратно, такъ что заключенный газъ вытекаетъ въ эвдиометръ.

## 2. Сверленіе.

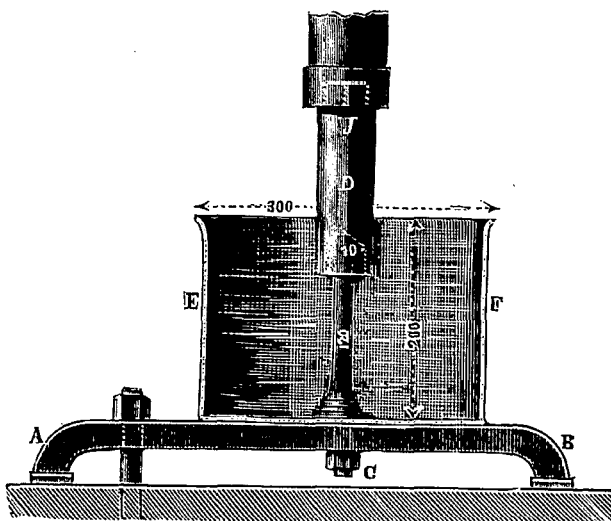
Второй методъ состоитъ въ сверленіи. Этимъ способомъ добываютъ газъ не только изъ пустотъ, но и тотъ, который заключенъ между молекулами.

Примѣняютъ для этого сверло длиною въ 120 мил., прикрѣпленное ко дну сосуда EF (наполненнаго водой или, что еще лучше, ртутью) посредствомъ перекладины АВ (см. фиг. 57). Кусокъ D, который долженъ быть подвергнутъ сверленію, соединенъ посредствомъ цапфы I съ машиной и приводится ею во вращеніе, между тѣмъ, какъ сверло стоитъ неподвижно.

Сверленіе идетъ очень легко, если сверло смачивать водой или водяными парами, но оно очень скоро тупится при упо-

требленіи ртути, если сверло не смачивать особо. Въ этомъ случаѣ просверливаютъ предварительно небольшое отверстіе и наполняютъ его небольшимъ, но опредѣленнымъ количествомъ воды.

Фиг. 57.



Газовое сверло.

Сверло не должно нагрѣваться, въ противномъ случаѣ можетъ разложиться вода. Müller <sup>1)</sup> рекомендуетъ просверливать отверстія въ 150 мил. глубины. Съ помощью остраго сверла, ширина котораго = 40 мил.; работа кончается въ 2 часа времени для плотнаго и <sup>1</sup>/<sub>2</sub> часа для пористаго матеріала.

Вмѣсто воды и ртути можно употребить масло или другую жидкость, не поглощающую газовъ, но за то само сверленіе совершается гораздо труднѣе, чѣмъ при употребленіи воды; самое лучшее дѣйствіе производитъ мыльная вода.

Посредствомъ тупога сверла получается, какъ доказалъ Snelus, больше газа, чѣмъ посредствомъ остраго, такъ какъ въ первомъ случаѣ отдѣльные кристаллы больше измельчаются.

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“ 1892. S. 539.

### 3. Накаливаніе.

Для метода накаливанія употребляютъ желѣзныя опилки или маленькіе кусочки. Ихъ помѣщаютъ въ фарфоровую, внутри глазурованную трубку и нагрѣваютъ. Трубка *P* (фиг. 58) соединена однимъ своимъ концомъ съ барометрической трубкой *T*, въ верхней части которой находится запасное пространство *R* для ртути, закрываемое краномъ *t*, нижняя же часть барометрической трубки опущена въ сосудъ *C*, наполненный ртутью. Изъ фарфоровой трубки выкачиваютъ по возможности весь воздухъ и закрываютъ кранъ барометрической трубки. Послѣ этого пробу желѣза нагрѣваютъ и выдѣляющійся газъ собираютъ въ градуированной трубкѣ, наполненной ртутью. Всю операцію продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока объемъ газа въ градуированной трубкѣ перестанетъ увеличиваться.

Способъ этотъ имѣетъ тотъ недостатокъ, что не принимаются во вниманіе тѣ газы, которые были выкачены при обыкновенной температурѣ.

### В. Анализъ газовъ.

#### 1. Водородъ, кислородъ, окись углерода и углекислота.

Газы могутъ содержать: водородъ, кислородъ, азотъ, окись углерода, угольную кислоту и амміакъ.

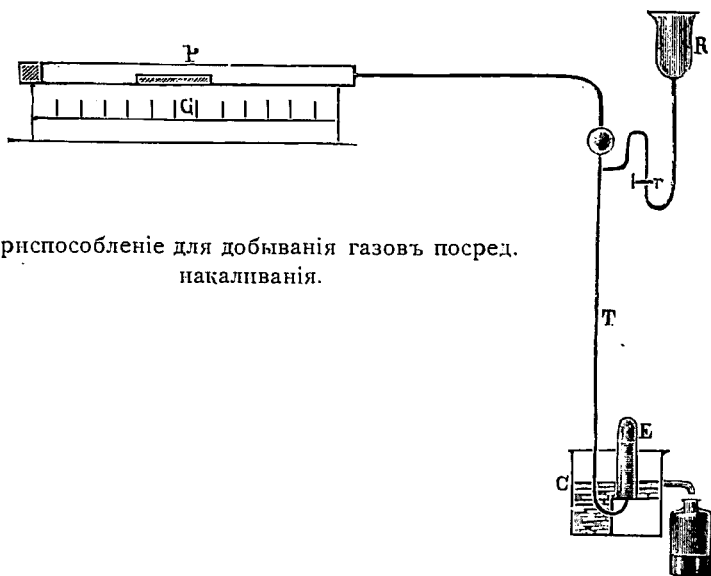
Анализъ основанъ большею частью на поглощеніи отдѣльныхъ составныхъ частей и на опредѣленіи разницы объемовъ до и послѣ поглощенія.

Угольную кислоту поглощаютъ ѣдкимъ кали, кислородъ — пирогалловой кислотой, окись углерода — двухлористой мѣдью. вмѣсто пирогалловой кислоты предложенъ слѣдующій растворъ:<sup>1)</sup> 40 гр. сѣрноокислой закиси желѣза, 30 гр. сегнетовой соли (винно-кислый калий-натрій:  $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ ) и 60 гр. ѣдкаго кали растворяютъ каждое въ отдѣльности до объема 100 куб. сант.; къ 5 объемамъ

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“ 1891. S. 486 (de Koninck).

раствора сегнетовой соли прибавляют одинъ объемъ сѣрно-кислой закиси желѣза, получается бѣлый осадокъ; его растворяютъ прибавленіемъ 1 объема раствора ѣдкаго кали, послѣ чего получается чистая желтая жидкость, которая поглощаетъ энергично кислородъ и окрашивается при этомъ въ зеленый цвѣтъ.

Фиг. 58.



Приспособленіе для добыванія газовъ посред.  
накалыванія.

Водородъ опредѣляютъ сжиганіемъ съ избыткомъ кислорода надъ губчатымъ палладіемъ или надъ палладіевымъ азбестомъ.

Остатокъ газа принимаютъ обыкновенно за азотъ.

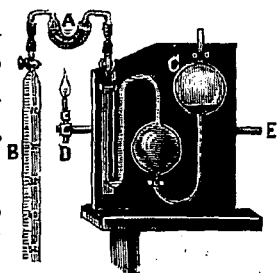
Опредѣленіе улекислоты, кислорода и окиси углерода слѣдуетъ въ той же пробѣ одно за другимъ; производится это по способу, данному въ VI отдѣлѣ — объ изслѣдованніи печныхъ газовъ.

Водородъ опредѣляютъ обыкновенно отдѣльно или же послѣ поглощенія улекислоты, кислорода и большей части окиси углерода въ отдѣльной порціи газа. Для этого цѣлесообразнѣе всего употребить аппаратъ Непрел'я, изображенный на фиг. 59; примѣненіе его описано въ VI отдѣлѣ. Въ А находится трубка, съ палладіевымъ азбестомъ или губчатымъ палладіемъ, который нагрѣвается пламенемъ D газовой трубы DE.



Если газъ не содержитъ окиси углерода, то отъ окисленія его образуется только одна вода, которая и конденсируется.  $\frac{2}{3}$  сжатого объема даетъ объемъ водорода. Если же имѣется окись углерода, то получаемая при сжиганіи угольная кислота должна быть сперва поглощена ѣдкимъ кали. Количество водорода равно тогда двумъ третямъ объема, получившагося послѣ перваго сжатія минусъ одна треть второго.

Фиг. 59.



Палладіевый азбестъ, который лучше, чѣмъ губчатый палладій, готовится слѣдующимъ образомъ:

Растворяютъ 1 гр. палладія въ царской водкѣ, выпариваютъ до суха и остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды; сюда прибавляютъ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ насыщеннаго на холоду раствора муравьинокислаго натрія и столько углекислаго натрія, чтобъ растворъ имѣлъ сильно щелочную реакцію. Послѣ этого опускаютъ въ растворъ 1 гр. мягкаго волокнистаго азбеста, который всасываетъ всю жидкость и даетъ густую массу. Послѣднюю высушиваютъ въ тепломъ мѣстѣ, причемъ выдѣляется на волокнахъ азбеста черный мелкій порошокъ палладія, затѣмъ азбестъ размягчаютъ опять въ теплой водѣ, промываютъ его хорошо водой, сушатъ при  $100^{\circ}$  C и сохраняютъ въ хорошо закупоренномъ сосудѣ.

Аппаратъ съ палладіевымъ азбестомъ.

Сожиганіе производятъ съ помощью воздуха или кислорода, причемъ газы пропускаются надъ нагрѣтымъ палладіевымъ азбестомъ, о чемъ будетъ указано въ отдѣлѣ VI.

Кислородъ содержится почти въ каждомъ литомъ желѣзѣ (Flusseisen), прежде чѣмъ оно подверглось раскисленію посредствомъ марганца, кремнія или алюминія.

Кислородъ опредѣляютъ съ достаточной точностью посредствомъ накаливанія совершенно чистыхъ и сухихъ опилокъ въ струѣ вполне чистаго и сухого водорода. Получающуюся воду улавливаютъ во взвѣшенной трубкѣ, наполненной безводной фосфорной кислотой.

Употребляемый для этого водородъ пропускаютъ для очистки его черезъ растворъ окиси свинца въ ѣдкомъ кали,

затѣмъ черезъ слегка накаливаемую трубку съ платинированнымъ азбестомъ, потомъ черезъ концентрированную сѣрную кислоту и безводную фосфорную кислоту; отсюда уже водородъ идетъ въ стеклянную трубку, содержащую испытуемое желѣзо. Трубка эта длиною въ 70 мил., а диаметръ ея 18 мил. Второй конецъ трубки соединенъ съ промывной стеклянкой, наполненной концентрированной сѣрной кислотой. Прокаливать достаточно минутъ 30—40.

## 2. Азотъ и амміакъ.

Азотъ, заключенный въ желѣзѣ (но не въ пузырькахъ) образуетъ при раствореніи въ соляной кислотѣ частью амміакъ.

Азотъ опредѣляютъ такимъ образомъ, что тщательно промытые и освобожденные отъ приставшаго воздуха куски желѣза (не въ видѣ опилокъ или порошка) растворяютъ въ свѣже приготовленной хлористоводородной кислотѣ; растворъ этотъ, который содержитъ часть азота въ видѣ хлористаго аммошія, перегоняютъ съ известью, а улетучивающійся при этомъ амміакъ улавливаютъ титрованной сѣрной кислотой.

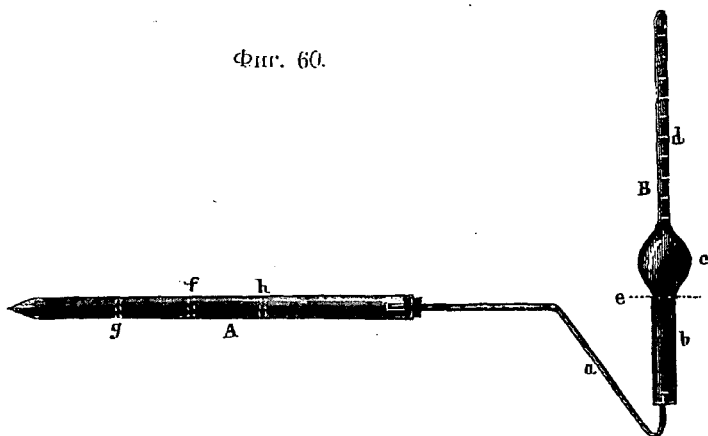
Но въ остаткѣ можетъ содержаться еще азотъ, поэтому накаливаютъ его съ натристой известью и образующійся амміакъ пропускаютъ опять въ титрованную сѣрную кислоту.

Для обработки остатка можно также употребить сѣрно-кислую окись ртути, для этого можетъ служить аппаратъ, изображенный на фигурѣ 60.

А представляетъ обыкновенную трубку для сожиганія въ 30 куб. сант. длины; она наполнена до черты *g* приблизительно 12 грам. углекислаго магшія или натрія; въ *g* находится азбестовая пробка; отъ *g* до *f* трубка наполнена смѣсью остатка, выеуненнаго при 130°, съ сѣрноокислой окисью ртути, въ *f* тоже положена пробка изъ азбеста; отъ *f* до *h* находится крупный порошокъ пемзы, къ которому примѣшано немного сѣрноокислой окиси ртути, дальше лежитъ опять азбестовая пробка, наконецъ, правѣе отъ *h*, находятся куски пемзы, прокипяченные въ растворѣ двухромовокислаго каля и охлажденные вмѣстѣ съ этимъ растворомъ.

Газопроводная трубка *a* опущена въ ртутную ванну (не изображенную на чертежѣ), куда опрокинута также и трубка *B*, служащая для поглощенія и измѣренія газовъ.

Фиг. 60.



Приборъ для опредѣленія азота.

Трубка эта въ началѣ вся наполняется ртутью, затѣмъ выпускаютъ въ нее сперва растворъ ѣдкаго кали (1 часть гидрата окиси калия на 2 части воды), который подымается вверхъ, такъ что шарикъ *c* наполняется приблизительно до 10 куб. сант., затѣмъ выпускаютъ 15 куб. сант. насыщеннаго чистаго раствора дубильной кислоты. Уровень ртути находится тогда приблизительно въ *e*.

Нагрѣваніе производятъ обыкновеннымъ образомъ; въ началѣ начинаютъ нагрѣвать углекислый магній или натрій на заднемъ концѣ трубки; выдѣляющейся угольной кислотой вытѣсняють весь воздухъ изъ трубокъ *A* и *a*, при этомъ, конечно, трубка *a* не соединена съ *B* и вытѣсняемый воздухъ выходитъ наружу. Послѣ этого включаютъ въ аппаратъ трубку *B* и нагрѣваютъ *gf* — слабо, затѣмъ *fh* — до краснаго каленія, и, наконецъ, нагрѣваютъ смѣсь до полного прекращенія выдѣленія газовъ. Подъ конецъ газы, находящіяся въ аппаратѣ, вытѣсняются угольной кислотой, получаемой отъ нагрѣванія второй половины углекислыхъ солей.

Послѣ этого переносятъ трубку *B* въ ванну съ водою,

гдѣ вся ртуть и щелочь вытекають. Отмѣтивъ давленіе барометра и показанія термометра, вычисляють вѣсъ азота по его объему.

Ullgen даетъ слѣдующее предписаніе: 2 гр. опилокъ нужно обработать растворомъ 10 гр. кристаллизованнаго мѣднаго купороса и 6 гр. спавленной поваренной соли. Послѣ того, какъ желѣзо растворится, прибавляютъ известковаго молока и дальше поступаютъ, какъ раньше. Этимъ избѣгаютъ необходимости улавливать газы, выдѣляющіеся при раствореніи.

Амміакъ, который въ видѣ таковаго уже находился въ желѣзѣ, можетъ быть опрещленъ введеніемъ высверленныхъ на холоду газовъ въ титрованную сѣрную кислоту. Количество заключающагося въ немъ азота слѣдуетъ вычесть изъ общаго количества найденнаго азота.

---

## **XV. Опредѣленіе желѣза.**

Содержаніе желѣза въ пробѣ находятъ обыкновенно изъ разности, послѣ того, какъ опредѣлены всѣ остальные элементы. Чтобы быть, однако, увѣреннымъ, что при анализѣ не пропущено ничего, рекомендуется иногда опредѣлить и желѣзо.

### **А. Титрованіе.**

Въ виду того, что для точнаго опредѣленія желѣза необходимо сперва удалить не только углеродъ, но мышьякъ и мѣдь, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

10 гр. желѣза растворяютъ въ 60 куб. сант. чистой азотной кислоты уд. в. 1,2. Нагрѣваютъ растворъ до слабого кипѣнія, пока не растворится все желѣзо, послѣ чего растворъ выпариваютъ до суха при помѣшиваніи; передъ концомъ выпариванія прибавляютъ 5 гр. азотнокислаго аммонія послѣ этого остатокъ нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока всѣ азотнокислыя соединенія и углеродистыя вещества не будутъ разложены.

Остатокъ нагрѣваютъ съ дымящейся соляной кислотой и всю окись желѣза переводятъ въ растворъ. Черезъ солянокислый растворъ, нагрѣтый до 70° С, пропускаютъ сѣроводородъ, жидкость фильтруютъ, въ кипящій фильтратъ пропускаютъ углекислоту, чтобы вытѣснить избытокъ сѣроводорода; остатки послѣдняго удаляютъ прибавленіемъ достаточнаго количества хлорной ртути и титруютъ жидкость (не отфильтровывая осадка) растворомъ двухромовокалиевой соли, пока проба жидкости съ желѣзносинеро-

дистымъ калиемъ не дастъ болѣе соли закиси желѣза желѣзносинеродистоводородной кислоты (Турнбулева синь), послѣ этого титруютъ обратно растворомъ хлористаго (т. е. закиснаго) желѣза известной крѣпости, пока опять не появится реакція на соль закиси желѣза желѣзносинеродистоводородной кислоты (т. е. проще говоря, пока не появится синее окрашиваніе). Если изъ общаго количества употребленнаго раствора двуххромовокалиевой соли вычестъ то количество его, которое соотвѣтствуетъ раствору хлористаго желѣза, прибавленнаго при обратномъ титрованіи, то найдемъ то количество двуххромовокалиевой соли, которое соотвѣтствуетъ содержанію желѣза во взятой пробѣ, а отсюда легко уже вычислить и количество желѣза.

### **В. Способъ съ эфиромъ.**

Желѣзо отдѣляютъ по способу съ эфиромъ (стр. 158 и др.) отъ многихъ другихъ металловъ, какъ описано на стр. 165. Къ эфирному раствору хлорнаго желѣза прибавляютъ отъ 20 до 30 куб. сант. воды и перегоняютъ эфиръ на водяной банѣ.

Въ оставшемся растворѣ хлорнаго желѣза опредѣляютъ содержаніе желѣза посредствомъ титрованія хлорнымъ оловомъ, какъ будетъ описано въ отдѣлѣ „желѣзные руды“.

### **С. Электролизъ.**

(по Clasen'у и von Reis'у).

Соляно или сѣрнокислый растворъ 0,1 до 0,2 гр. желѣза нагрѣваютъ съ избыткомъ щавелевокислаго аммонія и осаждаютъ желѣзо на стѣнки платиновой чанки, служащей электродомъ, какъ уже было описано при электролизѣ никкеля и кобальта (стр. 210 и 219).

Для осаяденія берутъ сильную термоэлектрическую батарею или 2 элемента Бунзена.

Если въ желѣзѣ имѣется еще марганецъ, то онъ осаждается послѣ желѣза; начало его осаяденія характеризуется краснымъ окрашиваніемъ положительнаго полюса. Если электролизъ не остановленъ во-время, т. е. если вмѣстѣ

съ желѣзомъ осѣлъ и марганецъ, то необходимо осадокъ растворить и снова подвергнуть электролизу<sup>1)</sup>.

Алюминій также не препятствуетъ чистому осажденію желѣза. Прежде, чѣмъ осѣдетъ алюминій, пробуютъ растворъ на содержаніе желѣза посредствомъ сѣрнистаго аммонія. Если же алюминій осѣлъ, то его необходимо снова растворить, что, однако, совершается простымъ прибавленіемъ щавелевой кислоты, не прерывая процесса.

---

<sup>1)</sup> Vergl. ausführliche Vorsichts maassregeln in: Glassen, quant. chem. Anal. durch Electrolyse.

## ТРЕТІЙ ОТДѢЛЪ

---

# СОСТАВНЫЯ ЧАСТИ

желѣзныхъ рудъ,

флюсовъ и футеровочныхъ матеріаловъ а также шлаковъ  
и твердыхъ горючихъ матеріаловъ.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса и изслѣдованіе  
печныхъ газовъ.



## **І. Желѣзныя руды.**

### **Взятіе пробы.**

Какъ при взятіи пробы металлическаго желѣза трудно получить чистыя опилки желѣза, такъ какъ на нихъ часто находятся: жиръ, вода и воздухъ, такъ и при взятіи пробы желѣзныхъ рудъ трудно получить пробу, представляющую собою среднее содержаще испытываемаго матеріала.

Самое лучшее брать пробу при разгрузкѣ прибывающихъ вагоновъ съ рудой (т. н. рудооткаточныхъ вагоновъ), откуда ее бросаютъ въ отвалъ, или же брать пробу во время подвозки руды къ доменной печи.

При этомъ цѣлесообразно брать руду лопатой въ разные промежутки времени при опрокидываніи вагоновъ и высыпать на сито для отдѣленія крупныхъ кусковъ отъ мелкихъ.

Объ отдѣленные части обрабатываются отдѣльно; крупные куски измельчаются и складываются въ кучу, изъ которой опять берутъ среднія пробы и т. д., пока величина полученныхъ кусковъ не будетъ такая же, какъ и просѣянныхъ мелкихъ. Первые смѣшиваютъ съ послѣдними въ томъ же вѣсовомъ отношеніи, въ какомъ они находились до измельченія.

Изъ 10 тоннъ берутъ для пробы 1 клгр., т. е.  $\frac{1}{10000}$  и сохраняютъ ее въ плотно закрываемомъ высушенномъ сосудѣ или же въ стеклянкѣ.

### **Проба на влажность.**

Для опредѣленія содержанія влаги берутъ изъ вышеприготовленной пробы немного болѣе 0,5 клгр., измельчаютъ по возможности скоро, хорошо перемѣшиваютъ, отвѣшиваютъ

точно 0,5 клгр. и сушатъ при  $100^{\circ}$  на водяной или въ воздушной банѣ до постояннаго вѣса (обыкновенно 12 час.—съ вечера до утра).

Вѣсы должны быть настолько чувствительны, чтобы при нагрузкѣ въ 0,5 клгр., они указывали измѣненіе вѣса на 0,1 гр. (т. е., чтобы на нихъ можно было бы взвѣшивать съ точностью до 0,1 гр.).

Руду, освобожденную такимъ образомъ, отъ гигроскопической влаги, употребляютъ для дальнѣйшихъ аналитическихкихъ опредѣленій. Передъ этимъ измельчаютъ ее въ тонкій порошокъ, сушатъ еще разъ при  $100^{\circ}$  и еще теплую помещаютъ въ стеклянный сосудъ съ притертой стеклянной пробкой.

---

## I. Опредѣленіе содержанія желѣза.

### 1. Способы опредѣленія титрованіемъ.

#### A. Приготовленіе раствора.

а) Принимая въ соображеніе содержаніе желѣза въ нерастворимомъ остаткѣ.

Если при качественномъ изслѣдованіи небольшой пробы весьма мелкоизмельченной руды окажется, что остатокъ при раствореніи въ хлористоводородной или сѣрной кислотѣ содержитъ еще желѣзо, то растворяютъ взвѣшенную пробу (въ 1 гр.) въ 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока кислота не перестанетъ растворять. Если руда (какъ, напр., углистый желѣзнякъ) содержитъ углеродистое вещество, то прибавляютъ немного хлорноватокаліевой соли.

Затѣмъ жидкость выпариваютъ до суха, остатокъ растворяютъ снова въ 5 куб. сант. хлористоводородной кислоты, выпариваютъ растворъ съ 10 куб. сант. воды, даютъ остатку осѣсть и сливаютъ въ колбу емкостью въ 50—75 куб. сант. Остатокъ собираютъ на маленькій фильтръ и промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды. Фильтръ сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ. Содержимое тигля по охлажденіи обливаютъ 20—30 каплями сѣрной кислоты (концентрированной) и двойнымъ количествомъ фтористоводородной кислоты. Послѣ этого тигель осторожно нагрѣваютъ, выпариваютъ фтористоводородную кислоту, даютъ жидкости охладиться, разбавляютъ ее немного водой и вливаютъ въ первоначально полученный растворъ.

Если и послѣ этого въ остаткѣ останется желѣзо, то необходимо нагрѣть тигель до полного удаленія сѣрной кислоты, послѣ чего прибавляютъ 5 гр. кислаго сѣрнокислаго калия ( $KHSO_4$ ), сплавляютъ до тѣхъ поръ, пока исчезнуть всѣ черныя точки, даютъ сплаву охладиться и растворяютъ его въ горячей водѣ, куда слѣдуетъ прибавить нѣсколько капель соляной кислоты.

Иногда окись желѣза не поддается растворенію въ кислотахъ, что бываетъ особенно тогда, когда матеріалъ, содержащій желѣзо, поступаетъ изъ химическихъ фабрикъ, гдѣ онъ былъ полученъ сильнымъ прокаливаніемъ.

Въ этомъ случаѣ окись желѣза раскисляютъ въ струѣ водорода при медленномъ нагрѣваніи, при чемъ охлажденіе должно происходить также въ струѣ водорода.

Въ другихъ случаяхъ достаточно сплавить испытуемую пробу съ углекислымъ калиемъ-натріемъ.

**б) не принимая въ соображеніе содержанія желѣза въ нерастворимомъ остаткѣ.**

Для обыкновенныхъ заводскихъ техническихъ анализовъ можно пренебречь тѣмъ малымъ количествомъ желѣза, которое содержится въ остаткѣ. Въ этихъ случаяхъ 1 гр. руды растворяютъ, если возможно, въ сѣрной кислотѣ, или же въ хлористоводородной кислотѣ въ колбѣ, на горло которой насажена воронка, жидкость нагрѣваютъ на песчаной банѣ. Растворъ этотъ употребляютъ не прибѣгая къ фильтрованію, а также не обращая вниманія на то, что при переливаніи жидкости въ измѣрительный сосудъ туда попадутъ и частицы остатка.

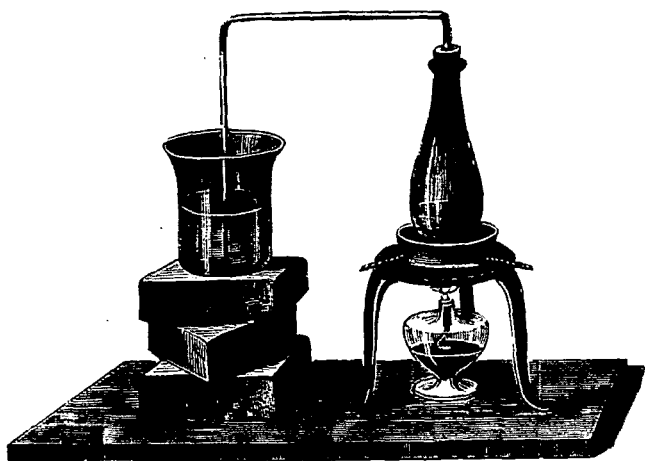
**с) если требуется опредѣлить въ рудѣ содержаніе закиси желѣза.**

Если требуется опредѣлить желѣзо въ видѣ закиси, то была бы напрасная трата времени, если бы допустили окислиться отъ доступа воздуха той части желѣза, которая находится въ рудѣ уже въ видѣ закиси.

Въ этомъ случаѣ прибавляютъ къ навѣскѣ передъ тѣмъ какъ вливаютъ кислоту—кусочекъ кислаго-углекислаго натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) и закрываютъ сейчасъ же колбу пробкой съ резиновымъ клапаномъ (клапанъ Бунзена—резиновая трубочка, съ прорѣзомъ, закрываемая сверху стеклянной палочкой).

Если имѣются устойчивыя колбы, то закрываютъ такую колбу пробкой, черезъ которую проходитъ трубка, дважды изогнутая подъ прямымъ угломъ (фиг. 61). Свободный конецъ

Фиг. 61.



Раствореніе безъ окисленія.

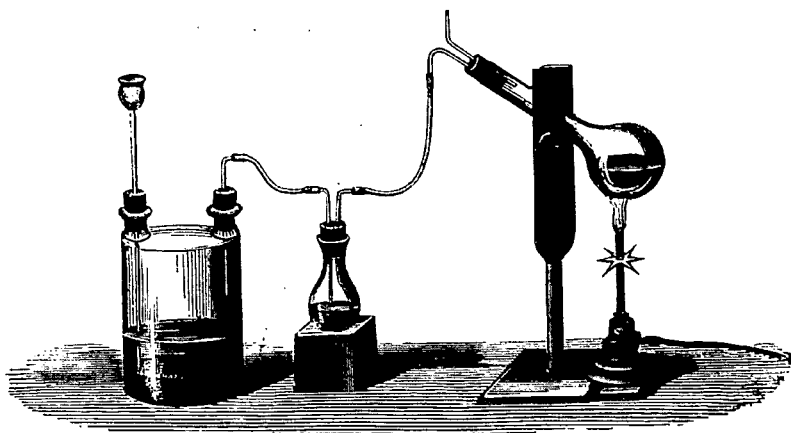
трубки опущенъ въ стаканъ съ кипяченою водою. Когда раствореніе окончится, удаляютъ колбу отъ горѣлки. При этомъ вслѣдствіе охлажденія—въ колбу поступаетъ вода; разжижая значительно растворъ, мы этимъ исключаемъ возможность скорого его окисленія. Но отъ обратнаго поступленія воды колба можетъ лопнуть, поэтому слѣдуетъ ее предварительно завернуть въ полотенце.

Самое лучшее средство, чтобы не допустить окисляться закись желѣза—это пропускать черезъ колбу во все время растворенія струю углекислоты.

Аппаратъ для этого изображенъ на фиг. 6.

По окончаніи растворенія даютъ жидкости охладиться въ атмосферѣ углекислоты. Въ большинствѣ случаевъ вполнѣ обходятся однимъ резиновымъ клапаномъ.

Фиг. 62.



Раствореніе въ атмосферѣ углекислоты.

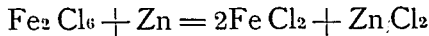
### **В. Раскисленіе раствора, если желѣзо должно быть опредѣлено въ видѣ соли закиси.**

Если требуется все желѣзо опредѣлить въ видѣ закиси, то по окончаніи растворенія вводятъ въ колбу кусокъ цинка.

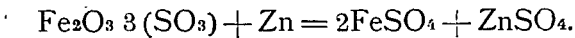
Цинкъ, который долженъ быть свободенъ отъ желѣза и свинца, можетъ быть употребленъ или въ видѣ зеренъ или же, что гораздо удобнѣе, въ видѣ палочекъ, которыя отливаютъ въ формахъ изъ литографскаго камня, или же въ желѣзныхъ формахъ, смазанныхъ жиромъ.

Цинковыя палочки амальгамируютъ съ поверхности, для чего ихъ погружаютъ въ ртуть; амальгмирование служитъ для увеличенія сцепленія частицъ цинка; ихъ помѣщаютъ затѣмъ въ платиновую сѣточку и подвѣшиваютъ въ колбѣ съ растворомъ, который можетъ быть отфильтрованъ или нѣтъ,

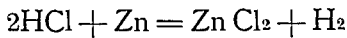
Соль окиси желѣза отъ дѣйствія цинка раскисляется:



или



Одновременно избытокъ хлористоводородной или сѣрной кислоты образуетъ съ цинкомъ соотвѣтствующую соль его, причемъ выдѣляется водородъ, напр.:



Во все время растворенія горло колбы должно быть покрыто воронкой, допускающей выходъ газа.

Если растворъ становится мутнымъ или окрашивается въ красный цвѣтъ, то прибавляютъ нѣсколько капель кислоты.

Въ солянокисломъ растворѣ конецъ раскисленія узнаютъ по тому, что жидкость становится безцвѣтной и не принимаетъ больше желтаго оттѣнка даже по прибавленіи нѣсколькихъ капель соляной кислоты.

Въ сѣрнокисломъ растворѣ конецъ раскисленія узнаютъ слѣдующимъ образомъ: на фарфоровую пластинку наливаютъ каплю испытуемаго раствора и каплю раствора роданистаго калия; если раскисленіе желѣза окончено, то не должно получиться красное окрашиваніе или же получается весьма слабое.

Во всѣхъ случаяхъ, особенно-же, если растворъ сдѣлается мутнымъ, слѣдуетъ прибавить понемногу смѣсь 10 куб. сант. сѣрной кислоты и 20 куб. сант. воды. Въмѣсто цинка можно для раскисленія употребить кислый сѣрнисто-кислый аммоній ( $\text{NH}_4 \text{HSO}_3$ ).

Послѣдній примѣняютъ въ томъ случаѣ, если руды содержатъ титанъ, который при раскисленіи цинкомъ даетъ красное или синее окрашиваніе, вслѣдствіе раскисленія титановой кислоты въ окись титана.

Въ этомъ случаѣ къ раствору, объемъ котораго не долженъ быть больше 40 куб. сант., прибавляютъ сперва амміаку до появленія исчезающаго осадка, жидкость взбалтываютъ, а затѣмъ прибавляютъ 5 куб. сант. концентрированнаго ра-

створа кислото сѣрнистокислотаго аммонія растворъ оіята взбалтываютъ и немного нагрѣваютъ, пока не исчезнетъ красное окрашиваніе раствора, послѣ чего его нагрѣваютъ до кипѣнія. Какъ только растворъ станетъ совершенно безцвѣтнымъ, прибавляютъ разбавленной сѣрной кислоты (10 куб. сант. кислоты и 20 к. с. воды), растворъ кипятятъ продолжительное время, пока сѣрнистая кислота не будетъ вся удалена, а затѣмъ жидкость разбавляютъ водой.

Наконецъ, для раскисленія можно еще употребить хлористое олово, однако жъ этотъ способъ раскисленія слишкомъ продолжителенъ и кропотливъ. Руду растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, растворъ разбавляютъ водой и кипятятъ, затѣмъ прибавляютъ чистый (прозрачный) растворъ хлористаго олова ( $\text{SnCl}_2$ ) съ 10 гр. олова на каждый литръ, пока не исчезнетъ окрашиваніе, подъ конецъ по каплямъ до прекращенія реакціи съ роданистымъ калиемъ. Если прибавить слишкомъ много хлористаго олова, то необходимо сдѣлать его безвреднымъ, для чего его окисляютъ двухромовокалиевой солью, а еще лучше хлорной ртутью ( $\text{HgCl}_2$ ).

### **С. Окисленіе раствора, если желѣзо должно быть опредѣлено въ видѣ соли окиси.**

Окисленіе находящейся въ растворѣ закисной соли желѣза въ окисную соль производится наилучше прибавленіемъ небольшихъ количествъ хлорновато-калиевой соли въ видѣ кристалловъ и послѣдующимъ кипяченіемъ до исчезновенія запаха хлора; менѣе цѣлесообразно — прибавленіе бромной воды или марганцовокалиевой соли; самое нерациональное — это употребленіе перекиси барія, которую очень трудно получить въ чистомъ видѣ.

Полное превращеніе соли закиси желѣза въ соль окиси можно узнать, взявъ каплю раствора и смѣшавъ съ желѣзосинеродистымъ калиемъ (красной кровяной солью), при чемъ не должно получиться синее окрашиваніе.

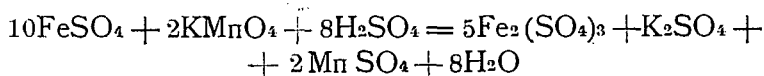


## Д. Опредѣленіе желѣза въ растворахъ закисныхъ солей посредствомъ окисленія.

а) Способъ съ марганцовокаліевою солью.

### Приготовленіе раствора марганцовокислаго калия.

Марганцовокаліевая соль =  $\text{KMnO}_4$  бываетъ въ продажѣ въ очень чистыхъ кристаллахъ 4 гр. <sup>1)</sup> этихъ кристалловъ растворяютъ въ одномъ литрѣ дистиллированной воды. Растворъ этотъ сохраняютъ въ темноцвѣтной бутылѣ, закрытой стеклянной пробкой, и въ темномъ мѣстѣ. Соль эта окисляетъ закись желѣза, находящуюся въ сѣрнокисломъ растворѣ, по формулѣ:



т. е. 316,2 вѣс. ч. марганцовокаліевой соли окисляютъ 560 вѣс. ч. желѣза.

### Бюретки.

Растворомъ марганцовокислаго калия наполняютъ бюретку. Хотя бюретки съ зажимомъ и очень удобны, однако жъ вслѣдствіе раскисляющаго дѣйствія резины, при частомъ употребленіи отдають предпочтеніе бюреткамъ со стекляннымъ краномъ. Бюретки съ зажимомъ изображены вмѣстѣ съ соотвѣтствующимъ штативомъ на фиг. 64. Зажимы представлены на фиг. 65 и 66 (стр. 273) <sup>2)</sup>.

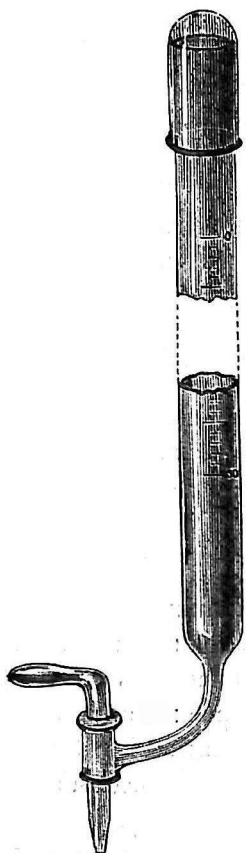
При покупкѣ бюретки съ стекляннымъ краномъ слѣдуетъ обратить вниманіе на то, чтобы кранъ плотно закрывался—его смазываютъ, если нужно, жиромъ—и чтобы нижняя изогнутая трубка имѣла уклонъ къ крану. Бюретка должна быть послѣ употребленія и очистки погружена нижней частью въ воду и наполнена до верха водой, въ такомъ видѣ она со-

<sup>1)</sup> Точнѣе 3,727.

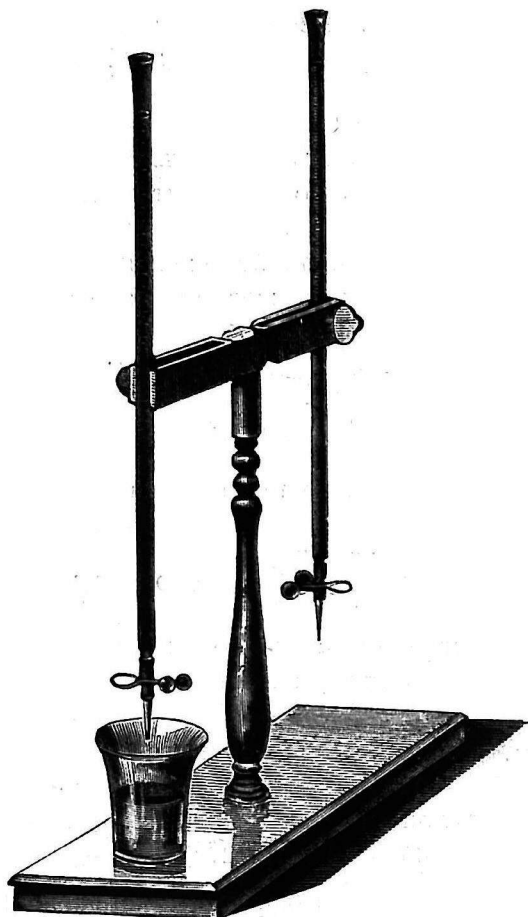
<sup>2)</sup> Срав. Fresenius, Quant. Analyse 1, S. 40 u. f.

хранится. Бюретка со стекляннымъ краномъ изображена на фиг. 63. Все время — пока она не въ работѣ, она прикрывается маленькимъ стаканчикомъ.

Фиг. 63.



Фиг. 64.



Бюретка со стекляннымъ краномъ.

Бюретка съ зажимомъ.

Уровень непрозрачной жидкости, какъ, напр., хамелеона, отсчитываютъ по верхнему мениску, при чемъ сзади держать листъ бѣлой бумаги. Уровень же прозрачной жидкости отсчитываютъ по нижнему мениску (сзади держать черную и бѣлую бумагу), какъ указано на фиг. 67.

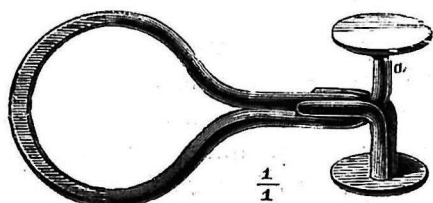
## Установка титра.

Титръ устанавливають слѣдующимъ образомъ:

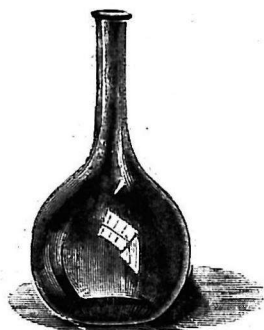
а) Посредствомъ сѣрноаммоніевожелѣзистой соли.  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора), содержащей 14,2857% или

Фиг. 68.

Фиг. 65.



Зажимной кранъ.

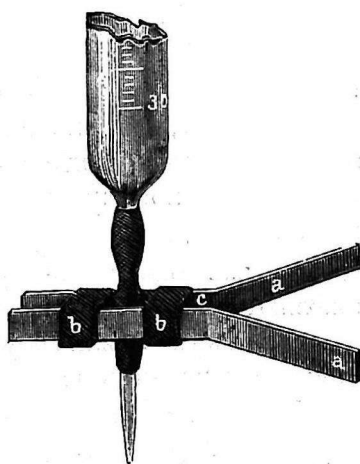


Измѣрительная колба.

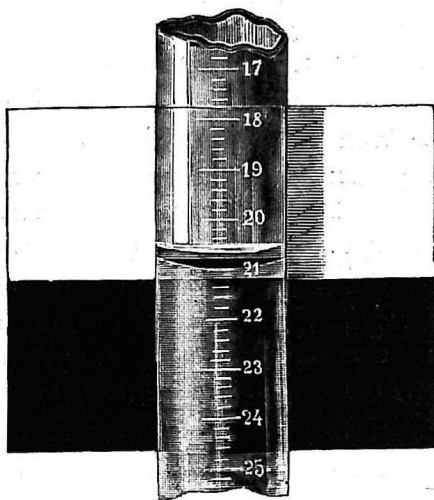
почти точно  $\frac{1}{7}$  желѣза. Отвѣшиваютъ 70 гр. чистой и сухой соли, взятой въ видѣ мелкихъ и прозрачныхъ кри-

Фиг. 66.

Фиг. 67.



Зажимной кранъ.



Отсчитываніе.

сталловъ (крупные кристаллы легко могутъ содержать маточный растворъ) и растворяютъ въ 500 куб. сант. воды, къ

раствору прибавляют нѣсколько кубическихъ сантиметровъ сѣрной кислоты и разбавляютъ водой до 1000 куб. с. Каждый разъ для установки титра берутъ изъ этого раствора по 50 куб. сант., вливаютъ въ измѣрительную (градуированную) колбу, емкостью въ 250 куб. сант. (фиг. 68), и охлаждають до комнатной температуры. Затѣмъ разбавляютъ жидкость до черты, взбалтываютъ и берутъ для каждой пробы пипеткой по 50 куб. с. и вливаютъ въ стаканъ.

Растворъ, сильно подкисленный сѣрной кислотой, сохраняють въ плотно закупориваемой стеклянкѣ, гдѣ онъ долгое время не портится.

Теперь начинаютъ дѣлать предварительныя пробы Въ растворъ желѣза, находящагося въ колбѣ или стаканѣ, поставленномъ на бѣлую бумагу или на матовую пластинку, по возможности быстро прибавляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, изъ бюретки, гдѣ растворъ установленъ на 0 точно отмѣренные 2 куб. с. жидкости. Если растворъ въ стаканѣ не принялъ краснаго окрашиванія, то прибавляютъ изъ бюретки еще 2 куб. с. жидкости и т. д., пока не получится красное окрашиваніе. Результатъ, полученный въ нѣсколько секундъ, даетъ только указаніе, что реакція происходитъ въ извѣстныхъ предѣлахъ, между которыми находятся дѣленія двухъ кубич. сантим. Допустимъ, что предѣлы эти 10 и 12 куб. сант.

Теперь ведутъ дѣло со второй пробой въ 50 куб. сант. (взятой пипеткой), но такъ, что впускають сразу, при сильномъ помѣшиваніи, минимальное количество куб. сант. жидкости, напр., 10 куб. сант., а потомъ приливаютъ постепенно по 0,2 куб. с., пока не получится окрашиваніе.

Третья точно такая же проба даетъ уже окончательный и точный результатъ; къ ней прибавляютъ сперва найденное количество куб. сант. второй пробы, а затѣмъ приливаютъ изъ бюретки растворъ по каплямъ, пока не наступитъ реакція.

Четвертая проба можетъ служить для контроля.

Такимъ образомъ получаютъ довольно скоро достаточно точные результаты не только при установкѣ титровъ, но и при пробахъ желѣзныхъ рудъ, гдѣ содержаніе желѣза совершенно неизвѣстно; во всякомъ случаѣ, поступая такимъ образомъ, можно скорѣе получить надежные результаты, чѣмъ

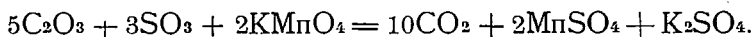
если при первой-же пробѣ, желая сразу получить точный результатъ, прибавлять растворъ марганцовокаліевой соли по каплямъ.

Крѣпость раствора марганцовокислаго калия (который при хорошемъ сохраненіи не измѣняется болѣе мѣсяца) выбираютъ такую, чтобы 1 куб. сант. раствора соотвѣтствовалъ 6 до 10 милгр. желѣза.

Вмѣсто сѣрно аммоніевожелѣзистой соли употребляютъ также.

б) желѣзный купоросъ. Обыкновенная кристаллизованная сѣрнокислая закись желѣза непримѣнима. Годна лишь перекристаллизованная соль, соотвѣтствующая формулѣ  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  и содержащая точно, 20,14% желѣза; она долго не портится.

с) Щавелевая кислота. Чистую щавелевую кислоту готовятъ изъ покупной такимъ образомъ, что послѣднюю обрабатываютъ тепловатой дистиллированной водой до тѣхъ поръ, пока не останется только малое количество нерастворенной соли, тогда жидкость фильтруютъ и оставляютъ выкристаллизовываться. Кристаллы сушатъ при обыкновенной температурѣ между пропускной бумагой; они имѣютъ составъ  $\text{C}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  и эквивалентъ 63. 6,3 гр. растворяютъ въ литрѣ воды и берутъ отсюда по 50 куб. сант. раствора, въ которыхъ находится 0,315 гр. кристаллической щавелевой кислоты; взятое количество раствора разбавляютъ водой, прибавляютъ немного (6—8 куб. сант.) концентрированной сѣрной кислоты и нагреваютъ жидкость до 60° С. Если приливать сюда по каплямъ растворъ хамелеона, то щавелевая кислота окислится въ угольную кислоту по формулѣ.



Сопоставивъ эту формулу съ предъидущей, увидимъ, что 1 эквив. щавелевой кислоты = 2 эквив. желѣза <sup>1)</sup>, а потому 50 куб. сант. взятаго раствора съ содержаніемъ 0,315 гр. щавелевой кисл. = 0,28 гр. желѣза. 0,28 дѣленное на число

<sup>1)</sup>  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{O}_3 + \dots = 10\text{CO}_2 + \dots$  и  
 $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeO} + \dots = 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \dots$

употребленныхъ кубическихъ сантим. раствора минеральнаго хамелеона, дастъ количество желѣза, которое переводится однимъ кубич. сантиметромъ изъ закиси въ окись.

Способъ этотъ требуетъ совершенно чистой и сухой щавелевой кислоты, послѣднее свойство не легко достигается.

d) Желѣзо Лучше всего воспользоваться старой фортепiанной проволокой, которая содержитъ приблизительно 99,5% металлическаго желѣза <sup>1)</sup>, остатокъ состоитъ изъ углерода, кремнiя и пр. Для точныхъ анализовъ слѣдуетъ предпочесть гальванически осажденное желѣзо. Сравнительный анализъ Регсу послѣдняго сорта желѣза съ первымъ дали въ проволокахъ 99,534%, 99,420%, 99,706%, 99,592% и 99,537% металлическаго желѣза. 0,2 гр. проволоки растворяютъ въ колбѣ съ длиннымъ горломъ въ сѣрной кислотѣ въ атмосферѣ угольной кислоты, а затѣмъ разбавляютъ водой до 200 куб. сант., или же растворяютъ при доступѣ воздуха и окисленное желѣзо раскисляютъ по правиламъ, указаннымъ выше. Послѣ растворенiя приливаютъ изъ бюретки жидкость для титрованiя (по правиламъ, указаннымъ при титрованiи самой пробы) до наступленiя соотвѣтствующей реакци. Если отвѣшенное количество желѣза (0,2) раздѣлить на число употребленныхъ кубическихъ сантиметровъ, то получится то количество желѣза которое было въ растворѣ въ видѣ закиси и которое перешло въ окись отъ 1 куб. сант. жидкости для титрованiя (т. е. получится количество желѣза, соотвѣтствующее 1 куб. сант. титрованной жидкости, напр. хамелеона).

### **Сравнительныя достоинства способовъ установкн титра.**

Фортепiанная проволока, употребленiе которой началось съ 1880 года, не можетъ быть рекомендована, такъ какъ она содержитъ значительное количество марганца; также мало цѣлесообразно и примѣненiе щавелевой кислоты, такъ какъ она почти всегда содержитъ влагу; самое удобное

<sup>1)</sup> По Fresenius'y 99,7%.

для практики—это установка титра посредствомъ двойной соли (т. е. соли Мора), для чего ее слѣдуетъ сохранять въ хорошо закупоренномъ сосудѣ.

### Ходъ работы.

Кислый растворъ одного грамма руды, въ которомъ или все желѣзо или только часть его находится въ видѣ соли закиси, переливаютъ изъ колбы, гдѣ происходило раствореніе, въ  $\frac{1}{4}$  литровую колбу, куда предварительно бросаютъ небольшой кусокъ двууглекислаго натра.

Если въ жидкости по раскисленіи нѣтъ достаточнаго избытка сѣрной кислоты, то слѣдуетъ теперь прибавить 5 куб. сант. кислоты, послѣ чего жидкость разбавляютъ водой до черты, охлаждаютъ (если температура жидкости выше комнатной) и дополняютъ опять до черты, затѣмъ закрываютъ колбу стеклянной пробкой и сильно взбалтываютъ.

Послѣ этого берутъ пипеткой 50 куб. сант., вливаютъ въ колбу или въ стаканъ и, также какъ и при установкѣ титра, дѣлаютъ предварительную, окончательную и контрольную пробу, при чемъ, если это производится въ колбѣ, то жидкость взбалтываютъ, а если въ стаканѣ — размѣниваютъ палочкой

Остающееся слабое розовое окрашиваніе указываетъ и здѣсь на конецъ реакціи.

При окончательной пробѣ ставятъ колбу на листъ бѣлой бумаги и приливаютъ растворъ хамелеона при постоянномъ взбалтываніи. Вначалѣ красное окрашиваніе исчезаетъ очень быстро, а затѣмъ все медленнѣе, между тѣмъ, какъ растворъ руды становится постепенно все болѣе желтымъ; чѣмъ медленнѣе исчезаютъ капли хамелеона, тѣмъ осторожнѣе слѣдуетъ ихъ прибавлять, пока, наконецъ, моментально—отъ одной капли—вся жидкость не станетъ розовой; тогда отсчитываютъ число употребленныхъ кубич. сантим. хамелеона. Часто бываетъ, что красное окрашиваніе черезъ короткое время опять исчезаетъ; тогда для провѣрки прибавляютъ еще одну каплю хамелеона, послѣ чего красное окрашиваніе должно сейчасъ же опять появиться. Прибавленіе сѣрной кислоты къ солянокислому раствору дѣлаетъ реакцію болѣе замѣтной.

## Примѣненіе способа и мѣры предосторожности.

Если титрованную жидкость (т. е. хамелеонъ) прибавляютъ слишкомъ быстро или же растворъ руды мало взбалтываютъ или, наконецъ, послѣдній недостаточно кисель, то жидкость принимаетъ бурое окрашиваніе и осѣдаетъ бурый осадокъ, который не всегда опять растворяется. Осадокъ этотъ состоитъ изъ перекиси марганца и окиси желѣза.

Если растворъ недостаточно разбавленъ или былъ слишкомъ теплый, то выдѣляется хлоръ и проба не вѣрна. При большомъ избыткѣ кислоты, именно соляной, розовое окрашиваніе подъ конецъ реакціи исчезаетъ настолько быстро, что нельзя установить предѣла титрованія, поэтому необходимо по раскисленіи нейтрализовать свободную хлористоводородную кислоту и прибавить сѣрной кислоты. Недостатки, вызываемые избыткомъ соляной кислоты, могутъ, однако, быть совершенно устранены прибавленіемъ сѣрнокислой закиси марганца ( $Mn SO_4$ ) или же кислаго сѣрнокислаго калия.

Желѣзныя руды, содержащія органическія вещества, должны быть обожжены, или, если они растворены въ сыромъ видѣ, то слѣдуетъ отфильтровать осадокъ, такъ какъ отъ органическихъ частицъ марганцовая кислота также разлагается. На практикѣ лучше въ такихъ случаяхъ (т. е. при такихъ рудахъ) не примѣнять этого способа.

Если хотять титровать горячіе солянокислыя растворы или же растворы желѣзныхъ рудъ съ органическими составными частями [углистый желѣзнякъ, дерновая (луговая) желѣзная руда —  $Fe_2(OH)_6$ ], то примѣняютъ способъ съ двухромовокислой солью.

Подобно солямъ закиси желѣза дѣйствуютъ:

1) Хлористое олово ( $Sn Cl_2$ ), поэтому при раскисленіи избытокъ этой соли вызываетъ ошибки.

2) Соли закиси мѣди, которыя переходятъ въ соли окиси, но при предстоящихъ анализахъ нечего опасаться этого.



3) Соли закиси марганца, когда онѣ концентрированы, или нейтральны но не въ кислотѣ или сильно разбавленномъ состояніи.

Наоборотъ, не оказываютъ вліянія:

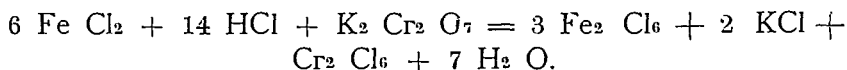
- 1) Соли цинка.
- 2) Окисныя соли поименованныхъ металловъ.
- 3) Сѣрноокислыя и фосфорнокислыя соли земель и щелочей, а также и хлористыя соединенія ихъ.

b) Способъ съ двухромовокислымъ калиемъ.

### Приготовление раствора двухромовокалиевой соли.

Двухромовокислый калий имѣетъ составъ  $K_2 Cr_2 O_7$ . Покупная соль большею частью достаточно чиста, въ противномъ случаѣ ее перекристаллизовываютъ. Чистую соль нагрѣваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ до сплавленія, выливаютъ въ фарфоровую чашку и даютъ охладиться въ эксикаторѣ, при чемъ масса сама собою растрескивается, и отвѣшиваютъ нужное количество<sup>1)</sup>). Если растворить  $\frac{1}{10}$  эквив. сухой соли или 14,759 гр., въ дистиллированной водѣ до объема 1 литра, то этимъ количествомъ можно превратить 0,6 экв. = 16,8 гр. желѣза изъ закиси въ окись, т. е. 1 куб. сант. жидкости соотвѣтствуетъ 0,0168 гр. желѣза; или же растворяютъ 8,785 гр. соли, тогда 1 куб. сант. соотвѣтствуетъ 0,01 гр., если же отвѣсить 1 гр. руды, то послѣдняя содержитъ столько процентовъ желѣза, сколько понадобится кубич. сантиметровъ раствора. Растворъ сохраняютъ въ закупоренной бутылѣ и тогда онъ не измѣняется болѣе года (хотя вода и будетъ испаряться, но конденсируется опять внутри пустаго пространства бутылѣ). Каждый разъ передъ употребленіемъ слѣдуетъ его взбалтывать.

Реакція происходитъ слѣдующая:



<sup>1)</sup> ср. Fresenius, S. 285.

т. е. 294,4 вѣс. ч. двухромовокаліевоѣ соли окисляютъ 366 вѣс. ч. желѣза или 5,783 гр. вышеупомянутой соли, растворенные въ 1 литрѣ воды даютъ растворъ, 100 куб. сант. котораго равносильно 0,66 гр. желѣза.

Долгая неизмѣняемость раствора двухромовокаліевоѣ соли имѣетъ преимущество передъ растворомъ марганцовокаліевоѣ соли тамъ, гдѣ приходится рѣдко титровать.

### Установка титра.

Чтобы установить титръ двухромовокаліевоѣ соли, при-мѣняютъ совершенно тѣ же средства, какъ и при растворѣ марганцовокаліевоѣ соли, но въ этомъ случаѣ употребляютъ всегда растворъ сѣрноаммоніево желѣзистой соли (соли Мора) въ разбавленной соляной кислотѣ и къ различнымъ пробамъ (предварительной, окончательной и контрольной) прибавляютъ растворъ двухромовой соли въ большемъ или меньшемъ количествѣ—до полного окисленія желѣза; конецъ реакціи узнается здѣсь не черезъ окрашиваніе, а посредствомъ пробы капли раствора на полноту окисленія.

Для этой цѣли наливаютъ на фарфоровую пластинку нѣсколько капель раствора желѣзносинеродистаго калия (красное синь-кали и каплю раствора желѣза. Какъ только вмѣсто синяго окрашиванія, которое постепенно становится зеленымъ, появится при смѣшеніи обѣихъ капель буровато-желтая муть, то реакція окончена.

Въ этомъ случаѣ болѣе необходимо брать послѣдовательно предварительную, окончательную и контрольную пробу, чѣмъ при марганцовокаліевоѣ соли, такъ какъ въ противномъ случаѣ проба, во-первыхъ, отниметъ слишкомъ много времени, а во-вторыхъ, отъ взятія многихъ капель для испытанія происходятъ неточности, не поддающіяся контролю.

### Ходъ работы.

1 гр. руды растворяютъ въ соляной кислотѣ, раскисляютъ цинкомъ и пробуютъ, если нужно, каплю раствора на полноту реакціи посредствомъ роданистаго калия. Затѣмъ жидкость вливаютъ въ колбу емкостью въ  $\frac{1}{4}$  литра, допол-

няютъ до черты, берутъ пипеткой 50 куб. сант., вливаютъ этотъ объемъ въ стаканъ, подкисляютъ еще немного хлористоводородной кислотой и дѣлаютъ предварительную пробу съ растворомъ двухромовокаліевой соли, приливая каждый разъ по 2 куб. сант. его, послѣ чего каждый разъ слѣдуетъ брать каплю для пробы; затѣмъ дѣлаютъ окончательную пробу, а потомъ—контрольную пробу до наступленія буровато-желтаго окрашиванія капли.

### Примѣненіе способа.

Способъ этотъ имѣетъ то преимущество, что онъ можетъ быть выполненъ при избыткѣ соляной кислоты, при нагрѣваніи жидкости и при рудахъ съ органическими составными частями, но за то онъ отнимаетъ гораздо больше времени, чѣмъ способъ съ марганцовокаліевой солью, такъ что его безъ особой нужды не употребляютъ.

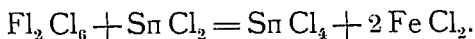
### Е. Опредѣленіе желѣза въ растворахъ окиси посредствомъ раскисленія.

Если все желѣзо въ рудѣ или большая часть его находится въ видѣ окиси, то окисляютъ и остатокъ (если хотятъ опредѣлить все желѣзо), а затѣмъ раскисляютъ хлористымъ оловомъ или іодистымъ калиемъ, или же растворяютъ желѣзо внѣ доступа воздуха и опредѣляютъ имѣющуюся окись.

а) Способъ съ хлористымъ оловомъ.

#### Приготовленіе раствора хлористаго олова.

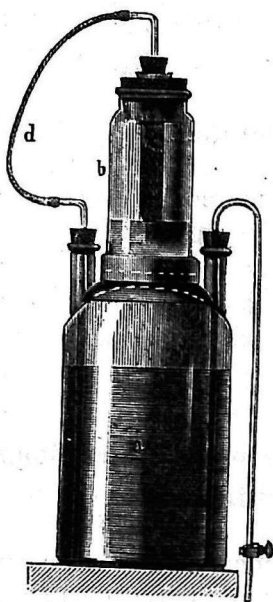
Хлористое олово и хлорное желѣзо въ солянокисломъ растворѣ даютъ хлорное олово и хлористое желѣзо



Покупное кристаллизованное хлористое олово растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, куда прибавляютъ станніоль (листовое олово). Полученный чистый концентрированный растворъ разбавляютъ водой и соляной кислотой (напр. 120 гр. хлористаго олова, 2 литра соляной кислоты

и 5 литровъ воды). Растворъ этотъ сохраняють въ бутылки, изображенной на фиг. 69. Приборъ устроенъ такъ, что при выливаніи жидкости, въ бутылъ входитъ угольная кислота. Передъ составленіемъ аппарата нужно воздухъ, находящійся

Фиг. 69.



Бутылъ для сохраненія раствора хлористаго олова.

надъ жидкостью, вытѣснить углекислотой; *a* содержитъ хлористое олово, *b*—снаружи соляную кислоту, а внутри мраморъ; черезъ *d* угольная кислота проходитъ въ бутылъ *a*; черезъ *e* спускають растворъ хлористаго олова.

### Установка титра.

Титръ раствора хлористаго желѣза устанавливають по раствору хлорнаго желѣза опредѣленной концентрации.

Подходящей солью для установки титра могутъ служить желѣзные квасцы, которые растворяють въ водѣ, куда прибавлена хлористоводородная кислота.

Желѣзные квасцы бываютъ состава или  $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$  или  $(NH_4)_2 SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ . Последняя соль на воздухѣ болѣе постоянна, чѣмъ первая, а посему ее слѣдуетъ предпочесть. Она содержитъ 11,618% желѣза. Для установки титра дѣлають растворъ такой крепости, чтобы 10 куб. сант. его соотвѣтствовали 1 mgr. желѣза.

50 куб. сант. такого раствора вливають въ колбу объемомъ въ  $\frac{1}{4}$  литра, дополняютъ водою до 250 куб. сант. и отсюда берутъ по 50 куб. сант. какъ для предварительной, такъ и для окончательной пробы.

Къ нагрѣтому раствору ( $70^\circ C$ ) прибавляють хлористаго олова до полного обезцвѣченія, такъ чтобы получился избытокъ хлористаго олова. Последній титрують обратно растворомъ іода.

Поэтому необходимо заранее установить отношеніе между растворомъ іода и растворомъ хлористаго олова. Для этого къ 2 куб. сант. раствора хлористаго олова прибавляютъ нѣсколько капель крахмального клейстера, а затѣмъ приливаютъ растворъ іода въ такомъ количествѣ, чтобы получилось синее не исчезающее окрашиваніе (приблизительно 5 гр. іода и 7—8 гр. іодистаго калия растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и разбавляютъ до 1 литра). При нормальномъ отношеніи растворовъ на 1 куб. сант. раствора хлористаго олова уходитъ 4—5 куб. сант. раствора іода. Послѣ этого берутъ 50 куб. сант. хлорнаго желѣза, прибавляютъ немного соляной кислоты и нагреваютъ растворъ до кипѣнія, затѣмъ приливаютъ, какъ сказано выше, пзбытокъ хлористаго олова, послѣ чего жидкость охлаждаютъ, прибавляютъ крахмального клейстера (5 куб. сант.) и растворъ іода до остающагося синяго окрашиванія.

Все употребленное количество хлористаго олова, идетъ на раскисленіе желѣза, за вычетомъ того, которое соотвѣтствуетъ прибавленному раствору іода. Напр., къ 0,5 гр. желѣза, находящагося въ растворѣ въ видѣ хлорнаго соединенія прибавлено для обезцвѣчиванія 25 куб. сант. раствора хлористаго олова, т. е. въ нѣкоторомъ избыткѣ. Кромѣ того, найдено, что 1 к. с. раствора хлористаго олова соотвѣтствуютъ 5 к. с. раствора іода. Предположимъ, что на пзбытокъ прибавленнаго хлористаго олова пошло 2,5 к. с. раствора іода, такимъ образомъ, для превращенія хлорнаго желѣза въ хлористое потребовалось:  $25 - \frac{2,5}{5} = 24,5$  куб. сант. раствора хлористаго олова.

При второй (окончательной) пробѣ сразу прибавляютъ къ горячему раствору желѣза найденное количество раствора хлористаго олова и находятъ тогда, что уже первыя нѣсколько капель приливаемого раствора іода вызываютъ синее окрашиваніе. Если же это не происходитъ, то производятъ третью пробу, которая уже дастъ точныя данныя для вычисления титра.

Чтобы быть увѣреннымъ, что при прибавленіи раствора хлористаго олова къ раствору желѣза необходимая температура (70° С.) не измѣняется (что можетъ случиться при прибав-

леніи значительнаго количества холоднаго раствора хлористаго олова), цѣлесообразно примѣнить штативъ съ песчаной баней, на которой колба съ растворомъ желѣза равномерно нагрѣвается, бюретка же съ растворомъ хлористаго олова прикрѣпляется къ плечу штатива и приходится надъ колбой.

### Ходъ работы.

Растворяютъ 1 гр. руды, для окисленія прибавляютъ бертолетовой соли, растворъ вливаютъ въ колбу объемомъ въ  $\frac{1}{4}$  литра, разбавляютъ до черты, берутъ 50 куб. сант., нагрѣваютъ до  $70^{\circ}$  С. или даже до кипѣнія и прибавляютъ хлористаго олова до обезцвѣченія раствора. Затѣмъ жидкость нагрѣваютъ еще разъ, если ее нельзя было удержать въ достаточно горячемъ видѣ во время реакціи; если опять появляется желтое окрашиваніе, то обезцвѣчиваютъ еще разъ, или же прибавляютъ уже въ началѣ на 1 куб. сант. хлористаго олова болѣе, послѣ этого растворъ хорошо охлаждаютъ, прибавляютъ крахмальнѣй клейстеръ (5 до 10 куб. сант.), а потомъ растворъ іода до появленія исчезающаго синяго окрашиванія и отсчитываютъ на обѣихъ бюреткахъ количество израсходованныхъ растворовъ.

Для удобства обѣ бюретки вставляютъ въ одинъ штативъ и при послѣдней операціи приливаютъ то изъ одной бюретки, то изъ другой, пока отъ одной капли хлористаго олова синее окрашиваніе не исчезнетъ вновь.

При второй пробѣ прибавляютъ къ горячему раствору сразу все количество хлористаго олова, найденное изъ первой пробы, охлаждаютъ жидкость, прибавляютъ клейстеру и отъ первыхъ нѣсколькихъ капель (не болѣе 5) раствора іода должно появиться синее окрашиваніе, исчезающее отъ первой капли раствора хлористаго олова.

### Примѣненіе способа.

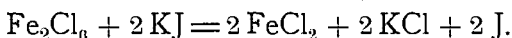
Этотъ способъ, при которомъ избытокъ соляной кислоты въ растворѣ не вредитъ, можетъ быть рекомендованъ особенно для окисленныхъ рудъ, только нужно возможно чаще (каждое утро) провѣрять титръ хлористаго олова. Если

опредѣленіе желѣза производится рѣдко, то установка каждый разъ титра хлористаго олова отнимало бы много времени. При многочисленныхъ же пробахъ, которыя производятся ежедневно, примѣненіе этого способа является самымъ вѣрнымъ и цѣлесообразнымъ изъ всѣхъ другихъ, не исключая и способа съ марганцовокалиевой солью. Способъ этотъ пріятенъ еще тѣмъ, что соляная кислота является лучшимъ растворителемъ для большей части желѣзныхъ рудъ и, кромѣ того, тѣмъ, что окисленіе бертолетовой солью, включая сюда и удаленіе хлора кипяченіемъ, выполнимо скорѣе, чѣмъ раскисленіе цинкомъ.

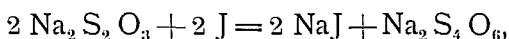
b) Способъ съ іодистымъ калиемъ.

**Приготовление жидкостей для титрованія.**

Способъ основанъ на дѣйствіи іодистаго калия на хлорное желѣзо при умеренномъ нагреваніи. Реакція слѣдующая:



При этомъ выдѣляется свободный іодъ, количество котораго опредѣляется титрованнымъ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) по формулѣ:



т. е. 1 атомъ іода = 126,85 соотвѣтствуетъ 1 атому желѣза=56.

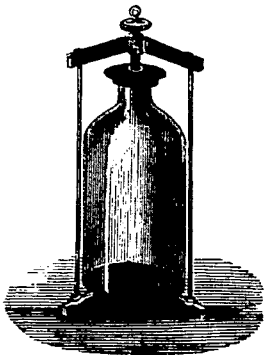
Растворъ сѣрноватистонатріевой соли получается раствореніемъ 12 гр. кристаллической соли въ водѣ и разбавленіемъ раствора до 1 литра.

Титръ раствора устанавливаютъ растворомъ іода опредѣленной крѣпости. Цѣлесообразно взять 6,5 гр. іода и 9 гр. іодистаго калия на 1 литръ воды. Наконецъ, употребляютъ еще крахмальныи клейстеръ. Для полученія его растираютъ въ ступкѣ 1 гр. пшеничнаго крахмала съ холодной водой; полученную жидкую кашицу вливаютъ постепенно при помѣшиваніи въ кипящую воду (150 куб. сант.) даютъ жидкости охладиться и сливаютъ чистый растворъ съ осадка. Для лучшаго сохраненія этого раствора прибавляютъ отъ 10 до 15 куб. сант. глицерина, однако-же лучше готовить каждый день свѣжій растворъ.

## Установка титра.

Для установки титра примѣняютъ, какъ и въ прежнемъ способѣ, растворъ желѣзныхъ квасцовъ, который подкисляютъ немного соляной кислотой и вливаютъ въ колбу вмѣстимостью въ 250 куб. сант. 50 куб. сант. разбавленнаго раствора желѣзныхъ квасцовъ вливаютъ въ толстостѣнную стеклянку, закрываемую пришлифованной стеклянной крышкой (стеклянка для нагрѣванія фиг. 70).

Фиг. 70.



Стеклянка для нагрѣванія.

Крышка придавливается пружиной и винтомъ. Нѣсколько такихъ сосудовъ подвѣшиваютъ надъ водяной баней съ кипящей водой, гдѣ они нагрѣваются до  $70^{\circ}$  С. При этомъ выдѣляются пары іода, а потому стеклянки должны быть плотно закупорены. Чтобы сгустить пары іода, даютъ жидкости охладиться, послѣ чего снимаютъ крышку и титруютъ ее растворомъ сѣрноватистонатріевой соли, въ началѣ до появленія винножелтаго окрашиванія, а затѣмъ, по прибавленіи раствора крахмального клейстера—до обезцвѣчиванія.

## Ходъ работы.

Растворяютъ 1 гр. руды, затѣмъ окисливъ жидкость бертолетовой солью, кипятятъ до удаленія всего хлора и пробуютъ на полноту окисленія, для чего берутъ вытянутымъ концомъ стеклянной трубки каплю раствора и испытываютъ на стеклянной пластинкѣ растворомъ желѣзосинеродистаго калия. На практикѣ, при изслѣдованіи почти одинаковыхъ пробъ, уже знаютъ потребное для этого время, а потому становятся излишними, какъ изслѣдованіе на полноту окисленія, такъ и связанныя съ этимъ потери времени и раствора. Жидкость вливаютъ затѣмъ въ колбу, емкостью въ 250 куб. сант. дополняютъ водой до черты, берутъ пипеткой по 50 куб. сант., вливаютъ въ колбы для нагрѣванія и, растворъ каждой колбы разбавляютъ 50 куб. сант. воды



Затѣмъ прибавляютъ 2 гр. кристаллическаго іодистаго калия, завинчиваютъ крышку стклянки, подвѣшиваютъ надъ кипящей водяной баней и оставляютъ на  $\frac{1}{2}$  часа. По охлажденіи снимаютъ затворъ, выливаютъ растворъ въ стаканъ, прибавляютъ къ нему сѣрноватистонатріевой соли до винно-желтаго окрашиванія раствора, затѣмъ крахмальный клейстеръ, а послѣ этого снова сѣрноватистонатріевой соли до обезцвѣченія раствора.

Пусть на 50 куб. сант. раствора руды израсходовано 21 куб. сант. раствора сѣрноватистонатріевой соли; затѣмъ пусть 1 куб. сант. послѣдняго соотвѣтствуетъ 6,2 mgr. желѣза, тогда въ 1 граммѣ руды содержится  $21 \cdot 5 \cdot 6,2$  mgr. желѣза или же 65,1<sup>0</sup>/<sub>о</sub>.

#### **Г. Сравнительныя достоинства описанныхъ четырехъ способовъ титрованія.**

Способъ съ марганцовокалиевой солью есть самый простой и самый скорый, если преобладающее количество желѣза находится въ видѣ закиси, а способъ съ хлористымъ оловомъ — въ томъ случаѣ если преобладающимъ количествомъ является окись желѣза. Въ общемъ одно и то же количество желѣза поддается скорѣе окисленію, чѣмъ раскисленію. Способъ съ марганцовокалиевой солью имѣетъ въ отдѣльныхъ пробахъ то преимущество, что допускаетъ примѣнить для титрованія жидкость, которая сохраняется довольно долго. Въ смыслѣ точности оба способа стоятъ совершенно одинаково, однако жъ способъ съ хлористымъ оловомъ имѣетъ ту выгоду, что допускаетъ немедленное исправленіе ошибки, происходящей отъ прибавленія избытка жидкости для титрованія (т. е. при немъ возможно обратное титрованіе).

Способъ съ двухромовокалиевой солью слѣдуетъ примѣнять тогда, когда закисныя руды содержатъ органическія вещества и въ особенности слѣдуетъ его примѣнить, если руду можно растворить только въ соляной кислотѣ.

Способъ съ іодистымъ калиемъ примѣняется только при окисленныхъ рудахъ съ малымъ содержаніемъ желѣза. Въ остальномъ способъ этотъ болѣе продолжителенъ и менѣе вѣренъ, чѣмъ остальные.

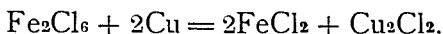
Если при раствореніи въ сѣрной или соляной кислотѣ остается нерастворимый остатокъ, содержащій желѣзо, то послѣ сплавленія его съ углекислымъ калиемъ-натріемъ примѣняютъ во всѣхъ случаяхъ одинъ изъ способовъ раскисленія, самое лучшее способъ съ хлористымъ оловомъ.

Если хотять въ одномъ и томъ же веществѣ опредѣлить вмѣстѣ закись и окись желѣза, то можно посовѣтовать оба раза работать по одному и тому же способу и одну пробу растворить безъ доступа воздуха, а въ другой пробѣ все желѣзо или раскислить, или окислить. Раствореніе безъ доступа воздуха производится наилучше въ атмосферѣ угольной кислоты, пропускаемой черезъ колбу или же примѣняя резиновый клапанъ Бунзена (стр. 267).

## 2. Способъ съ мѣдной полоской.

(по Fichs'y).

Этотъ способъ основанъ на обмѣнной реакціи между металлической мѣдью и хлорнымъ желѣзомъ.



По потерѣ въ вѣсѣ мѣдной полоски находятъ содержаніе желѣза, умноживъ потерянный вѣсъ на  $\frac{56}{63,2} = 0,886$ .

### Ходъ работы.

1,5 гр. мелкоизмельченной желѣзной руды нагрѣваютъ въ колбѣ съ длиннымъ горломъ емкостью въ 500 куб. с. съ 30 куб. с. концентрированной хлористоводородной кислоты уд. в. 1,12; растворъ окисляютъ затѣмъ бертолетовой солью, кипятятъ (5 минутъ) для удаденія свободнаго хлора, прибавляютъ еще 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты и разбавляютъ кипящей водой до половины объема колбы. Затѣмъ доводятъ жидкость до кипѣнія, прибавляютъ немного двууглекислаго натра (для вытѣсненія воздуха) и быстро погружаютъ мѣдную полоску вѣсомъ въ 5—6 гр., прикрѣпленную къ платиновой проволокѣ. Отверстіе колбы закрываютъ каучуковой пробкой<sup>1)</sup> съ резиновымъ клапаномъ и

<sup>1)</sup> Резиновая пробка не будетъ держаться.

жидкость кипятятъ безпрерывно до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ безцвѣтнымъ или приметъ блѣдносинее окрашиваніе. Послѣ этого мѣдную полосу вынимаютъ, наскоро обмываютъ, сушатъ между пропускной бумагой и, по охлажденіи въ эксикаторѣ, взвѣшиваютъ.

### **Преимущества и недостатки способа.**

Способъ этотъ для своего выполненія требуетъ очень мало вспомогательныхъ средствъ, поэтому весьма удобенъ для пробъ во время развѣздовъ, для чего берутъ съ собой значительное количество отвѣшенныхъ мѣдныхъ полосокъ, въ которыхъ затѣмъ опредѣляется потеря въ вѣсѣ.

Въ рудахъ должны отсутствовать титановая и мышьяковая кислота, также значительное содержаніе марганца дѣлаетъ способъ не точнымъ. Въ остальномъ способъ этотъ даетъ для предварительной пробы достаточно точные результаты, если соблюдать предосторожность, чтобы жидкость, находящаяся внѣ доступа воздуха, не переставала все время кипѣть.

### **3. Пробы еухимъ путемъ.**

При испытаніи сухимъ путемъ желѣзныхъ рудъ для опредѣленія содержанія въ нихъ желѣза, получаемый при этомъ желѣзный королекъ содержитъ всегда углеродъ и часто также кремній, фосфоръ, сѣру и марганецъ, въ зависимости, конечно, отъ состава рудъ. Общее содержаніе этихъ веществъ колеблется въ среднемъ между 3 и 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, часто, однакожь, переходитъ за послѣднее число. Полученный результатъ даетъ большее содержаніе, чѣмъ то, которое получается мокрымъ путемъ, но подходитъ ближе къ тѣмъ результатамъ, которые получаютъ при сплавленіи значительной навѣски.

Въ остальномъ же по составу полученнаго чугуна и шлаковъ (въ случаѣ, если работали съ подобными же флюсами, какіе примѣняются въ доменной печи) можно судить о дѣйствительномъ ходѣ процесса и на этомъ основаніи такой способъ изелѣдованія имѣетъ нѣкоторыя преимущества передъ испытаніемъ мокрымъ путемъ, хотя представляетъ для

неопытнаго аналитика много затрудненій, которыя при способахъ титрованія почти не даютъ себя чувствовать. Въ нѣкоторыхъ странахъ этотъ способъ сохранился и понынѣ, особенно тамъ, гдѣ доменный процессъ ведется на древесномъ углѣ, въ нѣкоторыхъ же мѣстахъ онъ служитъ единственнымъ способомъ для изслѣдовапія.

Пробы производятъ или въ тигляхъ съ угольной набойкой, или безъ нея.

1) Въ тигляхъ съ набойкой изъ порошка древеснаго угля раскисленіе окиси желѣза происходитъ посредствомъ угля или же посредствомъ окиси углерода, образующейся при высокой температурѣ. Если количество и родъ флюсовъ подобраны правильно, то получится желѣзо съ максимальнымъ содержаніемъ углерода, а шлаки будутъ почти свободны отъ желѣза.

2) Въ глиняныхъ тигляхъ безъ угольной набойки слѣдуетъ руду смѣшать съ достаточнымъ количествомъ угля, получаемые шлаки содержатъ, однакожъ, небольшое количество желѣза и вѣсъ корольковъ приближается болѣе къ результатамъ, получаемымъ мокрымъ путемъ

## Пробирныя печи и сосуды для плавки.

**Самодувные горна.** Самодувный горнъ, употребляемый для изслѣдованія желѣза сухимъ путемъ, имѣетъ слѣдующее устройство (фиг. 71).

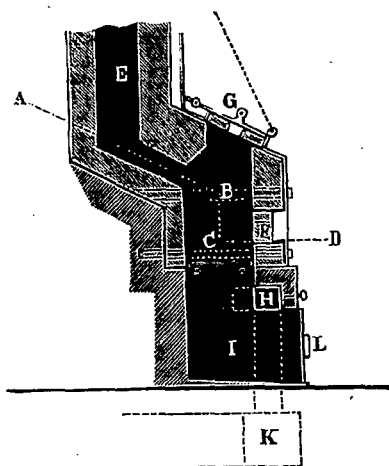
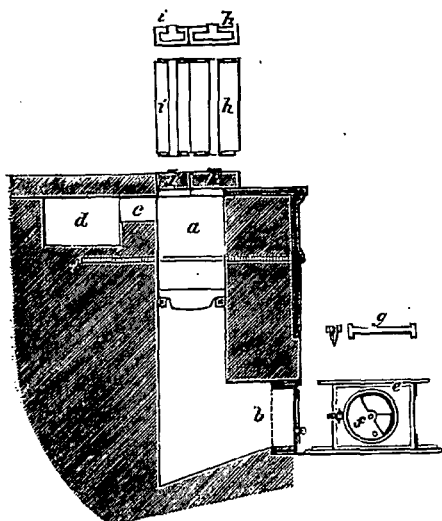
*b* обозначаетъ поддувало съ заслонкой *ef* для регулировашя тяги; боровокъ *e* соединенъ съ трубой въ 20—30 м. высоты. Отверстіе горна, выложеннаго внутри огнеупорнымъ кирпичемъ, а снаружи—желѣзными плитами, прикрывается крышкой изъ огнеупорныхъ кирпичей, состоящей изъ двухъ отдѣльныхъ частей *h* и *i*. Въ качествѣ горючаго матеріала употребляютъ коксъ и антрацитъ, которые измельчаются въ куски діаметромъ въ  $1\frac{1}{2}$ —3 дюймовъ и просѣиваются для отдѣленія отъ мелкой пыли.

Фигуры 72 и 73 представляютъ горнъ, нагрѣваемый древеснымъ углемъ. Въ немъ можно одновременно произвести до 16 пробъ. *C* представляетъ собою колосниковую рѣшетку; воздухъ въ нее доставляется каналомъ *КН*, имѣющимъ ре-

тулирующую заслонку; *B* шахта, имѣющая 2 отверстия *F* и *G*. Черезъ *F* вставляютъ тигли, въ *G* забрасываютъ древесный уголь. Зольникъ *J* закрывается желѣзными дверцами *L*. Вытяжная труба *E* имѣетъ въ высоту до 30 м.

Фиг. 71.

Фиг. 72.

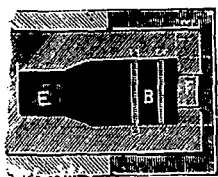


Пробирная печь, работающая на коксѣ.

Продольный разрѣзъ. Пробирная (муфельная) печь, работающая на древесномъ углѣ.

**Зефштремскій горнъ.** Этотъ горнъ изображенъ на фигурѣ 74. Онъ состоитъ изъ двухъ цилиндровъ *bb* и *aa* изъ листового желѣза; въ *f* воздухъ вступаетъ въ промежуточное пространство между обоими цилиндрами, а отсюда проходитъ черезъ 8 фурмъ *e*, оставленныхъ въ огнеупорной глиняной футеровкѣ *d* и поступаетъ въ топочное пространство. Кольцо *h* насаживается на плиту *g* для накопленія угля.

Фиг. 73.



Поперечный разрѣзъ.

Ширина горна 23 сант., высота 36 ст.; онъ имѣетъ 9 фурмъ по 5 мил. въ диаметрѣ; середина ихъ находится на разстояніи 14—15 сант. отъ дна. Трубка, приводящая воздухъ, имѣетъ въ диаметрѣ отъ 3 до 4 сант.

Зефштремскій горнь употребляется особенно въ Швециі, гдѣ и былъ изобрѣтенъ, для изслѣдованія желѣзныхъ рудъ. Горючимъ матеріаломъ здѣсь служитъ древесный уголь, можно, однакожь, употреблять коксъ, антрацитъ или смѣсь обоихъ въ кускахъ діаметромъ отъ 2 до 3 сант. Горнь этотъ вмѣщаетъ одновременно только 4 тигля.

Печь съ дутьемъ Deville'я (фиг. 75и 76) можетъ быть также употреблена для пробъ желѣза, но имѣетъ передъ горномъ Sefström'a еще то преимущество, что зола и шлаки легче отдѣляются отъ горячаго матеріала. Печь эта покоится на ножкахъ *d* и состоитъ изъ цилиндра *B*, внутри выложеннаго огнеупорной футеровкой *h*, а снаружи обтянутаго желѣзнымъ кожухомъ *g*, притокъ воздуха въ цилиндръ получается черезъ 16 маленькихъ отверстій *e* въ основаніи. Воздухъ поступаетъ вначалѣ черезъ отверстіе *b* въ чугунный котель *A*, находящійся подъ дномъ *a*.

Впрочемъ, для испытанія желѣзныхъ рудъ годится всякая печь, дающая достаточно высокую и постепенно возвышающуюся температуру и допускающая прочную установку сосудовъ съ пробами, что главнымъ образомъ обусловливается равномернымъ опусканіемъ горячаго матеріала.

### Тигли и ихъ приготовленіе.

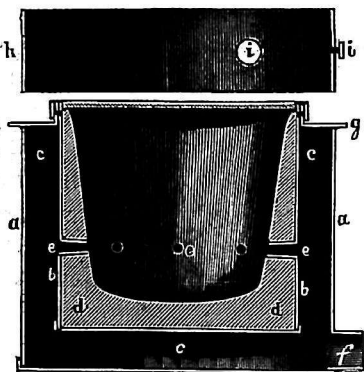
Для приготовленія массы глиняныхъ тиглей берутъ 2 части необожженной и одну часть обожженной огнеупорной глины (шамоттъ).

Тигли, употребляемые въ Берлинской лабораторіи, покупаютъ уже обожженными въ Королевской фарфоровой мануфактурѣ. Ихъ размѣры видны изъ фиг. 77, (половина натуральной величины).

Для набойки тигля употребляютъ смѣсь изъ четырехъ вѣсовыхъ частей порошкообразнаго древеснаго

угля и 1 вѣсовой части сиропа (патоки), гуммиарабика или раствора декстрина. Смѣсь эту, по прибавленіи небольшого коли-

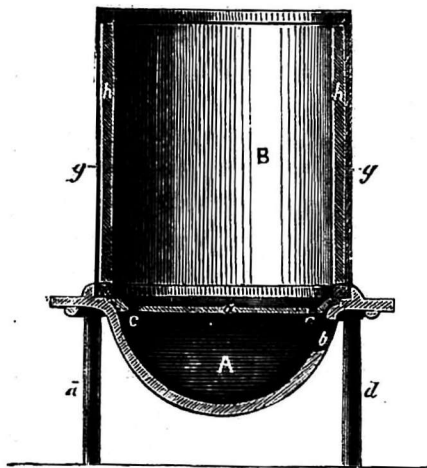
Фиг. 74.



Зефштремскій горнь.

чества воды, растирають въ ступкѣ, пока не будетъ больше замѣтно слежавшихся кусковъ (комьевъ). Гуммиарабикъ долженъ имѣть такую консистенцію, чтобы легко склеивалъ

Фиг. 75.



Фиг. 76.

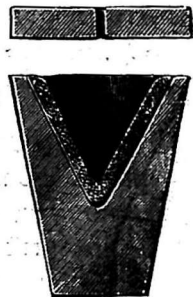


Печь Deville'я.

пальцы. Масса должна легко принимать ту или другую форму, но на рукѣ не должна оставлять влаги. Въ Швеции порошокъ древеснаго угля смѣшиваютъ только съ водой.

Составленной такимъ образомъ массой набиваютъ тигель такъ, что онъ весь заполняется ею, а отверстие выдавливается потомъ бронзовымъ или мѣднымъ пестикомъ который цѣлесообразно смазать масломъ. Для полученія хорошей гладкой внутренней поверхности, слѣдуетъ пестикъ держать вертикально и выдавливать при слабомъ вращеніи; такимъ же образомъ слѣдуетъ его вынуть, отнюдь не вращая въ обратную сторону. Если размѣры пестика соотвѣтствуютъ внутреннему пространству тигля, то подъ конецъ сжиманія получится свистящій звукъ, указывающій на правильное сжатіе угля.

Фиг. 77.



Тигель для плавки желѣзныхъ рудъ.

Испорченный тигель не слѣдуетъ стараться исправить, а

лучше вынуть набитую угольную массу и замѣнить ее свѣжей, такъ какъ исправленные мѣста даютъ возможность проникать сплавленной массѣ въ стѣнки тигля.

Набитые тигли прикрываютъ крышками, сушатъ продолжительное время при умеренной температурѣ, а подъ конецъ прокаливаютъ въ муфельной печи. Если масса была смѣшана съ патокой, то слѣдуетъ наблюдать, чтобы передъ тѣмъ, какъ вынуть тигель, пламя, показавшееся вначалѣ на краяхъ, исчезло. По охлажденіи тигля нужно изслѣдовать угольную набойку: она должна быть крѣпкая, плотная, гладкая и безъ трещинъ.

Часто послѣ нагрузки тигля верхнее отверстіе прикрываютъ пробкой изъ древеснаго угля, которая легко выпиливается изъ обыкновеннаго куска древеснаго угля, большею частью, однако довольствуются слоемъ порошку древеснаго угля. Крышка должна имѣть отверстіе для выхода газовъ. Часто такое отверстіе дѣлается на краю крышки, но здѣсь оно можетъ засориться, а посему лучше отверстіе просверлить въ серединѣ крышки, что легко дѣлается посредствомъ круглаго напилка.

### Флюсы.

Между тѣмъ, какъ окись желѣза, находящаяся въ рудѣ, раскисляется, другія составныя части, заключающіяся въ ней, требуютъ извѣстныхъ флюсовъ для ошлаковыванія.

Въ зависимости отъ жильной породы руды, флюсы бываютъ кислые или основные.

**Кремнеземъ.** Кремнеземъ прибавляютъ тогда, когда его недостаточно въ самой рудѣ, что бываетъ относительно довольно рѣдко. Употребляютъ кварцъ или горный хрусталь, который нагрѣваютъ до краснаго каленія и бросаютъ въ воду, отъ чего онъ превращается въ порошокъ; благодаря чистотѣ, его предпочитаютъ другимъ матеріаламъ, хотя бѣлый песокъ, какой употребляется въ стеклянномъ производствѣ, или измельченные огнеупорные кирпичи, а также истолченный песчаникъ также въ большинствѣ случаевъ вполне пригодны.



**Стекло.** Зеркальное, оконное стекло или кронгласъ <sup>1)</sup> примѣняются довольно часто. Стекло нагрѣвають до красна и бросають въ воду, отчего оно измельчается. Стекло содержитъ отъ 60 до 70% кремнезема и служитъ въ силу своей плавкости хорошимъ замѣстителемъ для кремнезема или силиката алюминія. Зеленое и бурое бутылочное стекло содержитъ желѣзо, флинтгласъ - свинець, а поэтому они не могутъ быть употребляемы.

**Фарфоровая глина** (каолинъ). Это силикатъ глинозема, содержащій воду; онъ представляетъ чистый и весьма полезный флюсъ, такъ какъ свободенъ отъ желѣза. Иногда употребляютъ его въ сыромъ видѣ, т. е. съ кристаллизационной водой, частью же въ обожженномъ видѣ. Въ послѣднемъ случаѣ его слѣдуетъ сперва измельчить, а затѣмъ уже нагрѣть до красна, иначе получаютъ крѣпкіе комья.

**Сланцеватая глина.** Она представляетъ собою силикатъ глинозема и такъ какъ она примѣняется иногда, какъ флюсъ въ доменномъ производствѣ, то употребляютъ ее также и для соотвѣтствующихъ пробъ. Она образуетъ, особенно смѣшанная съ известью, прекрасный флюсъ, но содержитъ, однако, отъ 2 до 5% окиси желѣза. Глина должна быть свободна отъ сѣрнаго (желѣзнаго) колчедана. Слѣдующій анализъ показываетъ примѣрный составъ ея:

Кремнеземъ . . . . .	59,23%
Глиноземъ . . . . .	22,01%
Окись желѣза . . . . .	5,33%
Известь и магнезія . . . . .	2,00%
Ѣдкое кали . . . . .	2,40%
Вода . . . . .	9,00%
	99,97%

**Огнеупорная глина** представляетъ собою силикатъ глинозема, содержащій кристаллизационную воду. Смѣшанная съ известью, она является хорошимъ флюсомъ и можетъ быть употреблена вмѣсто сланцеватой глины. Она содержитъ часто отъ 1 до 7% окиси желѣза, что должно быть принято во вниманіе.

<sup>1)</sup> Стекло, не содержащее свинца.

**Доменные шлаки** состоятъ въ сущности изъ силикатовъ глинозема и извести. Слѣдуетъ выбирать бѣлые, сѣрые и почти безцвѣтные стекловидные шлаки. Въ видѣ порошка они даютъ полезный флюсъ для тѣхъ рудъ, которыя содержатъ мало жильной породы или для такихъ, которыя содержатъ кремнеземъ.

**Бура.** Она слишкомъ легкоплавка для того, чтобы примѣняться для изслѣдовація желѣзныхъ рудъ, кромѣ того она соединяется съ окисью желѣза при сравнительно низкой температурѣ, и прежде, чѣмъ начинается процессъ раскисленія. Несмотря на это, бура все-таки часто примѣняется. Если ее употребляютъ вмѣсто обыкновеннаго стекла, сланцеватой глины и пр., то необходимо, по крайней мѣрѣ, увеличить количество прибавляемой извести для уменьшенія ея плавкости.

**Известь.** Самое лучшее примѣнять обожженную и порошкообразную негашеную известь, однако-жъ хорошими замѣстителями ея могутъ служить также и известняки, мѣлъ, мраморъ и другія соединенія углекислаго кальція.

Въ виду того, что известняки содержатъ иногда фосфорнокислыя соли и сѣрнистые металлы, гораздо лучше замѣнить ихъ доломитомъ, но тогда необходимо поднять температуру, чтобъ получить достаточно жидкіе шлаки.

Углекислый кальцій содержитъ 56% извести и 44% угольной кислоты. 100 вѣсовыхъ частей извести соотвѣтствуютъ 178½ вѣсовымъ частямъ углекислаго кальція.

**Плавиновый шпатъ** или фтористый кальцій долженъ быть употребляемъ съ осторожностью. Слѣдуетъ выбирать по возможности бѣлые сорта, которые свободны отъ минераловъ, заключающихъ въ себѣ металлическія соединенія. Въ общемъ онъ весьма полезный флюсъ и образуетъ съ кремнеземомъ и силикатами плавкія соединенія. Его можно употреблять или вмѣсто извести, или въ смѣси съ послѣдней, или же, наконецъ, вмѣсто глины. Онъ содержитъ 51,27% кальція и 48,72% фтора; 100 вѣс. ч. плавиноваго шпата эквивалентны 72 ч. извести. По наполненіи тиглей посыпаютъ обыкновенно сверху по краямъ тонкимъ слоемъ плавиноваго шпата.

## Взятіе пробы.

Для пробы выбирают нѣсколько килограммовъ желѣзной руды изъ отвала или изъ ея мѣсторожденія, но изъ различныхъ мѣстъ, такъ что получаютъ среднее содержаніе слоя руды. Куски измельчаютъ, тщательно перемишываютъ и выкладываютъ на какую нибудь круглую плоскость. Отсюда берутъ четвертую часть, а именно въ видѣ двухъ діаметрально противоположныхъ октантовъ круга, измельчаютъ крупно, опять выкладываютъ и такъ продолжаютъ при постепенномъ измельченіи, пока остатокъ въ нѣсколько граммовъ пройдетъ черезъ грохотъ въ 20—30, даже 40 отверстій на квадратный сантиметръ.

Первоначальное измельченіе можетъ быть произведено на чугунныхъ плитахъ при помощи желѣзныхъ штамповъ или молотовъ; массу, полученную подъ конецъ, полезно измельчать въ фарфоровыхъ ступкахъ, такъ какъ при употребленіи желѣзныхъ ступокъ, стершійся со стѣнокъ металлъ можетъ уже имѣть вліяніе на опредѣленіе содержанія желѣза. Если имѣютъ дѣло съ рудами, которыя во всей массѣ однородны, какъ это часто бываетъ у глинистаго желѣзняка, то достаточно измельчить любой кусокъ и отсюда взять порошокъ для пробы. Большею частью руду для удаленія гигроскопической воды сушатъ при 110° или 120° С., и такъ какъ содержаніе послѣдней сильно мѣняется въ зависимости отъ разныхъ условій вывѣтриванія, то лучше опредѣлять ее каждый разъ. Это особенно относится къ рыхлымъ бурымъ желѣзнякамъ. Для пробы берутъ разныя количества въ зависимости отъ величины тигля.

Въ Берлинской лабораторіи берутъ обыкновенно 2 гр., въ Швеции — 1,875 гр.

## Количественное отношеніе засыпаемыхъ материаловъ.

Флюсы должны быть выбираемы качественно — по составу жильной породы, сопровождающей руду и количественно — по относительному количеству жильной породы и по абсолютному количеству, руды употребленной на пробу. Во

въсѣхъ случаяхъ слѣдуетъ брать эти отношенія такими, чтобы получался достаточно жидкій, чистый шлакъ и въ достаточномъ количествѣ, чтобы совершенно покрыть металлическій королекъ. Шлакъ изъ доменной печи нижеслѣдующаго состава можетъ служить типомъ для шлака, который желательнo получить при изслѣдованіи желѣзныхъ рудъ:

Кремнезема . . . . . 38	}	или	приблизительно	{	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> в. части
Глинозема . . . . . 15					1 " "
Извести . . . . . 47					3 " "

Нижеприведенныя смѣси различныхъ флюсовъ, будучи расплавленными, даютъ приблизительно составъ, аналогичный предъидущему:

Кварца . . . . . 1	}	{	1,92	}	{		
Фарфоровой глины (каолинъ) . 2			0,92			0,82	36,5°/o
Извести . . . . . 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>			0,82			2,5	15,5°/o
					48°/o		
Стекла . . . . . 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	}	{	1,75	}	{		
Извести . . . . . 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>			0,75			2,5	35°/o
Сланцеватой глины или огнеупорной глины . 3			0,9			2,5	15°/o
					50°/o		
					48°/o		

Если по предварительному анализу составъ руды извѣстенъ, то легко вычислить требуемое количество флюсовъ, которые дали бы съ имѣющимися основаніями или кремнеземомъ соотвѣтствующій шлакъ, въ противномъ случаѣ дѣлаютъ предварительную пробу; впрочемъ, небольшой избытокъ флюсовъ способствуетъ образовашію достаточнаго количества шлака для прикрытія королька.

1) Около 30°/o щелочей, извести и пр., которыя по своей плавкости приняты, какъ эквивалентъ даннаго количества глинозема.

Объяснимъ это на примѣрѣ:

Глинистый желѣзнякъ, главнымъ образомъ углекислосе желѣзо.

	Содер- житъ въ 10 гр. <sup>1)</sup>	Для образо- ванія нор- мальнаго шлака требуется.	Для получения предохраняю- щаго слоя при- бавляютъ:	Всего флюсовъ.
Кремнезема . . . . .	0,86	Песку 1 гр. +	. . . . . 1/2 гр.	1 1/2 гр.
Глинозема . . . . .	0,79	. . 0 гр. +	Фарфоровой глины . 1 гр.	1 гр.
Извести, окиси магнезія и др. оснований . . .	1,30	Извести . . 1 1/4 гр. +	. . . . . 1 1/4 гр.	2 1/2 гр.

На практикѣ при покупкѣ большихъ партій рудъ, особенно изъ незнакомыхъ рудниковъ, производятъ точные анализы, но они потребовали бы слишкомъ много времени, если бы ихъ производили для каждой партіи доставляемаго матеріала, кромѣ того требуются все-таки и контрольные анализы, особенно, если составъ руды быстро измѣняется, какъ, напр., при разработкѣ жильныхъ мѣсторожденій. Въ этомъ случаѣ для составленія правильной шихты требуется значительная опытность. Нижеслѣдующій обзоръ даетъ малоопытнымъ полезныя указанія. Цѣлесообразнѣе всего, однако, установить предварительныя испытанія, которыхъ производятъ одновременно три, но при разныхъ шихтахъ; по полученнымъ результатамъ уже выбираютъ правильную шихту.

Для этихъ предварительныхъ пробъ могутъ быть рекомендованы слѣдующія отношенія:

	1.	2.	3.
	вѣс. част.		
Стекла . . . . .	4	2 1/2	1
Извести . . . . .	1 1/2	2 1/2	4

Въ этомъ случаѣ также могутъ быть употребляемы смѣси глины съ известью.

1) которыхъ вполне достаточно для 5 пробъ.

Нижеслѣдующій обзоръ даетъ практически испытанныя отношенія флюсовъ для различныхъ рудъ. Числа обозначаютъ тѣ количества флюсовъ, которыя должны быть взяты на 10 вѣсов. частей руды.

1. Руды свободныя или почти свободныя отъ жильныхъ породъ, какъ, напр., нѣкоторые сорта магнитнаго желѣзняка, красные и бурые жилковатые желѣзняки (Glasköpfe), желѣзный блескъ и желѣзная слюдка; сюда также принадлежатъ продукты металлургическаго производства: желѣзная окалина и шлакъ, вытекающій при обжимѣ въ прокатныхъ валкахъ (Walzsiiter):

- |                               |                                  |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1. Стекла $2\frac{1}{2}$ до 2 | 2. Песку . . . . . 1 до 0        |
| Извести $2\frac{1}{2}$ до 3   | фарфоровой глины 2               |
|                               | Извести . . . . . $2\frac{1}{2}$ |

3. Доменныхъ шлаковъ 5      4. Плавиковаго шпата 5.

Или по Кег'ю:

- |                                     |
|-------------------------------------|
| 5. Мѣла . . . . . 1                 |
| Плавиковаго шпата 1                 |
| Глины . . . . . $1\frac{1}{2}$ до 2 |

2. Руды съ преобладающимъ содержащемъ кварцевой жильной породы, особенно многіе сорта бураго и краснаго желѣзняковъ, затѣмъ продукты металлургическаго производства: шлаки отъ рафинированія чугуна и доменные шлаки:

- |             |                       |
|-------------|-----------------------|
| 1. Стекла 1 | 2. Фарфоровой глины 2 |
| Извести 4   | Извести . . . . . 4.  |

Или по Кег'ю для кремнистыхъ рудъ:

- |                                  |
|----------------------------------|
| 3. Мѣла . . . . . 2              |
| Плавиковаго шпата $2\frac{1}{2}$ |
| Глины . . . . . $\frac{1}{2}$    |

при бѣдныхъ рудахъ

- |                                       |
|---------------------------------------|
| 4. Мѣлу . . . . . 2                   |
| Плавиковаго шпата $3\frac{1}{2}$ до 4 |
| Глины . . . . . 0,7 до 0,8            |

и для силикатовъ желѣза (Пудлинговые шлаки)

- |                                       |
|---------------------------------------|
| 5. Мѣла . . . . . $1\frac{1}{2}$ до 2 |
| Плавиковаго шпата $1\frac{1}{2}$ до 2 |
| Глины . . . . . $\frac{1}{2}$         |

3. Руды съ преобладающимъ содержаніемъ углекислаго кальція, углекислаго магнія, закиси марганца и тому подобныхъ основныхъ составныхъ частей. Сюда относятся, особенно, содержащіе известъ красные желѣзняки, желѣзный шпатель и т. д.

1. Стекла	4 до 3	2. Песку . . . . .	1
Извести	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> до 2	Фарфоровой глины	2
		Извести . . . . .	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>

или по Кеглю для известковыхъ желѣзныхъ рудъ:

3. Глины . . . . .	1 до 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
Кварца . . . . .	2 до 4

при одновременномъ содержаніи окиси магнія берутъ мѣла одной частью больше.

4. Руды съ кремнеземомъ и глиноземомъ, преимущественно глинистые желѣзняки.

1. Стекла	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> до 0	2. Фарфоровой глины	0 до 2
Извести	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> до 3	Извести . . . . .	2 до 3
3. Мѣла . . . . .	2 до 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		
Плавиковога шпата	2 до 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		

при бѣдныхъ рудахъ даже до 3 или 4.

По Кеглю при примѣненіи буры дѣлають слѣдующую засыпку:

1. Для чистыхъ рудъ съ малымъ содержаніемъ земель:	
Кальцинированной буры	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
Мѣла . . . . .	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>

2. Для известковыхъ рудъ:

Кальцинированной буры	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> до 3
Мѣла . . . . .	1 до 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> .

Часто примѣняютъ одну буру.

3. Для кремнистыхъ рудъ:

Кальцинированной буры	1 до 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
Мѣла . . . . .	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> до 3

Въ томъ случаѣ, если хотять произвести пробу шихты (Möller-probe) съ цѣлью узнать въ ней количество и качество землистыхъ веществъ, т. е., если хотять изслѣдовать, вѣрно ли составлена шихта желѣзныхъ рудъ, то не употре-

бляютъ никакихъ другихъ флюсовъ, кромѣ тѣхъ, которые содержатся въ шихтѣ. Однако-жь, если хотять получить дѣйствительно вѣрные результаты, слѣдуетъ принять во вниманіе еще содержаніе золы въ горючемъ матеріалѣ, употребляемомъ въ доменномъ процессѣ, для чего въ случаѣ нужды прибавляютъ къ пробѣ соответствующее количество золы.

При употребленіи 1 до 2 гр. взвѣшиваше должно производить съ точностью до  $\frac{1}{4}\%$  и двѣ пробы одной и той же руды можно признать удавшимися тогда, когда онѣ разнятся другъ отъ друга не болѣе  $\frac{1}{4}\%$ . При употребленіи большихъ количествъ, довольствуются разницей въ  $\frac{1}{2}\%$ .

### Практическія данныя для пробы.

**Проба въ горну.** Количество руды для пробы, соразмѣренное съ величиной тигля и находящееся въ порошкообразномъ состояніи, тщательно перемѣшиваютъ со стекломъ, известью или съ другими выбранными флюсами. Смѣшиваніе производятъ или на глянцевой бумаги при помощи лопаточки или въ агатовой ступкѣ. Все количество всыпаютъ осторожно въ высушенный и выложенный углемъ тигель и, встряхивая его, собираютъ всю смѣсь на дно.

Послѣ этого прибавляютъ небольшой слой (или же насыпаютъ только по краямъ)—плавиковога шпата и наполняютъ тигель до краевъ уплотненнымъ угольнымъ порошкомъ. Иногда плавиковога шпата совсѣмъ не добавляютъ, или же примѣняютъ вмѣсто угольнаго порошка—пробку изъ древеснаго угля или кусокъ старой угольной набойки, иногда же вдавливаютъ въ угольный порошокъ одно изъ вышеуказанныхъ приспособленій.

Затѣмъ тигель прикрываютъ крышкой съ отверстіями (если ее вообще употребляютъ) и замазываютъ огнеупорной или формовочной глиной.

Первая рекомендуется потому, что она не дѣйствуетъ такъ на тигель, вторая, напротивъ, плавится, чѣмъ достигаютъ хорошаго затвора крышки и предохраняютъ ее, въ случаѣ бурнаго плавленія, отъ сбрасыванія. Такъ какъ тигель рѣдко



употребляютъ больше одного раза, то предпочитаютъ послѣднюю замазку.

Наполненные такимъ образомъ тигли ставятъ на общую подставку—кусокъ огнеупорнаго кирпича. Въ томъ случаѣ, если употребляютъ тигли съ ножками, то подставка является излишней, а тигли ставятъ непосредственно на колосниковую рѣшетку. Въ первомъ случаѣ подставку обмазываютъ не очень огнеупорной глиной или хорошей формовочной глиной, которая затѣмъ становится тѣстообразной и предохраняетъ тигли отъ паденія; послѣ этого, вокругъ подставки и тиглей забрасываютъ или раскаленный уголь (древесный уголь или коксъ, или то и другое, смотря по устройству печи) и наполняютъ такимъ образомъ всю шахту горна горючимъ матеріаломъ, или же горнъ наполняютъ холоднымъ углемъ и разжигаютъ его сверху. Послѣднее рекомендуется (хотя оно и продолжительнѣе), потому что температура повышается постепенно и, кромѣ того, при наполненіи могутъ быть приняты большія мѣры предосторожности.

Если огонь зажженъ снизу, то послѣ 10 минутнаго обжига слѣдуетъ уменьшить немного температуру, для чего открываютъ крышку горна и закрываютъ нѣсколько задвижку дымовой трубы, чѣмъ достигается медленное удаленіе воды и угольной кислоты, находившихся въ рудѣ. Черезъ слѣдующія 10 минутъ закрываютъ опять горнъ крышкой, открываютъ задвижку дымовой трубы и жаръ доводятъ до бѣлаго каленія. Въ коксовыхъ горнахъ съ хорошей тягой достаточно, считая съ этого момента, отъ 30 минутъ до 1½ часовъ, для окончанія сплавленія при одновременномъ полномъ сгораніи угля.

Черезъ нѣкоторое время, когда весь уголь выгорѣлъ до крышки тигля, снимаютъ крышку горна или же открываютъ засыпное окно (если таковое имѣлось въ горну), закрываютъ постепенно задвижки трубы и даютъ тиглямъ охладиться. Этотъ приѣмъ лучше, чѣмъ дать углю совершенно выгорѣть и открыть сразу доступъ холодному воздуху къ сосудамъ. Наконецъ, тигли вынимаютъ отдѣльно или вмѣстѣ съ подставкой, осторожно разбиваютъ ихъ, выдѣляютъ королекъ чугуна вмѣстѣ съ приставшимъ королькомъ шлака, отдѣляютъ послѣдніе другъ отъ друга нѣсколькими ударами молотка, затѣмъ шлакъ измельчаютъ въ ступкѣ и изслѣдуютъ

магнитомъ—не содержитъ ли онъ вкрапленныхъ кусковъ желѣза. Все полученное количество желѣза взвѣшиваютъ.

При удачной пробѣ шлаки должны быть или безцвѣтные, прозрачные и стекловидные, или же бѣлые, свѣтлосѣрые или синеватосѣрые, непрозрачные и полустекловидные, фарфорово—или эмалевидные и не должны содержать желѣзныхъ шариковъ.

**Желѣзный (чугунный) королекъ** долженъ быть темносѣраго цвѣта и зернистаго сложенія, бѣлымъ и лучистымъ или половинчатымъ въ изломѣ, правильной формы съ ровной поверхностью и долженъ легко отдѣляться отъ шлаковъ.

Если шлакъ получается въ видѣ порошка или пузыристымъ и желѣзо разсѣяно въ немъ въ видѣ мелкихъ частичекъ или маленькихъ шариковъ, то это указываетъ, что температура была слишкомъ низка, или же, что флюсы были плохо выбраны.

Иногда такое разсѣиваніе желѣза происходитъ вслѣдствіе того, что тигель слишкомъ рано вынули и взболтали, когда масса была еще жидка. Если шлакъ получается матовымъ и непрозрачнымъ или недостаточно сплавившимся, а королекъ или крупные желѣзные шарики имѣютъ весьма гладкую поверхность, являются немного ковкими и трудно отдѣлимыми отъ шлака, то это большею частью указываетъ на избытокъ извести или магнезіи или на недостаточное количество глинозема. Если шлакъ получается полусплавившимся, темнаго цвѣта, а желѣзо находится въ видѣ тонкихъ настелей или пластинокъ, или если шлакъ имѣетъ смолистый блескъ, зеленый или зеленоватосѣрый цвѣтъ и если королекъ или крупные желѣзные шарики снаружи очень гладки и свободны отъ графита, то причина этому—избытокъ кремнезема. При хорошо сплавившемся, въ общемъ, значить, имѣющемъ подходящій составъ шлакъ темный цвѣтъ (по Керлю) указываетъ на богатое содержаніе глинозема, свѣтлый цвѣтъ—извести, фіолетовый цвѣтъ—марганца и буроватый цвѣтъ—магніа.

При точно обставленныхъ опытахъ — вса корольковъ одинаковыхъ пробъ различаются между собою не больше, чѣмъ на нѣсколько десятыхъ процента, какъ видно изъ ниже-

слѣдующей таблицы, которая рассчитана на 100 вѣсовыхъ частей руды.

	Первая группа.				Вторая группа.				Третья группа.			
Глинистый жезъзнякъ	32,2	32,3	32,2	32,3	32,5	32,1	32,4	31,7	32,3	32,2	32,2	—
Известк. красный же- лѣзнякъ . . . . .	35,6	35,8	35,5	35,7	35,3	35,6	35,6	35,1	35,5	35,8	35,4	35,5
Шпатоватый желѣзн.	39,8	39,7	39,9	—	39,3	39,2	39,3	39,0	39,3	39,9	39,1	39,8
Бурая стеклянная го- лова . . . . .	71,2	71,9	71,0	71,8	71,3	71,6	71,8	—	71,0	71,8	71,0	71,2

Каждая группа обнимаетъ 3 или 4 пробы руды одинаковаго сорта, которыя были сплавлены въ печи одновременно.

Вліяніе нѣкоторыхъ постороннихъ тѣлъ мѣняетъ иногда нормальный составъ желѣзнаго королекка и шлака и выражается въ слѣдующемъ:

**Фосфоръ.** Королекъ, полученный изъ фосфористыхъ пудлинговыхъ шлаковъ и луговой желѣзной руды, бѣлаго цвѣта, твердый и хрупкій.

**Сѣра.** Королекъ бѣлый или свѣтлосѣрый, часто свѣчатой структуры, шлаки часто окрашены въ сиій цвѣтъ. Содержащій сѣры получается отъ сѣрнаго колчедана, гипса или тяжелаго шпата, находящихся въ рудѣ.

**Марганецъ.** Королекъ снаружи гладкій, не содержитъ графита, крѣпкій, легко ломается отъ ударовъ молотка и имѣетъ бѣлый, кристаллическій или плотнозернистый изломъ. Шлакъ стекловидный, просвѣчивающій, цвѣта аметиста или янтаря, или непрозрачный и желтоватозеленый или бурый. Такіе результаты получаютъ чаще всего при пробѣ шпатоватаго желѣзняка и нѣкоторыхъ сортовъ бураго желѣзняка.

**Титанъ.** Королекъ снаружи гладкій, дробится легко подъ молотомъ, имѣя темносѣрый, матовый или кристаллическій изломъ. Онъ крѣпко связанъ со шлакомъ, который снаружи имѣетъ смолистый блескъ, черный цвѣтъ и складчатое сложеніе. Кромѣ того поверхность шлака, а иногда

также и королька, имѣеть особенный налетъ цвѣта мѣди— соединенія синеродистаго титана. Шлакъ часто стекловидный и имѣеть синій оттѣнокъ.

**Хромъ.** Получающееся вещество занимаетъ среднее мѣсто между гладкимъ, хорошо сплавленнымъ королькомъ съ оловянно бѣлымъ, блестяще кристаллическимъ изломомъ и полуплавившейся, бѣлой или свѣтлосѣрой губчатой массой— въ зависимости отъ количества хрома, содержащагося въ желѣзѣ. Многіе сплавы желѣза и хрома рѣжутъ легко стекло. Шлакъ смолистаго блеска и темнаго цвѣта, иногда окружень тонкимъ металлическимъ слоемъ.

### **Проба въ горнахъ еъ дутьемъ.**

Ходъ работы при пробахъ въ горнахъ съ дутьемъ отличается отъ работы въ самодувныхъ горнахъ только тѣмъ, что сосуды на поду печи вдавлены въ кварцевую (песочную) набойку, или же каждый изъ нихъ поставленъ отдѣльно на маленькой подставкѣ, съ которой они связаны глиной.

При употребленіи Зефштремскаго горна, части тиглей, въ которыхъ находится испытуемое вещество, должны приходиться на одинаковой высотѣ съ отверстіями фурмъ.

Вдуваніе воздуха должно быть производимо очень осторожно, чтобы температура подымалась постепенно. Для окончанія процесса достаточно отъ 30 до 45 минутъ.

### **Проба въ нефутерованныхъ тигляхъ.**

Проба въ нефутерованныхъ (т. е. не снабженныхъ набойкой) тигляхъ производится рѣдко. Руды берутъ отъ 7 до 70 граммовъ; ее употребляютъ, какъ при вышеописанныхъ пробахъ въ сыромъ или въ обожженномъ видѣ. Флюсами служатъ главнымъ образомъ смѣсь изъ сланцеватой глины и извести или изъ стекла и извести въ вышеуказанныхъ количествахъ и отношеніяхъ. Руду вначалѣ смѣшиваютъ съ порошкомъ древеснаго угля, съ коксовой пылью или съ порошкомъ антрацита. Количество этого раскисляющаго вещества должно всегда быть немного болѣе того, которое соотвѣтствуетъ имѣющемуся количеству окиси

желѣза. (100 вѣс. част. окиси желѣза требуютъ для своего раскисленія  $22\frac{1}{2}$  вѣс. ч. углерода). Сосуды, употребляемые для этой пробы, суть или графитовые, или хорошіе глиняные тигли, изъ коихъ первые могутъ быть затѣмъ употреблены вторично, между тѣмъ, какъ глиняные тигли становятся часто при высокой температурѣ мягкими, вслѣдствіе чего прежде, чѣмъ вынуть изъ печи, слѣдуетъ ихъ осторожно остудить. Хотя при употребленіи графитовыхъ тиглей и получаютъ шлаки, свободные отъ желѣза, а желѣзо имѣетъ темносѣрый цвѣтъ и содержитъ графитъ, однако на поверхности шлаковъ плаваютъ частички графита, заключающія въ себѣ шарики желѣза.

Во всякомъ случаѣ, тигли покрываютъ крышкой, замазываютъ глиной и вставляютъ въ печь, отапливаемую коксомъ или антрацитомъ; нагрѣваніе доводятъ до блага каленія. Въ теченіе часа проба окончена. При удачномъ процессѣ шлаки должны быть стекловидные и просвѣчивающіе и при проходящемъ свѣтѣ должны быть слабозеленаго или сѣраго цвѣта; королекъ долженъ быть хорошо сплавленъ. Также и здѣсь разсыянные въ шлакѣ шарики желѣза могутъ быть добыты извлеченіемъ магнитомъ изъ разбитыхъ шлаковъ.

### **Примѣненіе способа при опредѣленіи желѣза сухимъ путемъ.**

Проба желѣза сухимъ путемъ, благодаря своей неточности не употребляется болѣе для опредѣленія желѣза ни въ Германіи, ни во Франціи, ни въ Англии, ни въ С. Америкѣ.

Въ Швеціи употребляютъ ее еще на старыхъ отдаленныхъ заводахъ, гдѣ маленькія самодувные горна соединены съ каналами, ведущими воздухъ въ доменную печь.

Проба по этому способу описана подробно не потому только, что ее можно употребить съ пользой для полученія общихъ данныхъ, дающихъ возможность судить о матеріалѣ, употребляемомъ для доменнаго процесса, но особенно потому, что она при извѣстныхъ обстоятельствахъ можетъ быть употреблена тамъ, гдѣ, какъ въ малокультурныхъ странахъ, болѣе точные способы, вслѣдствіе недостатка

необходимыхъ вспомогательныхъ средствъ, не могутъ быть примѣнены. Точное описаніе необходимо было потому, что въ настоящее время имѣется слишкомъ мало химиковъ, которые могли бы хорошо произвести пробу сухимъ путемъ.

## II. Опредѣленіе сѣры.

Сѣра встрѣчается въ рудахъ въ видѣ сѣрнистыхъ или сѣрнокислыхъ соединений.

### Опредѣленіе общаго количества сѣры.

Взвѣшиваютъ 1 гр. руды въ видѣ мелкаго порошка, смѣшиваютъ съ 10 гр. углекислаго натрія и 0,5 гр. азотно-кислаго калия; всю эту смѣсь всыпаютъ въ платиновый или фарфоровый тигель (не обращая вниманія на то, что послѣдній разъѣдается) и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться газы; затѣмъ даютъ сплаву охладиться обрабатываютъ его горячей водой и смываютъ все въ стаканъ, послѣ этого окиси желѣза даютъ осѣсть и прибавляютъ, въ случаѣ, если отъ присутствія марганца, растворъ окрашенъ въ зеленый или красный цвѣтъ, нѣсколько капель алкоголя для раскисленія. Прозрачную жидкость сливаютъ черезъ фильтръ, остатокъ обрабатываютъ горячей водой, даютъ осѣсть, сливаютъ воду опять и такъ повторяютъ нѣсколько разъ.

Фильтратъ подкисляютъ приблизительно 20-ю каплями хлористоводородной кислоты, выпариваютъ до суха, остатокъ растворяютъ опять въ водѣ, куда прибавляютъ нѣсколько капель соляной кислоты и нагрѣваютъ до кипѣнія. Затѣмъ растворъ осаждаютъ хлористымъ баріемъ; фильтруютъ жидкость, осадокъ высушиваютъ и сжигаютъ отдѣльно фильтръ. Осадокъ прокачиваютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ сѣрнокислаго барія ( $Ba SO_4$ ), содержащаго 13,73% сѣры.

### Опредѣленіе сѣры въ сѣрнокислыхъ соединенияхъ.

Сѣру сѣрнокислыхъ соединений, растворимыхъ въ хлористоводородной кислотѣ, опредѣляютъ отдѣльно, для чего 10 гр. руды кипятятъ съ 30 куб. сант.

хлористоводородной кислоты и 60 куб. сант. воды, жидкость фильтруют и выпариваютъ. Остатокъ растворяютъ снова въ разбавленной соляной кислотѣ (1:2), фильтруютъ, нейтрализуютъ амміакомъ, и послѣ кипяченія осаждаютъ растворомъ хлористаго барія. Сѣрноокислый барій содержитъ 34,395 % сѣрной кислоты.

Чтобы опредѣлить въ рудѣ сѣру, находящуюся въ видѣ сѣрноокислаго барія (нерастворимаго въ соляной кислотѣ, послѣ фильтрованія) остатокъ высушиваютъ, прокаливаютъ и сплавляютъ съ углекислымъ натріемъ; сплавъ выщелачиваютъ горячей водой и растворъ фильтруютъ.

Барій, въ видѣ углекислаго соединенія, остается на фильтрѣ, сѣрная же кислота находится въ фильтратѣ, изъ котораго ее осаждаютъ (послѣ подкисленія соляной кислотой) хлористымъ баріемъ, какъ и раньше.

Если желаютъ имѣть очень точные результаты, то опредѣляютъ содержаніе барита (окиси барія) и тогда уже вычисляютъ количество сѣрноокислаго барія.

## Опредѣленіе сѣры въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ.

Сѣру сѣрнистыхъ соединеній опредѣляютъ обыкновенно по разности всего количества сѣры и сѣры сѣрноокислаго соединенія. Только при колчеданахъ (желѣзный и мѣдный колчеданы), которые по удаленіи сѣры и мѣди, употребляются какъ желѣзныя руды, работаютъ по нижеописанному способу.

### Сѣрный колчеданъ.

#### 1. Опредѣленіе сѣры и мышьяка.

1 гр. измельченнаго въ порошокъ сѣрнаго колчедана смѣшиваютъ съ 10 гр. смѣси, состоящей изъ 2 вѣс. ч. углекислаго и 1 вѣс. ч. азотнокислаго калия, всыпаютъ въ платиновый, а еще лучше въ никкелевый или желѣзный тигель, покрываютъ слоемъ вышеприведенной смѣси и сплавляютъ. Послѣ этого даютъ сплаву охладиться, растворяютъ его въ водѣ, растворъ фильтруютъ (если имѣется свинецъ, то ель-

дуетъ раньше пропустить въ жидкость угольную кислоту), промываютъ остатокъ кипящей водой, къ которой прибавлено немного углекислаго калия и фильтратъ разбавляютъ въ градуированной колбѣ до 500 куб. сант.

250 куб. сант. щелочной жидкости подкисляютъ 30 куб. сант. концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,15, нагреваютъ до удаленія всей угольной кислоты, выпариваютъ растворъ до суха, прибавляютъ къ остатку 5 куб. сант. концентрированной соляной кислоты и снова выпариваютъ растворъ до полного удаленія всей азотной кислоты, затѣмъ остатокъ смачиваютъ нѣсколькими каплями соляной кислоты, разбавляютъ водой, жидкость нагреваютъ и фильтруютъ. Фильтратъ обрабатываютъ въ нагрѣтомъ видѣ растворомъ хлористаго барія и взвѣшиваютъ осадокъ сѣрнокислаго барія <sup>1)</sup>).

Если имѣется мышьякъ, то оставшіяся 250 куб. см. жидкости выпариваютъ съ чистой сѣрной кислотой до полного удаленія всей азотной кислоты, растворяютъ остатокъ въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, нагреваютъ жидкость до 70° и пропускаютъ въ нее сѣроводородъ въ избыткѣ. Затѣмъ растворъ фильтруютъ, остатокъ промываютъ и растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и бертолетовой соли; къ раствору прибавляютъ амміака до щелочной реакціи и производятъ осажденіе магnezіальной смѣсью, послѣ чего взвѣшиваютъ полученную пиروмышьяковомагnezіальную соль ( $Mg_2 As_2 O_7$ ) съ 48,39% мышьяка (срав. стр. 193 и 233).

## 2. Опредѣленіе желѣза, мѣди и цинка.

Весьма мелко измельченный колчеданъ обрабатываютъ царской водкой до полного разложенія и пока вся сѣра не растворится, затѣмъ жидкость выпариваютъ съ соляной кислотой для удаленія азотной и продолжаютъ анализъ, какъ указано при изслѣдованіи другихъ рудъ.

## III. Опредѣленіе фосфорной кислоты.

Отъ 5 до 10 гр. мелко измельченной руды растворяютъ въ 30—60 куб. сант. хлористоводородной. Растворъ выпариваютъ до суха; остатокъ растворяютъ въ 20—40 куб. сант. хло-

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Anal. II, стр. 455.



ристоводородной кислоты, растворъ разбавляютъ водой, фильтруютъ и обрабатываютъ дальше, какъ описано на стр. 190 и слѣд. Вѣсъ полученной пирофосфорномагніевой соли ( $Mg_2 P_2 O_7$ ), умноженный на 0,6396, даетъ вѣсъ фосфорной кислоты.

Остатокъ послѣ перваго фильтрованія слѣдуетъ еще разъ испытать отдѣльно на содержаніе фосфорной кислоты въ случаѣ, если имѣется титановая кислота. Ею обрабатываютъ плавиковой и сѣрной кислотой, затѣмъ выщелачиваютъ водой, остатокъ промываютъ и обрабатываютъ хлористоводородной кислотой. Затѣмъ переливаютъ жидкость въ сосудъ изъ металлическаго цинка или же бросаютъ въ нее нѣсколько граммовъ зернистаго цинка. Если имѣется титановая кислота, то получается красное, а подъ конецъ синее окрашиваніе. Тогда нужно произвести новую пробу такъ, какъ описано на стр. 241 при содержаніи фосфора и титана одновременно въ желѣзѣ.

#### IV. Опредѣленіе титановой кислоты.

Это трудное опредѣленіе, которое становится еще труднѣе въ присутствіи фосфорной кислоты, производится лучше всего слѣдующимъ образомъ:

Отъ 5 до 10 гр. руды растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и продолжаютъ вести анализъ дальше, какъ указано было прежде. Остатокъ послѣ обработки фтористоводородной и сѣрной кислоты сплавляютъ съ углекислымъ и азотнокислымъ натріемъ и затѣмъ продолжаютъ изслѣдовать, какъ указано было при содержаніи титана въ желѣзѣ, стр. 241.

Влаіг дѣлаетъ слѣдующія указанія на самые существенные моменты при веденіи анализа:

1) Отдѣленіе титановой кислоты отъ главной массы желѣза въ раскисленномъ растворѣ посредствомъ уксуснокислаго аммонія.

2) Отдѣленіе отъ всей фосфорной кислоты и бѣльшей части глинозема посредствомъ сплавленія съ углекислымъ натріемъ, вслѣдствіе чего получается нерастворимый въ водѣ титановокислый натрій и одновременно образуется фосфорнокислый натрій и алюминатъ натрія.

3) Отдѣленіе послѣднихъ слѣдовъ глинозема отъ желѣза, кальція и пр. посредствомъ осажденія титановой кислоты въ совершенно раскисленномъ растворѣ въ присутствіи большого избытка уксусной кислоты и небольшого количества сѣрнистой кислоты.

Насколько цѣлесообразно можетъ быть примѣненіе въ данномъ случаѣ метода съ эфиромъ *Rothe*, покажутъ дальнѣйшія изслѣдованія (срав. стр. 158 и 241).

## V. Опредѣленіе марганца.

### 1. Опредѣленіе вѣсовымъ путемъ.

1 гр. весьма мелко измельченной руды растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, отдѣляютъ кремнеземъ по извѣстному способу (стр. 129), растворъ окисляютъ хлорноватокаліевою солью, разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды, нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ до наступленія темнаго кровавокраснаго окрашиванія, разбавляютъ до 1 литра и по прибавленіи уксуснокислаго натрія осаждаютъ желѣзо и алюминій нагрѣваніемъ. Фильтратъ выпариваютъ, остатокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и растворъ обрабатываютъ еще разъ, какъ указано было раньше. Изъ соединенныхъ фильтратовъ осаждаютъ вначалѣ марганецъ посредствомъ прибавленія бромной воды и нагрѣванія, а подъ конецъ переводятъ его въ сѣрнистое соединеніе ( $MnS$  стр. 140).

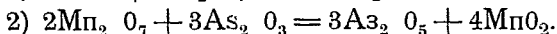
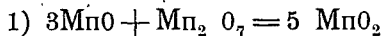
### 2. Объемный способъ.

Объемный методъ ведетъ скорѣе къ цѣли, чѣмъ вѣсовой. Употребляютъ или способъ, данный при опредѣленіи содержанія марганца въ желѣзѣ (стр. 146) или же нижеописанный.

Растворяютъ столько руды, чтобы въ растворѣ содержалось отъ 0,3 до 0,5 гр. марганца, отдѣляютъ извѣстнымъ уже образомъ кремнеземъ и вливаютъ растворъ, въ которомъ желѣзо должно быть вполне окислено и всѣ органическія вещества разрушены, въ литрованную колбу; отсюда берутъ пипеткой отъ 200 до 300 куб. сант. жидкости, вли-

вають ее въ стаканъ, нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ до измѣненія цвѣта раствора и прибавляютъ въ избыткѣ размѣшанную въ водѣ окись цинка (стр. 147). Содержимое стакана затѣмъ вливаютъ въ кипящій почти растворъ марганцовокаліевой соли, жидкость кипятятъ и избытокъ марганцовокаліевой соли титруютъ обратно мышьяковистой кислотой.

При этомъ происходятъ слѣдующія реакціи:



Вычтя количество марганцовокаліевой соли, соотвѣтствующее израсходованному количеству мышьяковистой кислоты, и умноживъ разность на титръ, получимъ количество искомага марганца, при этомъ долженъ быть принятъ въ расчетъ эмпирически установленный титръ марганцовокаліевой соли <sup>1)</sup>.

Жидкость дѣлаютъ такой крѣпости, чтобы 1 куб. сант. раствора марганцовокаліевой соли = 0,005 гр. желѣза = 0,001473 гр. марганца и чтобы 1 куб. сант. раствора мышьяковистой кислоты = 0,53 до 0,63 куб. сант. раствора марганцовокаліевой соли.

### Мѣры предосторожности.

Если руда не вполнѣ растворяется въ кислотахъ и марганецъ остается въ остаткѣ, то необходимо сначала сплавить ее съ углекислымъ калиемъ—натріемъ.

Въ присутствіи большого количества органическихъ веществъ (напр. въ углистомъ желѣзнякѣ) необходимо въ обоихъ способахъ вначалѣ удалить органическія вещества посредствомъ прокаливанія.

Знать, находится-ли марганецъ въ видѣ окиси или перекиси ( $\text{MnO}_2$ ), не составляетъ для желѣзозаводчика особаго интереса.

Если все таки хотятъ опредѣлить количество перекиси марганца, то производятъ это на основаніи окисляющаго

<sup>1)</sup> Kerl, Fortschritte, стр. 76.

дѣйствія перекиси марганца на закисныя соли желѣза, напр.  
 $2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 т. е. два атома желѣза (=112) соотвѣтствуютъ 1 молекулѣ  
 $\text{MnO}_2$  (=87).

## VI. Опредѣленіе кремнезема.

1 гр. руды растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, жидкость выпариваютъ до суха, остатокъ снова растворяютъ въ разбавленной хлористоводородной кислотѣ, растворъ фильтруютъ черезъ фильтръ, не содержащій золы, остатокъ промываютъ, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ, какъ это уже неоднократно было упомянуто при изслѣдованіяхъ желѣза (напр. стр. 129 и слѣд.).

На практикѣ, напр. въ Верхней Силезіи, довольствуются тѣмъ, что при одинаковомъ составѣ нерастворимаго остатка, получаемомъ послѣ кипяченія съ хлористоводородной кислотой, опредѣляютъ въ немъ процентное содержаніе кремнезема и на это полученное число помножаютъ вѣсъ остатка, получаемого при вѣсѣхъ другихъ случаяхъ.

При точныхъ опредѣленіяхъ этотъ нерастворимый остатокъ обрабатываютъ фтористоводородной кислотой съ нѣсколькими каплями концентрированной сѣрной кислоты, жидкость выпариваютъ до суха, остатокъ прокаливаютъ, взвѣшиваютъ и по разности вѣсовъ находятъ количество кремнезема.

Однако-жъ и такое опредѣленіе не очень точно, такъ какъ сѣрная кислота соединяется съ имѣющимися известью и баритомъ и даетъ огнепостоянныя сѣрнокислыя соединенія.

Чтобы получить еще болѣе точные результаты, остатокъ сплавляютъ съ углекислымъ натріемъ, сплавъ растворяютъ въ водѣ, подкисляютъ хлористоводородной кислотой, нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ растворъ хлористаго барія. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, взвѣшиваютъ сѣрнокислый барій и опредѣляютъ сѣрную кислоту, количество которой вычитаютъ изъ вѣса остатка; полученный вѣсъ также вычитаютъ изъ первоначальнаго вѣса остатка (т. е. послѣ обработки его фтористоводородной и сѣрной кислотой); разность вѣсовъ дастъ количество искомаго кремнезема.

Способъ этотъ только тогда даетъ невѣрные результаты,

если въ рудѣ содержится сѣрноокислый барій. Въ этомъ случаѣ слѣдуетъ сѣрноокислый барій опредѣлить отдѣльно (стр. 309).

Другой способъ состоитъ въ томъ, что руду сплавляютъ въ платиновомъ тиглѣ съ четвернымъ по вѣсу количествомъ углекислаго калия-натрія, сплавъ растворяютъ въ соляной кислотѣ, растворъ выпариваютъ, осадокъ хорошо высушиваютъ и извлекаютъ всѣ вещества кромѣ кремнезема посредствомъ нагрѣванія съ концентрированной соляной кислотой. Получаемый послѣ фильтрованія остатокъ чистаго кремнезема прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

## **VII. Опредѣленіе кремнезема въ присутствіи глинозема, извести, магнезиі, окиси марганца и барита.**

Растворимую и нерастворимую часть испытуемаго вещества подвергаютъ здѣсь отдѣльнымъ анализамъ.

Для этой цѣли взвѣшиваютъ 1 гр. руды, растворяютъ въ 15 куб. сант. хлористоводородной кислоты, жидкость слабо нагрѣваютъ, прибавляютъ нѣсколько капель азотной кислоты, затѣмъ нагрѣваютъ сильно и выпариваютъ до суха. Остатокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, снова выпариваютъ до суха и новый остатокъ растворяютъ въ 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты и 30 куб. сант. воды, растворъ фильтруютъ черезъ фильтръ, несодержащій золы, остатокъ промываютъ холодной водой, подкисленной немного соляной кислотой, фильтратъ и промывныя воды (*a*) собираютъ въ отдѣльномъ сосудѣ, а остатокъ (*b*) прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

**Обработка остатка *b*.** Къ остатку прибавляютъ десятерное количество углекислаго натрія и сплавляютъ, затѣмъ сплавъ обрабатываютъ горячей водой, помѣщаютъ въ платиновую или фарфоровую чашку, подкисляютъ соляной кислотой и выпариваютъ до суха; остатокъ смачиваютъ хлористоводородной кислотой и водой, жидкость выпариваютъ опять до суха, прибавляютъ къ новому остатку 5 куб. сант. хлористоводородной кислоты и 15 куб. сант. воды и оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ.

Через нѣкоторое время растворъ разбавляютъ 20 куб. сант. воды, фильтруютъ черезъ фильтръ, несодержащій золы, и остатокъ хорошо промываютъ горячей водой; фильтратъ и промывныя воды (*c*) собираютъ вмѣстѣ, а остатокъ высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ, затѣмъ обрабатываютъ его фтористоводородной кислотой и нѣсколькими каплями сѣрной кислоты, жидкость выпариваютъ до суха, новый остатокъ прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Если разница въ вѣсѣ обоихъ остатковъ значительна (1 mgr. и болѣе), то это указываетъ на присутствіе титановой кислоты и глипозема.

Фильтратъ *c* отъ кремнезема нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ къ нему нѣсколько капель бромной воды и избытокъ амміаку, затѣмъ фильтруютъ (фильтратъ *d*), осадокъ промываютъ горячей водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ глинозема.

Осадокъ этотъ можетъ, однако, еще содержать титановую кислоту, окись хрома, окись желѣза, окись марганца и фосфорную кислоту.

Фильтратъ *d* выпариваютъ до объема въ 100 куб. сант. прибавляютъ сюда амміаку и щавелевокислаго аммонія, кипятятъ нѣсколько минутъ, даютъ осѣсть, осадокъ отфильтровываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ извести ( $\text{CaO}$ ).

Къ фильтрату отъ щавелевокислаго кальція прибавляютъ фосфорнокислый натрій-аммошій [ $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ ] и  $\frac{1}{3}$  объема раствора амміаку, жидкость охлаждаютъ, хорошо размѣшиваютъ и даютъ осадку фосфорно-магніево-аммошевой соли ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) осѣсть. Черезъ 6 часовъ осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ водой, содержащей амміакъ и азотнокислый аммоній, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ пирофосфорнокислаго магнія ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), вѣсъ котораго, умноженный на 0,36036 даетъ вѣсъ окиси магнія ( $\text{MgO}$ ).

**Обработка фильтрата *a*.** Фильтратъ отъ нерастворимаго въ кислотѣ остатка кипятятъ, прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты, опять кипятятъ и фильтруютъ. Если получается осадокъ, то это сѣрнокислый барій и вѣсъ его, умноженный на 0,657, даетъ вѣсъ барита ( $\text{BaO}$ ).

Фильтратъ отъ сѣрноокислаго барія нейтрализуютъ по охлажденіи амміакомъ, затѣмъ растворъ концентрируютъ и, прибавивъ достаточное количество уксуснокислаго аммонія, доводятъ постепенно до кипѣнія и въ этомъ состояніи поддерживаютъ минутъ пять. Окись желѣза, глиноземъ, а также фосфорная кислота, титановая кислота, окись хрома и мышьяковая кислота (если вообще имѣются) получаютъ въ осадкѣ; ихъ отдѣляютъ другъ отъ друга по способу, описанному раньше при желѣзѣ (стр. 245).

Фильтратъ выпариваютъ до 200 куб. сант., прибавляютъ къ нему 20—30 капель уксусной кислоты и нагрѣваютъ до кипѣнія. Черезъ растворъ пропускаютъ струю сѣрводорода; при чемъ все время слѣдуетъ жидкость поддерживать въ горячемъ состояніи. Осадокъ состоитъ изъ сѣрнистыхъ соединений мѣди, цинка, никкеля и кобальта (*h*), его отфильтровываютъ и промываютъ сѣрводородной водой, содержащей немного уксусной кислоты.

Изъ фильтрата осаждаютъ марганецъ избыткомъ амміака и сѣрнистаго аммонія и кипяченіемъ въ видѣ сѣрнистаго марганца ( $Mn S$ ), который затѣмъ обрабатываютъ въ тиглѣ Rosé (стр. 141).

Фильтратъ *d* подкисляютъ хлористоводородной кислотой, удаляютъ кипяченіемъ весь сѣрводородъ, выдѣленную сѣру отфильтровываютъ, прибавляютъ амміаку и щавелевокислаго аммонія, осадокъ отфильтровываютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ окиси кальція ( $Ca O$ ).

Въ фильтратѣ отъ осадка соли извести опредѣляютъ: магнезію въ видѣ  $Mg_2 P_2 O_7$  (см. выше).

Остальные вещества (щелочи и пр.) опредѣляютъ изъ отдѣльныхъ пробъ руды.

### VIII. Опредѣленіе глинозема.

Содержаніе глинозема опредѣляютъ изъ осадка окиси желѣза, глинозема, фосфорной кислоты и пр. (ср. предшествующій способъ), полученнаго посредствомъ кипяченія съ уксуснокислымъ аммоніемъ.

Осадокъ этотъ растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ хлористоводородной кислоты, растворъ вливаютъ въ

платиновую чашку, гдѣ находится кипящій растворъ ѣдкаго натра (химически чистаго), кипятятъ, даютъ охладиться, разбавляютъ жидкость водой и фильтруютъ.

Сильно щелочной фильтратъ пересыщаютъ немного хлористоводородной кислотой; затѣмъ прибавляютъ небольшой избытокъ амміака, нейтрализуютъ его уксусной кислотой и кипятятъ минутъ 5; глиноземъ въ—осадкѣ. Совершенно чистымъ, т. е. свободнымъ отъ щелочей, получаютъ его вторичнымъ раствореніемъ и осажденіемъ амміакомъ въ кипящемъ растворѣ. Если въ рудѣ содержалась еще и фосфорная кислота, то она вся находится вмѣстѣ съ глиноземомъ, если содержаніе глинозема было достаточно велико, чтобы связать всю фосфорную кислоту въ видѣ фосфорнокислаго алюминія. Ея количество узнаютъ отдѣльнымъ опредѣленіемъ и вычитаютъ изъ вѣса нечистаго глинозема.

Часто глиноземъ опредѣляютъ по разности: осадокъ окиси желѣза, глинозема и фосфорной кислоты прокаливаютъ и взвѣшиваютъ, затѣмъ его сплавляютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ и опредѣляютъ содержаніе желѣза посредствомъ титрованія, содержаніе фосфорной кислоты опредѣляютъ отдѣльно и вѣсъ обоихъ (т. е. окиси желѣза и фосфорной кислоты) вычитаютъ изъ общаго вѣса осадка.

## IX. Опредѣленіе извести и магнезій.

Если требуется опредѣлить известь и магнезій по столько, по скольку онѣ растворимы въ соляной кислотѣ, что обыкновенно вполнѣ достаточно, такъ какъ тѣ количества ихъ, которыя остаются въ остаткѣ, очень малы, то начинаютъ съ того, что изъ раствора, пересыщеннаго амміакомъ, осаждаютъ сѣрнистымъ аммошемъ всѣ осаждаемыя имъ вещества, послѣ чего жидкость фильтруютъ, изъ фильтрата удаляютъ сѣрководородъ, а затѣмъ уже осаждаютъ известь. Осажденіе производятъ щавелевой кислотой при нагрѣваніи и въ присутствіи избытка амміака. Черезъ часъ растворъ отфильтровываютъ, осадокъ прокаливаютъ (отъ чего щавелевокислый кальцій превращается въ окись кальція) и взвѣшиваютъ.

Въ фильтратѣ опредѣляютъ магнезій осажденіемъ фос-



форнокислымъ натріемъ и амміакомъ, какъ уже указано было выше (стр. 316).

На многихъ горныхъ заводахъ при установленіи шихты принимаютъ все растворимое въ соляной кислотѣ, за вычетомъ окиси желѣза, за известъ и магнезію.

## **Х. Опредѣленіе мѣди, никкеля, кобальта и цинка.**

Для опредѣленія мѣди, никкеля, кобальта и цинка употребляютъ всегда осадокъ, получаемый изъ фильтра по отдѣленіи окиси желѣза и глинозема, куда была прибавлена уксусная кислота (ср. *к* VII стр. 317) и пропущенъ сѣроводородъ черезъ горячую жидкость.

Осадокъ этотъ обрабатываютъ на фильтрѣ нагрѣтой соляной кислотой, часть же осадка, нерастворимую въ соляной кислотѣ, растворяютъ въ царской водкѣ. Растворъ выпариваютъ въ фарфоровой чанкѣ съ нѣсколькими каплями сѣрной кислоты до суха, остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ холодной воды и отфильтровываютъ отъ выдѣлившагося сѣрнокислаго свинца. Изъ фильтра выдѣляютъ сначала мѣдь, прибавляемъ нѣсколькихъ кубическихъ сантиметровъ сѣроводородной воды и нагрѣваніемъ въ видѣ сѣрнистой мѣди, которую собираютъ на фильтрѣ и обрабатываютъ дальше, какъ указано на стр. 210.

Фильтратъ отъ сѣрнистой мѣди кипятятъ для удаленія сѣроводорода и по охлажденіи точно нейтрализуютъ углекислымъ натромъ, затѣмъ подкисляютъ нѣсколькими каплями такъ называемой нормальной сѣрной кислоты (98 гр. сѣрной кислоты въ 1 литрѣ), послѣ чего осаждаютъ цинкъ избыткомъ сѣроводорода въ видѣ бѣлаго осадка сѣрнистаго цинка.

Даютъ жидкости простоять всю ночь, затѣмъ фильтруютъ, осадокъ промываютъ сѣроводородной водой, высушиваютъ и прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ, при чемъ нагрѣваютъ его нѣсколько разъ съ углекислымъ аммошемъ (чтобы удалить всю образующуюся сѣрную кислоту), затѣмъ даютъ осадку охладиться и взвѣшиваютъ получившуюся окись цинка ( $ZnO$ ) съ 80,262% цинка.

Къ фильтрату прибавляютъ растворъ 0,5 гр. уксусно-кислаго натра въ 10 куб. сант. воды и нагрѣваютъ до кипѣнія, затѣмъ пропускаютъ въ жидкость сѣроводородъ и кобальтъ и никкель осѣдаютъ въ видѣ сѣрнистыхъ соединений; если требуется, то ихъ отдѣляютъ другъ отъ друга по способу, описанному на стр. 220.

## **XI. Опредѣленіе мѣди, свинца, мышьяка и сурьмы.**

10 гр. порошка руды растворяютъ въ 50 куб. сант. хлористоводородной кислоты, прибавляя хлорноватокалиевую соль.

Затѣмъ жидкость разбавляютъ водой, раскисляютъ кислымъ сѣрнистокислымъ аммошемъ ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), удаляютъ избытокъ сѣрнистой кислоты и пропускаютъ сѣроводородъ; раствору даютъ отстояться, осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ его холодной водой и нагрѣваютъ съ нѣсколькими кубическими сантиметрами безцвѣтнаго сѣрнистаго калия, послѣ чего разбавляютъ растворъ до 100 куб. сант. и отфильтровываютъ отъ нерастворимаго остатка, который промываютъ водой, содержащей немного сѣрнистаго калия.

Растворъ (а) содержитъ сѣрнистыя соединенія мышьяка и сурьмы, осадокъ же (b) — сѣрнистые мѣдь и свинецъ.

Осадокъ b растворяютъ при нагрѣваніи въ хлористоводородной кислотѣ, куда прибавляютъ немного азотной кислоты; по раствореніи черныхъ сѣрнистыхъ соединений, остатокъ разбавляютъ горячей водой и фильтруютъ. Къ фильтрату прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты и выпариваютъ жидкость до появленія паровъ сѣрной кислоты; затѣмъ ее охлаждаютъ, разбавляютъ 25 куб. сант. холодной воды и прибавляютъ въ половинѣ объема алкоголя. Послѣ этого даютъ осадку осѣсть и отфильтровываютъ образовавшійся сѣрно кислый свинецъ ( $\text{PbSO}_4$ ), промываютъ его алкоголемъ и водой, нагрѣваютъ и взвѣшиваютъ: затѣмъ обрабатываютъ его крѣпкимъ амміачнымъ растворомъ лимоннокислаго аммонія, въ которомъ сѣрно-кислый свинецъ растворяется, послѣ чего промываютъ остатокъ горячей водой и взвѣшиваютъ вновь. Разность обоихъ вѣсовъ даетъ количество сѣрнокислаго свинца, вѣсъ котораго умноженный на 0,683, даетъ вѣсъ свинца.

Или же съ остаткомъ *b* поступаютъ слѣдующимъ образомъ: его обливаютъ въ началѣ на фильтрѣ нагрѣтой хлористоводородной кислотой, промываютъ одинъ разъ и растворяютъ оставшійся еще остатокъ въ царской водкѣ.

Оба соединенныхъ раствора, для выдѣленія изъ нихъ свинца, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ съ нѣсколькими каплями сѣрной кислоты; остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, а сѣрнокислый свинецъ, оставшійся нераствореннымъ, собираютъ на фильтрѣ и промываютъ водой, къ которой прибавлено нѣсколько капель сѣрной кислоты и алкоголя. Осадокъ сѣрнокислаго свинца высушиваютъ, отдѣляютъ по возможности отъ фильтра, фильтръ сжигаютъ во взвѣшенномъ фарфоровомъ тигелькѣ, прибавляютъ сюда осадокъ, слабо накаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ сѣрнокислаго свинца ( $PbSO_4$ ) съ 68,3% свинца.

Если есть поводъ опасаться, что осадокъ сѣрнокислаго свинца содержитъ еще кремнеземъ, то его растворяютъ въ концентрированномъ растворѣ уксуснокислаго аммонія, фильтруютъ, разбавляютъ сильно водой и осаждаютъ чистый сѣрнокислый свинецъ избыткомъ сѣрной кислоты.

Изъ фильтрата отъ сѣрнокислаго свинца алкоголь удаляютъ кипяченіемъ и мѣдь осаждаютъ гальваническимъ путемъ, какъ это описано на стр. 210, или же, если имѣется большое количество мѣди, то обрабатываютъ въ тиглѣ Rosé (стр. 141 и 212). Обыкновенно же, въ виду того, что мѣдь находится въ рудахъ въ очень малыхъ количествахъ, ее осаждаютъ сѣрководородомъ, сѣрнистую мѣдь собираютъ на маленькій фильтръ и помѣщаютъ его еще въ сыромъ видѣ во взвѣшенный платиновый тигель, гдѣ прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ окиси мѣди (ср. стр. 213).

Растворъ *a*, содержащій мышьякъ и сурьму, подкисляютъ слабой сѣрной кислотой и оставляютъ стоять въ тепломъ мѣстѣ или же слабо нагрѣваютъ растворъ. Полученный осадокъ собираютъ на фильтръ, промываютъ теплой водой, алкоголемъ и, если нужно, подъ конецъ сѣрнистымъ углеродомъ, чтобы растворить избытокъ сѣры, затѣмъ осадокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, прибавляя немного бертолетовой соли, потомъ нагрѣваютъ при дальнѣйшемъ прибавленіи небольшихъ количествъ хлорноватокислой соли, пока все не растворится; тогда растворъ раз-

бавляютъ 20 куб. сант. теплой воды и прибавляютъ нѣсколько кристалловъ виннокаменной кислоты, чтобы удержать сурьму въ растворѣ. Послѣ этого прибавляютъ небольшой избытокъ амміака и 5 куб. сант. магнезіальной смѣси (ср. стр. 193), а также  $\frac{1}{3}$  объема раствора амміака, жидкость охлаждаютъ, размѣшиваютъ и оставляютъ стоять 24 часа, пока не осядетъ двойная соль мышьяковой кислоты  $Mg(NH_4)AsO_4 + aq.$  и опредѣляютъ мышьякъ, какъ описано на стр. 233.

Фильтратъ подкисляютъ хлористоводородной кислотой и разбавляютъ до 250 куб. сант. Послѣ этого жидкость постепенно нагреваютъ до кипѣнія и пропускаютъ все это время въ нее сѣроводородъ, избытокъ котораго удаляютъ затѣмъ струей угольной кислоты; растворъ фильтруютъ и осадокъ промываютъ, растворяютъ на фильтрѣ въ немного нагрѣтомъ сѣрнистомъ аммоніѣ, выпариваютъ растворъ этотъ въ большомъ фарфоровомъ тиглѣ и переводятъ полученный остатокъ посредствомъ окисленія азотной кислотой въ сурьмяную кислоту ( $SbO_2$ ), которую и взвѣшиваютъ (см. стр. 234).

## ХП. Опредѣленіе хрома.

Отъ 1 до 2 гр. мелко измельченной руды сплавляютъ съ десятернымъ количествомъ углекислаго натра и небольшимъ количествомъ азотнокислаго калия; сплавъ обрабатываютъ водою и замѣчаютъ, не окрашенъ ли растворъ (отъ присутствія марганца). Если растворъ окрашенъ, то марганецъ раскисляютъ алкоголемъ. Въ присутствіи хрома растворъ всегда окрашенъ въ желтоватый цвѣтъ, а безцвѣтный растворъ служитъ только доказательствомъ отсутствія хрома. Отфильтрованный остатокъ сплавляютъ еще разъ съ углекислымъ натромъ и азотнокислымъ калиемъ и сплавъ обрабатываютъ также, какъ раньше, затѣмъ оба фильтрата соединяютъ вмѣстѣ, подкисляютъ хлористоводородной кислотой, выпариваютъ до суха, дѣлаютъ кремнеземъ нерастворимымъ и раскисляютъ хромовую кислоту въ окись хрома. Остатокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, разбавляютъ водою, фильтруютъ и осаждаютъ окись хрома и глиноземъ амміакомъ и небольшимъ количествомъ сѣрнистаго аммонія.

Затѣмъ растворъ кипятятъ, фильтруютъ, осадокъ промываютъ горячей водой, сушатъ и прокаливаютъ; послѣ этого его сплавляютъ съ возможно малымъ количествомъ углекислаго натра и азотнокислаго калия, сплавъ обрабатываютъ водой и выпариваютъ растворъ въ платиновой чашкѣ до сильной концентрации, прибавляя по временамъ кристаллы азотнокислаго аммошія. Если растворъ имѣетъ густоту сиропа, то прибавляютъ немного амміака и фильтруютъ. Въ осадкѣ этомъ находятся весь глиноземъ, фосфорнокислый алюминій, окись марганца и пр., такъ что его можно употребить для опредѣленія глинозема. Въ растворѣ остаются только щелочи и хромовокислыя соли щелочей. Затѣмъ прибавляютъ воды; содержащей сѣрнистую кислоту, которая переводитъ желтый цвѣтъ раствора въ зеленый, жидкость кипятятъ и прибавляютъ къ ней избытокъ амміака и нѣсколько капель сѣрнистаго аммонія. Прокипятивъ еще разъ, растворъ фильтруютъ, промываютъ горячей водой, остатокъ высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ окиси хрома, вѣсъ которой, умноженный на 0,6862, даетъ количество хрома.

### Опредѣленіе хрома въ хромистыхъ желѣзникахъ.

Нижеслѣдующій способъ, предложенный Waller'омъ и Н. Т. Vulte<sup>1)</sup>, можетъ быть признанъ довольно надежнымъ:

0,5 — мелкоизмельченной руды сплавляютъ въ платиновомъ тиглѣ съ 5—6-нымъ количествомъ сплавленной буры.

Сплавленная бора (Boraxfluss) получается сплавленіемъ 2 частей стекловидной метаборной кислоты съ 3 частями углекислаго калия-натрія. Расплавленную массу выливаютъ на желѣзную илиту, размельчаютъ и сохраняютъ безъ доступа влаги.

Соотвѣтствующее количество вышеозначеннаго сплава расплавляютъ, даютъ охладиться, послѣ чего уже всыпаютъ въ него порошокъ руды; смѣсь расплавляютъ и перемѣшиваютъ платиновой проволокой, пока не окончится разложеніе (minimum 40 минутъ).

Сплавъ выщелачиваютъ водой, а остатокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ. Отфильтрованный водный раст-

<sup>1)</sup> „Stahl und Eisen“, 1893, стр. 170.

воръ выпариваютъ, прибавляя по временамъ небольшія количества азотнокислаго аммонія, пока еще выдѣляется амміакъ. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, содержащей азотную кислоту, прибавляютъ сѣрнистокислаго аммонія и кипятятъ для удаленія избытка сѣрнистой кислоты.

Отъ прибавленія азотнокислаго аммонія марганецъ и алюминій переходятъ въ нерастворимое состояніе, а отъ азотной кислоты выдѣляется кремнеземъ, такъ что подъ конецъ въ растворѣ остаются только хромовокислыя и азотнокислыя щелочи.

Жидкость нейтрализуютъ амміакомъ, при чемъ не получается никакого осадка, прибавляютъ къ ней немного сѣрнистаго аммонія и кипятятъ, отчего получается осадокъ, который отфильтровываютъ, растворяютъ на фильтрѣ соляной кислотой, опять осаждаютъ и обрабатываютъ дальше, какъ указано было выше.

### **XIII. Опредѣленіе вольфрама.**

1—10 гр. руды, въ зависимости отъ содержанія въ ней вольфрамовой кислоты, растворяютъ въ соляной кислотѣ, прибавляя по временамъ азотную кислоту. Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха, остатокъ опять растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и опять выпариваютъ, затѣмъ обрабатываютъ остатокъ хлористоводородной кислотой, жидкость разбавляютъ и фильтруютъ; остатокъ промываютъ сперва подкисненной водой, а затѣмъ алкоголемъ, послѣ чего его на фильтрѣ обрабатываютъ амміакомъ. Фильтратъ отъ этой послѣдней обработки сильно сгущаютъ въ платиновой чашкѣ, потомъ прибавляютъ избытокъ амміака и фильтруютъ. Новый фильтратъ осторожно выпариваютъ до суха, остатокъ нагрѣваютъ и прокалываютъ. Получается вольфрамовая кислота ( $WO_3$ ), вѣсъ которой, умноженный на 0,793, даетъ количество вольфрама.

### **XIV. Опредѣленіе ванадія.**

5 гр. руды сплавляютъ съ 30 гр. углекислаго натра и съ 1—5 гр. азотнокислаго натра, а въ остальномъ поступаютъ также, какъ указано на стр. 228.

## ХV. Опредѣленіе щелочей.

### Общее опредѣленіе щелочей.

Чтобы найти общее количество щелочей въ какой нибудь рудѣ, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

1 гр. весьма мелко измельченной руды разлагаютъ въ платиновой чашкѣ на водяной банѣ фтористоводородной кислотой и нѣсколькими каплями сѣрной кислоты. Растворъ выпариваютъ до суха, а остатокъ слабо прокаливаютъ. По охлажденіи чашки остатокъ растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ хлористоводородной кислоты, разбавляютъ водой приблизительно до 200 куб. с. прибавляютъ небольшой избытокъ амміака и немного раствора щавелевокислаго аммоція. Затѣмъ жидкость кипятятъ 5 минутъ, фильтруютъ, остатокъ промываютъ кипящей водой, фильтратъ выпариваютъ въ просторной платиновой чашкѣ, а остатокъ прокаливаютъ до полного удаленія всѣхъ амміачныхъ солей. Послѣ этого въ платиновой чашкѣ обливаютъ остатокъ нѣсколькими кубическими сантиметрами т. наз. раствора Шаффгота (углекислый аммоній и амміакъ) и черезъ часть отфильтровываютъ черезъ маленькій фильтръ осадокъ углекислаго магнія. Растворъ выпариваютъ при 40° въ платиновой чашкѣ на водяной банѣ, остатокъ же прокаливаютъ, а потомъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ горячей воды, получившійся растворъ вливаютъ во взвѣшенный платиновый тигель, выпариваютъ жидкость и послѣ сильнаго прокаливанія взвѣшиваютъ сѣрнокислыя соединенія калия и натрія.

Часто щелочи, содержащіяся въ желѣзныхъ рудахъ, находятся въ нерастворимомъ остаткѣ, заключающемъ въ себѣ кремнеземъ и могутъ быть найдены, хотя и неточно, по разности, вычтя кремнеземъ, глиноземъ, известъ, магнезію и проч.

Для болѣе точныхъ опредѣленій, 3 гр. руды растворяютъ въ этомъ случаѣ въ хлористоводородной кислотѣ, выпариваютъ жидкость до суха, растворяютъ остатокъ въ 10 куб. сант. соляной кислоты и 20 куб. сант. воды и разбавляютъ растворъ водой. Затѣмъ отфильтровываютъ остатокъ, прокаливаютъ, обрабатываютъ его фтористоводородной кислотой съ 10—30 каплями сѣрной кислоты, жидкость выпари-

вають до начала обильнаго выдѣленія паровъ сѣрной кислоты, разбавляютъ водою съ небольшимъ количествомъ соляной кислоты, затѣмъ переводятъ въ платиновую чашку и прибавляютъ воды до 100 куб. с., нагрѣваютъ растворъ до кипѣнія и прибавляютъ избытокъ амміака, послѣ этого жидкость кипятятъ и отфильтровываютъ отъ глинозема; фильтратъ выпариваютъ до суха и прокаливаютъ для разложенія амміачныхъ солей. Остатокъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и прибавляютъ шавелевокислаго аммонія для осажденія кальція; затѣмъ фильтруютъ прямо въ платиновую чашку, выпариваютъ фильтратъ до суха и нагрѣваютъ до темнокраснаго каленія; новый остатокъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ воды и снова фильтруютъ; фильтратъ нагрѣваютъ съ достаточнымъ количествомъ уксуснокислаго барія, чтобы осадить всю сѣрную кислоту, а затѣмъ еще разъ фильтруютъ. Фильтратъ выпариваютъ до суха и прокаливаютъ до полного разложенія уксуснокислыхъ солей. Остатокъ выщелачиваютъ водою, отфильтровываютъ и къ новому фильтрату прибавляютъ нѣсколько капель гидрата барія. Послѣ этого опять выпариваютъ жидкость до суха, растворяютъ остатокъ въ нѣсколькихъ кубическихъ сантиметрахъ воды и фильтруютъ во взвѣшенный тигель. Фильтратъ сильно концентрируютъ, прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты и выпариваютъ до суха. Нагрѣвъ остатокъ до темнокраснаго каленія, охлаждаютъ тигель и взвѣшиваютъ хлористый калий и натрій.

### Отдѣленіе щелочей.

Смѣсь хлористаго калия и хлористаго натрія растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ растворъ хлорной платины; затѣмъ растворъ выпариваютъ на водяной банѣ настолько, чтобы по охлажденіи масса стала твердой, прибавляютъ немного воды; а затѣмъ такой же объемъ алкоголя; послѣ этого жидкость фильтруютъ, остатокъ промываютъ алкоголемъ, сушатъ при  $120^{\circ}$  и взвѣшиваютъ хлороплатинатъ калия  $K_2 Pt Cl_6$ ). Вѣсъ его, умноженный на 0,193, даетъ вѣсъ окиси калия ( $K_2O$ ).

Если вѣсъ полученнаго хлороплатината калия умножить



на 0,3056, то получимъ соотвѣтствующее количество хлористаго калия, если же помножить на 1,8512, то получимъ соотвѣтствующее количество сѣрноокислаго калия.

Вычтя полученное количество изъ общаго вѣса, получимъ количество хлористаго натрія, которое, помноженное на 0,5299, или же количество сѣрноокислаго натрія, помноженное на 0,4366, дастъ вѣсъ окиси натрія ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Если взвѣшивали сѣрно кислыя соединенія, то растворяютъ ихъ въ небольшомъ количествѣ воды и растворъ, по прибавленіи къ нему избытка раствора хлорной платины, выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ почти до суха. Въ охлажденную чашку вливаютъ тогда 50 куб. сант. смѣси, состоящей изъ 2 объемовъ абсолютнаго алкоголя и 1 объема эфира хорошо размѣшиваютъ, даютъ полчаса стоять, жидкость фильтруютъ черезъ фильтръ, не содержащій золы и промываютъ осадокъ той же смѣсью алкоголя и эфира. Послѣ этого фильтръ съ осадкомъ нагреваютъ въ тиглѣ Rosé (см. стр. 141), пока вся бумага не обуглится, затѣмъ тигель прикрываютъ крышкой (съ отверстіемъ) и слабо накаливаютъ въ теченіе 10 мин. въ струѣ водорода, послѣ чего давъ тиглю охладиться, остатокъ выщелачиваютъ горячей водой, высушиваютъ его, сожигаютъ фильтръ и взвѣшиваютъ осадокъ въ видѣ металлической платины. Вѣсъ платины, умноженный на 0,483787 дастъ вѣсъ окиси калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

## **XVI. Опредѣленіе угольной кислоты, углерода и связанной (конституціонной) воды.**

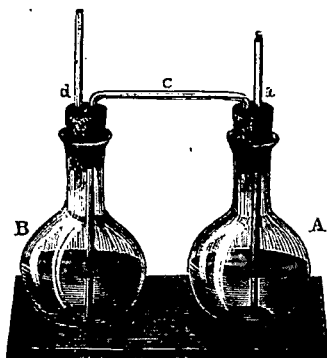
**Угольная кислота.** Весьма точнаго опредѣленія угольной кислоты въ желѣзныхъ рудахъ обыкновенно не требуется. Нижеописанный способъ даетъ поэтому вполне удовлетворительные результаты.

Примѣняютъ аппаратъ, изображенный на фиг. 78.

Колба *A*, емкостью въ 50 куб. сант. содержитъ 1 гр. руды и 15 куб. сант. прокипяченной воды. Колба *B*, емкостью въ 40 куб. сант., наполнена до половины концентрированной сѣрной кислотой. Обѣ колбы соединены между собою изогнутой трубкой *c*. На трубку *a* насаживаютъ резиновую трубочку со стеклянной палочкой *b*.

Весь аппарат (вѣсомъ около 100 гр.) взвѣшиваютъ. Послѣ этого высасываютъ воздухъ изъ трубки *d*, при этомъ нѣсколько пузырьковъ воздуха переходятъ изъ *A* въ *B*. Послѣ того, какъ перестаютъ высасывать, сѣрная кислота подымается по трубкѣ *c* и остается на одномъ уровнѣ (если аппаратъ собранъ плотно). Затѣмъ высасываютъ воздухъ еще больше, вслѣдствіе чего сѣрная кислота перетекаетъ въ колбу *A*. При этомъ выдѣляется угольная кислота, которая проходитъ черезъ сѣрную кислоту въ колбу *B* и оставляетъ здѣсь свою влажность. Эту операцію продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока газъ перестанетъ выдѣляться. Послѣ этого колбу *A* нагреваютъ до слабого кипѣнія и послѣднее поддерживаютъ все время, пока изъ *B* выдѣляются пузырьки газа. Послѣ этого съ трубки *a* снимаютъ за-

Фиг. 78.



Аппаратъ для угольной кислоты.

поръ *b*, соединяютъ *a* наскоро посредствомъ резиновой трубки съ хлоркальщевой трубкой и удаляютъ пламя изъ подъ колбы *A*. Тогда начинаетъ поступать въ колбу *A* сухой воздухъ; трубка *d* въ это время закрыта. Подъ конецъ высасываютъ черезъ *d* оставшуюся угольную кислоту, надѣваютъ опять на трубку *a* резиновый запоръ и взвѣшиваютъ весь аппаратъ опять, предварительно охладивъ его совершенно.

Потеря въ вѣсѣ дастъ искомое количество угольной кислоты.

**Воду и органическія вещества** опредѣляютъ въ рудахъ, не содержащихъ угольной кислоты, по потерѣ въ вѣсѣ послѣ прокаливанія въ воздухѣ. Руды же, содержащія нѣкоторое количество закиси желѣза, не могутъ быть изслѣдуемы по этому способу.

Въ рудахъ, содержащихъ угольную кислоту, вычитаютъ изъ общей потери въ вѣсѣ послѣ прокаливанія найденное количество угольной кислоты.

Во всѣхъ случаяхъ, гдѣ происходитъ химическое измѣненіе остающагося вещества или гдѣ таковое можно жи-

дать, слѣдуетъ сдѣлать прямое опредѣленіе, также какъ въ случаѣ, если не всѣ составныя части руды будутъ опредѣлены отдѣльно, правда разность ихъ вѣса отъ 100% дала бы содержаніе воды и органическихъ веществъ, но такой результатъ не слѣдуетъ считать надежнымъ.

Для опредѣленія воды, руду нагрѣваютъ въ трубкѣ съ шариками изъ тугоплавкаго стекла или въ короткой (50 сант. длины) фарфоровой трубкѣ, черезъ которую пропускаютъ медленную струю сухаго воздуха. Воздухъ, смѣшанный съ водяными парами, поступаетъ затѣмъ во взвѣшенную хлоркальціевую трубку, которая соединена съ трубкой съ шариками. Послѣ того, какъ вся вода испарится, нѣкоторое время продолжаютъ пропускать черезъ аппаратъ струю сухаго воздуха, которая вытѣсняетъ оставшіеся водяные пары.

**Углеродъ** органическихъ веществъ лучше всего опредѣляютъ въ аппаратѣ для сожиганія (ср. стр. 25 и слѣд.) и взвѣшиваютъ его въ видѣ угольной кислоты. Если же руда, помимо этого, содержитъ еще угольную кислоту (какъ это, напр., бываетъ въ сыромъ углестомъ желѣзнякѣ), то въ аппаратѣ для сожиганія опредѣляютъ совокупно связанную углекислоту и полученную послѣ сожиганія, отсюда вычитаютъ то количество ея, которое уже имѣлось въ рудѣ въ готовомъ видѣ и которое опредѣлено было по вышеописанному способу.

Чтобы опредѣлить составъ органическихъ веществъ, слѣдуетъ сдѣлать полный элементарный анализъ; этотъ случай, однако, въ практикѣ желѣзнодорожныхъ лабораторій не встрѣчается.

---

## II. Флюсы и печные футеровочные материалы.

---

Между флюсами главную роль играют известняки и плавленый шпатель; между печными футеровочными материалами—глина, песокъ (кварцъ), доломитъ и магнезитъ.

Въ этихъ материалахъ первостепенную важность имѣетъ ихъ огнеупорность, обуславливаемая химическимъ составомъ. Известнякъ, доломитъ и магнезитъ тѣмъ огнеупорнѣе, чѣмъ меньше въ нихъ кремнезема, песку и кварца, и чѣмъ меньше они содержатъ щелочей и щелочныхъ земель. Въ глинахъ трудно судить объ огнеупорности по ихъ химическому составу, а поэтому ихъ пробуютъ обыкновенно только механически.

### А. Анализъ известняковъ, доломитовъ и магнезитовъ.

Всѣ эти материалы слѣдуетъ испытывать на содержаніе въ нихъ углекислаго кальція, углекислаго магнія, кремнезема, глинозема и окиси желѣза, а также необходимо установить содержаніе фосфора и сѣры.

### Первый способъ.

Сначала берутъ довольно большую среднюю пробу, изъ которой уже отдѣляютъ то количество, которое требуется для анализа (около 1 гр., если фосфорной кислоты не опредѣляютъ, въ противномъ случаѣ около 10 гр.).

Испытуемое вещество, измельченное въ порошокъ, высушиваютъ при 100° и нагреваютъ съ очень разбавленной

азотной кислотой. При этомъ переходятъ въ растворъ углекислыя соединенія и фосфорнокислый кальцій; глина же остается; послѣднюю отфильтровываютъ и по прокаливаніи взвѣшиваютъ отдѣльно.

Если фосфорная кислота отсутствуетъ, то съ растворомъ закиси желѣза, сначала сильно нагрѣтымъ, а потомъ охлажденнымъ и предназначеннымъ для окисленія, поступаютъ слѣдующимъ образомъ: охлажденный растворъ нейтрализуютъ амміакомъ, прибавляютъ небольшими количествами уксуснокислый аммоній и кипятятъ; образовавшійся осадокъ окиси желѣза быстро отфильтровываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Послѣ этого известъ осаждаютъ щавелевокислымъ аммошемъ (для болѣе быстрого осажденія слабо нагрѣваютъ) и фильтруютъ осадокъ; промываютъ его, сушатъ, прокаливаютъ и для полного превращенія въ углекислый кальцій немного смачиваютъ углекислымъ аммошемъ, затѣмъ опять слабо прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ углекислаго кальція. Углекислый магній вычисляютъ по разности или же опредѣляютъ, прибавивъ къ оставшемуся раствору нашатыря, а затѣмъ амміаку и осадивъ магnezію фосфорнокислымъ натріемъ въ видѣ фосфорнокислаго магнія-аммонія. Послѣ продолжительнаго стоянія, осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ водою, содержащей амміакъ (3 ч. воды и 1 ч. амміаку), высушиваютъ и прокаливъ, отъ чего осадокъ превращается зъ пирофосфорнокислый магній, взвѣшиваютъ.

Если же имѣется фосфорная кислота, то берутъ часть жидкости, отфильтрованной отъ нерастворимаго остатка, которая соотвѣтствовала бы приблизительно 1 гр. вещества, выпариваютъ на водяной банѣ до объема въ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ и фосфорную кислоту осаждаютъ молибденовоамміачной жидкостью по способу, описанному на стр. 194.

Въ этомъ случаѣ известъ опредѣляютъ изъ отдѣльнаго количества перваго филтраты, которое также должно соотвѣтствовать приблизительно 1 грамму вещества. Жидкость выпариваютъ, остатокъ растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ немного уксуснокислаго аммонія и нѣсколько кубическихъ сантиметровъ свободной уксусной кислоты и осаждаютъ известъ щавелевой кислотой на холоду. Изъ филтраты опредѣляютъ магній по вышеописанному способу.

Для анализа глины (а также песку), которая осталась послѣ обработки порошка известкового камня слабой азотной кислотой, ее разлагаютъ посредствомъ нагрѣванія съ концентрированной сѣрной кислотой, бѣольшую часть кислоты выпариваютъ и остатокъ растворяютъ въ нагрѣтой концентрированной соляной кислотѣ. При этомъ остается кремнеземъ, который отфильтровываютъ, промываютъ, сушатъ и взвѣшиваютъ. Разность можетъ быть обыкновенно принята за глиноземъ; однако-жъ, растворъ содержитъ часто кромѣ глинозема еще желѣзо, марганецъ и щелочи, которые, какъ это было указано при анализѣ желѣзныхъ рудъ, опредѣляются каждая составная часть въ отдѣльности.

Относительно содержанія сѣры, для практики вполне достаточно знать только общее количество ея. Поэтому совершенно безразлично, въ какой формѣ она содержится въ известнякѣ, т. е. въ видѣ ли сѣрнистаго металла, или въ видѣ сѣрнокислаго соединенія. Для опредѣленія сѣры особое количество известняка (около 10 гр.) обрабатываютъ концентрированной азотной кислотой, которою обливаютъ небольшими порціями мелко измельченный матеріалъ.

Послѣ этого жидкость выпариваютъ, къ остатку приливаютъ 50 куб. сант. хлористоводородной кислоты, опять выпариваютъ для удаленія азотной кислоты, и остатокъ при нагрѣваніи обрабатываютъ водой и небольшимъ количествомъ соляной кислоты. Затѣмъ растворъ фильтруютъ и изъ кипящаго фильтрата осаждаютъ сѣрную кислоту хлористымъ баріемъ.

Для опредѣленія большого содержанія желѣза, рекомендуется взять особую порцію испытуемаго вещества (около 2 гр.) и прокалить въ муфельной печи, чтобы разложить всѣ органическія вещества, затѣмъ по охлажденіи испытуемый порошокъ нагрѣтъ съ хлористоводородной кислотой, свободную кислоту выпарить и хлорное желѣзо, находящееся въ растворѣ, титровать по способу съ іодистымъ калиемъ (стр. 285).

### **Второй способъ.**

Взвѣшиваютъ 1 гр. порошка, высушеннаго при 100°, растворяютъ въ 5 куб. сант. соляной кислоты, разбавленной 25 куб. сант. воды, и прибавляютъ немного бромной воды,

жидкость нагревают на песчаной бане и выпаривают до суха, остаток растворяют опять в 10 куб. сант. соляной кислоты, разбавленной 50 куб. сант. воды и фильтруют.

Новый остаток (а) промывают, прокаливают и взвешивают.

Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют небольшой избыток аммиака, кипятят и фильтруют. После промывания осадок на фильтре растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, раствор разбавляют водой, кипятят и осаждают опять аммиаком. Раствор фильтруют в сосуд, где находится первый фильтрат, осадок промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и взвешивают глинозем вместе с окисью железа.

Соединенные фильтраты нагревают до кипения, прибавляют раствора щавелевокислого аммония в таком количестве (около 25 куб. сант.), чтобы весь кальций и магний превратить в щавелевокислые соединения, затем дают щавелевокислому кальцию осесть, жидкость фильтруют: остаток промывают горячей водой, высушивают, прокаливают сначала слабо, а затем при самой высокой температуре, достигаемой на паяльном столе, дают тиглю охладиться в эксикаторе, наскоро взвешивают, прокаливают еще раз и опять взвешивают. Если оба веса сходятся, то имеется чистая окись кальция ( $\text{CaO}$ ), в противном случае повторяют эту операцию до получения одинакового веса. Пятиминутного прокаливания на паяльном столе вполне достаточно, чтобы превратить вполне  $\frac{1}{2}$  гр. углекислого кальция в окись кальция.

Вес извести, умноженный на 1,7857, дает вес углекислого кальция.

К фильтрату от щавелевокислого кальция прибавляют около 30 куб. сант. насыщенного раствора фосфорнокислого натрия-аммония, раствор подкисляют хлористоводородной кислотой и выпаривают до 300 куб. сант. Выделяющийся осадок растворяют опять в небольшом количестве хлористоводородной кислоты. Раствор охлаждают и прибавляют, при размешивании, по каплям аммиак, до начала щелочной реакции, затем прибавляют еще аммиака количеством в  $\frac{1}{4}$  объема нейтрализованного раствора. Затем дают выделиться осадку, часа через 4 жидкость филь-

трують, промывають осадокъ смѣсью 1 части амміака и 2 частей воды, содержащей 100 гр. азотнокислаго аммонія въ 1 литрѣ, высушиваютъ, тщательно прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ пирофосфорномагніевой соли ( $Mg_2 P_2 O_7$ ), вѣсъ которой, умноженный на 0,36036, даетъ вѣсъ магнезій, а умноженный на 0,757 даетъ вѣсъ углекислаго магнія.

Нерастворимый остатокъ *a* (стр. 333) сплавляютъ въ платиновомъ тиглѣ съ углекислымъ натріемъ, сплавъ растворяютъ въ горячей водѣ и промывають. Приставивъ къ стѣнкамъ остатокъ растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ и этотъ растворъ прибавляютъ къ первому, затѣмъ подкисляютъ жидкость хлористоводородной кислотой и выпариваютъ ее до суха. Остатокъ смачиваютъ хлористоводородной кислотой и водой, выпариваютъ растворъ опять до суха, прибавляютъ 5 куб. сант. соляной кислоты и 15 куб. сант. воды и оставляютъ растворъ стоять въ тепломъ мѣстѣ, затѣмъ разбавляютъ его 25 куб. сант. воды и фильтруютъ. Остатокъ промывають горячей водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ; послѣ того его обрабатываютъ фтористоводородной кислотой и одной или двумя каплями сѣрной кислоты, выпариваютъ жидкость до суха, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Разность вѣсовъ даетъ количество кремнезема.

Въ случаѣ надобности, въ остаткѣ опредѣляютъ еще титановую кислоту, сѣрнокислый баріи и глиноземъ.

Остальные вещества опредѣляютъ какъ при желѣзныхъ рудахъ.

**Фосфорную кислоту** опредѣляютъ изъ отдѣльной пробы по способу съ молибденовой кислотой (стр. 194 и 310).

Для опредѣленія сѣры поступаютъ или такъ, какъ было указано при рудахъ, или же сплавляютъ 1 гр. вещества съ углекислымъ натромъ и азотнокислымъ калиемъ, а затѣмъ поступаютъ такъ же какъ было указано при опредѣленіи общаго количества сѣры (ср. стр. 308).

### **Анализъ плавиковога шпата.**

Для сужденія (изслѣдованія) о годности плавиковога шпата, отсутствіе въ которомъ сѣрнистыхъ металловъ легко узнается простымъ глазомъ, достаточно опредѣлить содержаніе въ немъ извести.



Для этой цѣли весьма мелко измельченную пробу (около 0,5 гр.) нагреваютъ въ платиновомъ тиглѣ съ концентрированной сѣрной кислотой и выпариваютъ почти до суха. Полученный такимъ образомъ сѣрнокислый кальцій растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ и къ раствору прибавляютъ большой избытокъ амміака, а затѣмъ щавелевокислаго аммонія; осажденный щавелевокислый кальцій переводятъ или въ углекислый кальцій, или въ окись кальція (ср. стр. 316 и 318).

## **В. Анализъ песчаныхъ матеріаловъ (Ганистеръ <sup>1)</sup> кварцъ и песчаникъ).**

Взвѣшиваютъ 2 гр. мелко измельченнаго вещества, смачиваютъ ихъ въ платиновомъ тиглѣ холодной водою, прибавляютъ отъ шести до восьми капель сѣрной кислоты и растворяютъ затѣмъ въ притекающей постепенно по каплямъ плавиковою кислотѣ; растворъ выпариваютъ до суха, нагреваютъ остатокъ до краснаго каленія, пока вся сѣрная кислота не будетъ удалена, даютъ тиглю охладиться, прибавляютъ къ остатку немного углекислаго калия-натрія и сплавляютъ; сплавъ растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ избытокъ хлористоводородной кислоты и опредѣляютъ окись желѣза, глиноземъ, окись кальція и окись магнія, какъ при желѣзныхъ рудахъ (ср. стр. 271, 315 и слѣд.).

Воду и органическія вещества опредѣляютъ обыкновенно по потерѣ въ вѣсѣ при прокаливаніи, или же подобно тому какъ при желѣзныхъ рудахъ (ср. стр. 328).

Если найденный вѣсѣ всѣхъ веществъ вычесть изъ вѣса взятой пробы, то получимъ количество кремнезема.

Для менѣе точныхъ пробъ достаточно 5 гр. мелко измельченнаго и при 100°С. высушеннаго вещества кипятить продолжительное время съ царскою водкой. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, остатокъ хорошо промываютъ, высушиваютъ, прокалываютъ, взвѣшиваютъ и остатокъ этотъ разсматриваютъ какъ кремнеземъ.

<sup>1)</sup> Ганистеръ—огнеупорный матеріалъ для выстилки или футеровки бессемеровскихъ ретортъ и т. п.

## С. Анализъ огнеупорныхъ глинъ.

### а) Испытаніе огнеупорности.

Испытаніе огнеупорности глинъ основано или на сравненіи непзвѣстныхъ глинъ съ извѣстными, для которыхъ Bischof, напр., установилъ 13 сортовъ, или же на смѣшиваніи различныхъ глинъ между собою, напр. весьма огнеупорной съ легкоплавкой въ различныхъ пропорціяхъ <sup>1)</sup>, или, наконецъ, на смѣшиваніи огнеупорной глины съ другими веществами, напр., по Seger'у—каолина, кварца, полеваго шпата и мрамора. Изъ такихъ смѣсей приготавливаютъ пирамиды или конусы.

Последній способъ оказался довольно хорошимъ.

Смѣси даютъ слѣдующее содержаніе щелочей, извести, глинозема и кремнезема:

№	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	№	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	1	—	1	12	19	0,3	0,7	3,5	35
2	0,5	0,5	0,5	6	20	0,3	0,7	3,9	39
3	0,33	0,66	0,33	4	21	0,3	0,7	4,4	44
4	0,25	0,75	0,25	3	22	0,3	0,7	4,9	49
5	1	—	1	18	23	0,3	0,7	5,4	54
6	0,5	0,5	0,5	9	24	0,3	0,7	6,0	60
7	0,33	0,66	0,33	6	25	0,3	0,7	6,6	66
8	0,25	0,75	0,25	4,5	26	0,3	0,7	7,2	72
9	1	—	0,2	2	27	0,3	0,7	20	200
11 <sup>2)</sup>	0,3	0,7	1,2	12	28	—	—	1	10
12	0,3	0,7	1,4	14	29	—	—	1	8
13	0,3	0,7	1,6	16	30	—	—	1	6
14	0,3	0,7	1,8	18	31	—	—	1	5
15	0,3	0,7	2,1	21	32	—	—	1	4
16	0,3	0,7	2,4	24	33	—	—	1	3
17	0,3	0,7	2,7	27	34	—	—	1	2,5
18	0,3	0,7	3,1	31	35	—	—	1	2

<sup>1)</sup> Напр., глина изъ Saarau и глина изъ Niederpleis.

<sup>2)</sup> № 10 недостаетъ въ первоначальныхъ сообщеніяхъ. Конусы съ болѣе низкой точкой плавленія не имѣютъ никакого значенія для опредѣленія постоянства огнеупорныхъ глинъ, такъ какъ для металлургическихъ цѣлей они слишкомъ легкоплавки, но они могутъ быть употреблены для сравненія съ точками плавленія другихъ матеріаловъ. Конусы Seger'a можно купить въ Берлинской королевской фарфоровой мануфактурѣ.

Смѣси вышеуказанныхъ составовъ приготовляются изъ полевого шпата, кварца, мрамора и каолина изъ Zettlitz'a и въ соответствующихъ пропорціяхъ.

Смѣсь № 35 соответствуетъ плавкости каолина изъ Zettlitz'a, который не удается совершенно расплавить никакимъ достигаемымъ на практикѣ жаромъ.

Нижеуказанныя температуры плавкости конусовъ, выраженные въ градусахъ Цельсія, слѣдуютъ за температурами плавленія металловъ. Именно:

Точка плавленія чистаго серебра . . . . .	960°
„ „ серебра съ 20°/о золота . . . . .	983°
„ „ „ „ 40°/о „ . . . . .	1006°
„ „ „ „ 60°/о „ . . . . .	1029°
„ „ „ „ 80°/о „ . . . . .	1052°
„ „ чистаго золота . . . . .	1075°
„ „ золота съ 5°/о платины . . . . .	1110°
„ „ „ „ 10°/о „ . . . . .	1145°

Точка плавленія конуса:

№ 11 = 1150° С.	№ 18 = 1352° С.	№ 25 = 1555° С.
„ 12 = 1179° „	„ 19 = 1381° „	„ 26 = 1584° „
„ 13 = 1208° „	„ 20 = 1410° „	„ 27 = 1613° „
„ 14 = 1237° „	„ 21 = 1439° „	„ 28 = 1642° „
„ 15 = 1266° „	„ 22 = 1486° „	„ 29 = 1671° „
„ 16 = 1295° „	„ 23 = 1497° „	„ 30 = 1700° „
„ 17 = 1323° „	„ 24 = 1523° „	„ 31 = 1729° „

и т. д., увеличиваясь на 29°.

Для опредѣленія температуры два одинаковыхъ конуса ставятъ на самое жаркое и самое холодное мѣсто измѣряемаго пространства; при сравненіи же точекъ плавленія, конусъ, приготовленный изъ массы, плавкость которой требуется испытать, ставятъ между двумя нормальными конусами разныхъ, слѣдующихъ одинъ за другимъ, номеровъ.

Пробные конусы устанавливають такъ, чтобы ихъ можно было наблюдать черезъ горизонтальную трубку, проходящую черезъ печное отверстіе или черезъ дверцы.

При плавленіи, конусы наклоняются всегда въ одну сторону. Конусы имѣютъ на одной сторонѣ свой номеръ (вдав-

ленный) и сформованы такъ, что при опрокидываніи ихъ, сторона съ номеромъ находится всегда наверху. Конусы ставятся на шамотовую плиту:

Масса, изъ которыхъ конусы эти составлены, сцементирована древеснымъ клеемъ (гумми). Поэтому при насаживаніи конусовъ на шамотовую плиту, ихъ немного смачиваютъ, отчего они приклеиваются къ ней, что предохраняетъ ихъ отъ паденія, какъ при насадкѣ въ печь, такъ и при выниманіи оттуда.

За общій признакъ плавленія принимаютъ тотъ моментъ, когда наклоняющееся острие конуса коснется шамотовой плиты, на которой они находятся.

### б) Анализъ глинь.

Для цѣлей практики достаточно опредѣлить въ глинахъ содержаніе кремнезема, глинозема, окиси желѣза (а также титановой кислоты, если она имѣется), извести, окиси магнія и щелочей; для послѣднихъ, однако, слѣдуетъ взять отдѣльную пробу.

### Кремнеземъ.

2 гр. мелко истертой глины (если нужно, ее отмучиваютъ отъ механическихъ примѣсей) смѣшиваютъ съ шестернымъ количествомъ углекислаго калия-натрія, всыпаютъ въ платиновый тигель, покрываютъ слоемъ той же углекислой соли и нагреваютъ постепенно до плавленія, при чемъ слѣдуетъ наблюдать, чтобы масса не разбрызгивалась. Охлажденный сплавъ нагреваютъ продолжительное время въ фарфоровой чашкѣ съ водой, затѣмъ, прикрывъ чашку стекломъ, прибавляютъ избытокъ хлористоводородной кислоты и опять нагреваютъ.

Послѣ полного удаленія угольной кислоты снимаютъ стекло, выпариваютъ на водяной банѣ, а остатокъ высушиваютъ на песчаной банѣ, чтобы сдѣлать кремнеземъ нерастворимымъ. По охлажденіи смачиваютъ остатокъ хлористоводородной кислотой (концентрированной), нагреваютъ слабо на водяной банѣ, разбавляютъ водой, опять нагреваютъ и фильтруютъ (фильтратъ *a*).

Кремнеземъ промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ.

Если имѣется титановая кислота, то отдѣленный кремнеземъ нагреваютъ въ платиновомъ тиглѣ съ плавиковою кислотой и небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты. Оставшійся остатокъ сплавляютъ съ сѣрнокислымъ калиемъ, растворяютъ въ водѣ и фильтруютъ. Фильтратъ (*b*) приливаютъ къ первому фильтрату (*a*).

### Глиноземъ и окись желѣза.

Фильтратъ (*a*) отъ кремнезема, по прибавленіи къ нему нѣсколькихъ капель азотной кислоты, выпариваютъ до удаленія большей части свободной кислоты, затѣмъ разбавляютъ водою, прибавляютъ избытокъ углекислаго барія и при частомъ размѣшиваніи даютъ стоять 24 часа. Послѣ этого фильтруютъ (фильтратъ *c*), осадокъ промываютъ, растворяютъ его въ соляной кислотѣ, осаждаютъ баріи сѣрной кислотой и раздѣляютъ фильтратъ вмѣстѣ съ промывными водами на двѣ равныя части (по объему).

Къ одной половинѣ, нагревъ ее до кипѣнія, прибавляютъ амміаку, фильтруютъ, осадокъ промываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ окись желѣза и глиноземъ.

Ко второй половинѣ прибавляютъ виннокислаго калия, амміаку и сѣрнистаго аммонія; при этомъ желѣзо осѣдаетъ и его взвѣшиваютъ въ видѣ односѣрнистаго желѣза или въ видѣ окиси желѣза, или же осадокъ опять растворяютъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ и по раскисленіи раствора цинкомъ, титруютъ растворомъ марганцовокалиевой солью. Разница въ вѣсѣ показываетъ содержаніе глинозема.

Если имѣется титановая кислота, то къ фильтрату *a* прибавляютъ небольшой избытокъ амміака и нагреваютъ до удаленія этого избытка. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, осадокъ промываютъ и сплавляютъ его съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ; сплавъ растворяютъ въ холодной водѣ, прибавляютъ сюда фильтратъ *b*, нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ и разбавляютъ настолько, чтобы въ 50 куб. сант. жидкости находилось не болѣе 0,1 гр. окисей. Къ холодной жидкости прибавляютъ небольшой избытокъ сѣрноватисто-кислаго натра, послѣ чего растворъ нагреваютъ до кипѣнія

и фильтруютъ; осадокъ промываютъ кипящей водой, высушиваютъ и прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ. Онъ состоитъ изъ глинозема и титановой кислоты. Его сплавляютъ съ кислымъ сѣрнокислымъ калиемъ, сплавъ растворяютъ въ холодной водѣ, разбавляютъ сильно водой, кипятятъ долго при постоянномъ разбавленіи, осадокъ (титановая кислота) отфильтровываютъ и прокаливаютъ, прибавивъ немного углекислаго аммонія. Фильтратъ обрабатываютъ, какъ было описано раньше.

### Известь и магнезія.

Къ фильтрату (e), свободному отъ окиси желѣза и глинозема, а также отъ титановой кислоты прибавляютъ сѣрной кислоты, отфильтровываютъ сѣрнокислый баріи, къ фильтрату прибавляютъ амміака и щавелевокислаго аммонія; отфильтровавъ осадокъ (фильтратъ d), его высушиваютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ окиси кальція (см. стр. 318).

Изъ фильтрата d, по прибавленіи къ нему хлористаго аммонія и фосфорнокислаго натрія, а также насытивъ его амміакомъ и давъ постоять, осаждаютъ магнезіальную соль, которую отфильтровываютъ, промываютъ амміачной водой и послѣ сильнаго прокаливанія взвѣшиваютъ въ видѣ пирофосфорнокислаго магнезія (см. стр. 316).

### Щелочи.

Берутъ отдѣльную пробу изъ 2 гр. весьма мелко истертаго вещества, обрабатываютъ ее, прибавивъ немного сѣрной кислоты, крѣпкой фтористоводородной кислотой, растворъ выпариваютъ до суха, остатокъ нагреваютъ до начала появленія паровъ сѣрной кислоты и растворяютъ сѣрнокислыя соединенія въ соляной кислотѣ и водѣ. Растворъ обрабатываютъ дальше, какъ было описано при опредѣленіи щелочей въ желѣзныхъ рудахъ (см. стр. 325 и слѣд.).

---

## Шлаки.

Шлаки, получаемые въ желѣзномъ производствѣ то всѣмъ свободны отъ желѣза, то содержатъ его въ небольшомъ количествѣ, или, напротивъ, богаты содержащемъ желѣза; они часто заключаютъ въ себѣ металлическія зерна, куски угля, глину и другія постороннія примѣси; они то растворимы въ кислотахъ, то не растворимы.

Иногда важно только знать содержаніе въ нихъ желѣза, въ другихъ случаяхъ имѣетъ значеніе содержащіе фосфорной кислоты; въ однихъ случаяхъ достаточно знать количество кремнезема, заключающагося въ шлакахъ, а въ другихъ случаяхъ необходимо опредѣлить всѣ составныя части, чтобъ можно было судить о степени насыщенія кремніемъ.

Въ доменныхъ шлакахъ слѣдуетъ всегда дѣлать опредѣленія кремнезема, глинозема, извести, окиси магнезіи и щелочей, почти всегда—марганца и желѣза, а также сѣры, рѣдко — титановой кислоты, фосфорной кислоты, барита, цинка и свинца.

Въ пудлинговыхъ шлакахъ слѣдуетъ всегда опредѣлять содержаніе кремнезема и желѣза (въ формѣ окиси и закиси), часто—фосфорной кислоты, извести и магнезіи, а также сѣры, рѣдко—глинозема, хрома, титана, ванадія и др.

Въ общемъ для шлаковъ, растворимыхъ въ кислотахъ, примѣнимы тѣ же правила, какія установлены для изслѣдовавшаго руды; для шлаковъ, нерастворимыхъ въ кислотахъ, пригодны тѣ правила, которыя установлены для анализа глинъ.

Весьма рекомендуется разложеніе мелкоизмельченнаго шлака сѣрной и фтористоводородной кислотой, совер-

шенно безразлично растворяется ли шлакъ въ хлористоводородной кислотѣ, или нѣтъ.

Прежде чѣмъ приступить къ анализу, слѣдуетъ шлакъ освободить отъ всѣхъ постороннихъ (механическихъ) примѣсей.

Желѣзные корольки извлекаютъ изъ не обладающихъ магнитными свойствами шлаковъ послѣ ихъ измельченія посредствомъ магнита; изъ магнитныхъ же шлаковъ отдѣляютъ ихъ промывкой.

Куски угля, части печной футеровки и пр. отдѣляются также посредствомъ промывки. Куски извести, примѣшанные къ сплавленнымъ силикатамъ, могутъ быть легко удалены осторожнымъ гашеніемъ и слѣдующей за этимъ промывкой.

## 1. Растворимые шлаки.

Къ 1 гр. мелкоизмельченнаго шлака, помѣщаемому въ платиновую чашку, прибавляютъ 5 куб. сант. воды и хорошо размѣшиваютъ, пока весь порошокъ не будетъ смоченъ насквозь, тогда прибавляютъ при постоянномъ помѣшиваніи 30 куб. сант. хлористоводородной кислоты и нагрѣваютъ жидкость до полученія чистаго раствора, который при дальнѣйшемъ нагрѣваніи превращается въ студенистую массу. Тогда выпариваютъ растворъ до суха, прибавляютъ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ разбавленной хлористоводородной кислоты и немного бромной воды, выпариваютъ опять до суха и обращаютъ кремнеземъ въ нерастворимое состояніе, затѣмъ прибавляютъ 15 куб. сант. хлористоводородной кислоты и 45 куб. сант. воды, оставляютъ жидкость  $\frac{1}{4}$  часа стоять въ тепломъ мѣстѣ, разбавляютъ 50 куб. сант. воды и фильтруютъ черезъ фильтръ, не содержаний зола (фильтратъ *a*), остатокъ промываютъ горячей водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ; осадокъ обрабатываютъ фтористоводородной кислотой и двумя-тремя каплями концентрированной сѣрной кислоты до полного растворенія, растворъ выпариваютъ до суха, прокаливаютъ, взвѣшиваютъ и по разности обоихъ вѣсовъ находятъ искомый кремнеземъ. Если при этомъ получается остатокъ (*f*), то онъ представляетъ собою глиноземъ и окись желѣза.

Фильтратъ (*a*) разбавляютъ до 500 куб. сант., растворъ кипятятъ, прибавляютъ небольшой избытокъ амміака, опять



кипятятъ нѣсколько минутъ, фильтруютъ и осадокъ промываютъ кипящей водой—получается фильтратъ *b*. Осадокъ на фильтрѣ обрабатываютъ 30 куб. сант. разбавленной хлористоводородной кислоты (1:2), затѣмъ промываютъ высушиваютъ и сохраняютъ фильтръ съ остаткомъ (*d*). Растворъ нагреваютъ до кипѣнія, осаждаютъ еще разъ амміакомъ и фильтруютъ (фильтратъ *g*), осадокъ промываютъ, высушиваютъ и прокалываютъ вмѣстѣ съ остаткомъ *d*. Полученный вѣсъ представляетъ сумму вѣсовъ глинозема, окиси желѣза, фосфорной кислоты и титановой кислоты. Къ нему прибавляютъ остатокъ *t* и отдѣльныя составныя части отдѣляютъ, какъ при рудахъ.

Фильтраты *b* и *g* выпариваютъ до объема 300 куб. сант. прибавляютъ нѣсколько капель амміака, а затѣмъ сѣрнистаго аммонія, чтобы осадить марганецъ, который опредѣляютъ такъ, какъ было указано при желѣзныхъ рудахъ (стр. 312<sup>1</sup>).

Въ фильтратѣ отъ марганца опредѣляютъ известь и окись магнія, какъ было описано на стр. 318.

## 2. Нерастворимые шлаки.

Шлаки, которые совсѣмъ не растворяются или же которые не вполнѣ растворяются въ хлористоводородной кислотѣ, сплавляютъ съ четвернымъ или шестернымъ количествомъ углекислаго калия-натрія и небольшимъ количествомъ азотнокислаго натрія, какъ это указано при изслѣдованіи глинозема—стр. 338, или же ихъ разлагаютъ фтористоводородной и сѣрной кислотой.

Послѣ отдѣленія и отфильтрованія кремнезема съ фильтратомъ поступаютъ, какъ съ получаемымъ отъ растворимыхъ шлаковъ.

## 3. Опредѣленіе сѣры.

Опредѣленіе сѣры производится отдѣльно. Для опредѣленія всего количества сѣры сплавляютъ 1 гр. мелко измельченнаго шлака съ углекислымъ натромъ и небольшимъ количествомъ азотнокислаго калия, а затѣмъ поступаютъ, какъ указано при рудахъ стр. 308.

<sup>1</sup>) Ср. также способъ Norris'a („Stahl und Eisen“ 1891, стр. 926).

Для опредѣленія сѣры въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ (особенно въ сѣрнистомъ кальціѣ), измельченный шлакъ (1 до 5 гр.) разлагаютъ хлористоводородной кислотой въ колбѣ, изъ которой воздухъ вытѣсненъ угольной кислотой и окисляютъ сѣру растворомъ брома (ср. стр. 176 и сл.).

#### 4. Опредѣленіе фосфора.

Въ шлакахъ, бѣдныхъ содержаніемъ фосфора, послѣдній опредѣляютъ также, какъ и въ рудахъ (стр. 190 и сл.); со шлаками, богатыми содержаніемъ фосфора, какъ, напр., Томасовскіе шлаки, поступаютъ слѣдующимъ образомъ:

1 гр. мелко измельченнаго шлака разлагаютъ 15 куб. сант. соляной кислоты и небольшимъ количествомъ азотной. Выпариваютъ жидкость до суха, остатокъ растворяютъ опять въ 10 куб. сант. хлористоводородной кислоты и 20 куб. сант. воды, разбавляютъ, фильтруютъ и взвѣшиваютъ кремнеземъ.

Фильтратъ разбавляютъ до объема 500 куб. сант., прибавляютъ раствора хлорнаго желѣза и небольшой избытокъ амміака, подкисляютъ жидкость хлористоводородной кислотой, прибавляютъ къ ней еще хлорнаго желѣза и снова небольшой избытокъ амміака и, наконецъ, уксусной кислоты до начала кислой реакціи, затѣмъ растворъ нагреваютъ до кипѣнія, фильтруютъ и промываютъ осадокъ небольшимъ количествомъ кипящей воды (получается фильтратъ *a*).

Остатокъ растворяютъ на фильтрѣ въ хлористоводородной кислотѣ; фильтръ хорошо промываютъ холодной водой, разбавляютъ фильтратъ до объема 400 куб. сант., прибавляютъ небольшой избытокъ амміака, затѣмъ уксусной кислоты, кипятятъ и фильтруютъ (фильтратъ *b*). Оба фильтрата *a* и *b* сливаютъ вмѣстѣ и выпариваютъ; изъ этого раствора можно опредѣлить марганецъ, известь и магnezію по способамъ, указаннымъ раньше.

Остатокъ растворяютъ на фильтрѣ въ хлористоводородной кислотѣ и промываютъ водой. Къ раствору прибавляютъ 10 гр. лимонной кислоты и избытокъ амміаку. Къ холодному раствору, объемъ котораго долженъ быть не болѣе 300 куб. сант., прибавляютъ 50 куб. сант. магнезіаль-

ной смѣси, затѣмъ, послѣ размѣшиванія,  $\frac{1}{3}$  объема жидкости — амміака; тогда растворъ охлаждають, фильтруютъ, осадокъ промываютъ амміачной водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ (ср. стр. 193) въ видѣ пирофосфорно-магшевой соли ( $Mg_2 P_2 O_7$ ).

Глиноземъ можетъ быть опредѣленъ изъ послѣдняго фильтра.

Если требуется опредѣлить только фосфорную кислоту, то 1 гр. весьма мелко измельченнаго шлака разлагають азотной кислотой, переводятъ кремнеземъ въ нерастворимое состояніе, растворяють остатокъ опять въ азотной кислотѣ и водѣ, фильтруютъ и, сконцентрировавъ жидкости до десятой части прежняго объема, осаждаютъ фосфорную кислоту избыткомъ раствора молибденовой кислоты (прибавивъ азотнокислаго аммонія—стр. 197).

Если имѣются достаточно объемистыя центрифуги, градуированныя трубки, которыхъ могутъ вмѣстить осажденную молибденовую соль, то можно для приблизительныхъ опредѣленій очень удобно употребить способъ съ помощью центрифуги (ср. стр. 200).

## 5. Опредѣленіе желѣза.

Опредѣленіе всего количества желѣза производится также, какъ и въ рудахъ, однако-жъ часто желательнo опредѣлить отдѣльно закись и окись желѣза. Хотя можно принять, что въ остаткѣ, нерастворимомъ въ кислотахъ, все желѣзо находится въ видѣ закиси, а посему можно было бы, не обращая вниманія на содержашіе желѣза въ остаткѣ, этотъ послѣдній растворить безъ доступа воздуха (помощью резинового клапана) или въ атмосферѣ угольной кислоты (стр. 267) и опредѣлить закись желѣза посредствомъ титрованія хромовокислымъ калиемъ (стр. 279) и вычтя полученное количество закиси желѣза изъ общаго количества желѣза, принять разность за окись желѣза, но точнѣе будетъ слѣдующій способъ:

Для опредѣленія всего количества закиси желѣза 1 гр. весьма мелко измельченнаго шлака растворяють въ платиновой чашкѣ съ 5 гр. фтористаго калия въ 50 куб. сант.

пятидесяти—процентной сѣрной кислоты при нагрѣваніи, затѣмъ чашку охлаждають въ холодной водѣ, содержимое ея разбавляютъ 200 куб. сант. воды и немедленно титруютъ марганцовокалиевой солью. Разница въ вѣсѣ относительно всего количества желѣза дастъ содержащіе окиси желѣза.

## 6. Вычисленіе степени насыщенія кремнезема основаніями.

Подъ степенью насыщенія кремнезема основаніями шлаковъ понимаютъ отношеніе кислорода кремнезема къ кислороду связанныхъ съ нимъ основаній.

Въ шлакахъ, которые не содержатъ сѣрнистыхъ металловъ и окиси желѣза, сравниваютъ для этой цѣли количество кислорода (полученное изъ анализа), которое требуется для образованія кремнезема съ суммой всего количества кислорода, принадлежащаго къ основаніямъ.

Для вычисленія употребляютъ спеціальныя таблицы <sup>1)</sup>.

Если же имѣются сѣрнистые металлы, то раньше всего слѣдуетъ по способамъ указаннымъ на стр. 308 и 309 опредѣлить, вся ли сѣра находится въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ и какая часть ея находится въ видѣ сѣрнокислаго соединенія (сѣрнокислый барій и пр.).

Первую часть сѣры представляютъ себѣ связанной съ кальціемъ или съ кальціемъ и марганцемъ въ видѣ простыхъ сѣрнистыхъ соединеній. Остальная часть кальція и марганца связана тогда съ кремнеземомъ въ видѣ извести и закиси марганца и только ихъ кислородъ причисляется къ кислороду основаній.

Всю окись желѣза, найденную въ растворимой части, можно себѣ представить связанной съ закисью желѣза въ магнитный желѣзнякъ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Кислородъ этой части также не причисляется къ кислороду основаній.

Глиноземъ можетъ иногда играть роль кислоты; отъ того и нѣтъ аналитическихъ, а имѣются только гипотетическія исходныя точки, которыя будутъ уяснены позже — въ техническомъ отдѣлѣ. Въ такихъ случаяхъ слѣдуетъ кислородъ глинозема или причислить къ основаніямъ, или же частью къ нимъ, а частью къ кремнезему.

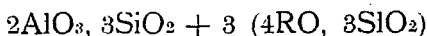
<sup>1)</sup> Ср. второй дополнительный томъ автора къ металлургіи желѣза. стр. 23.

Во всякомъ случаѣ въ присутствіи глинозема лучше представить его себѣ соединеннымъ съ отдѣльной частью кремнезема.

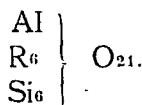
Если обозначить элементы одно и двухъ атомныхъ оснований щелочей, окиси желѣза и марганца, извести, магнезій—буквой R, ихъ окиси—RO, а элементъ глинозема, его окись—RO<sub>3</sub>, то изъ результатовъ анализа получимъ, напр., составъ шлака:

	Процентное количество.	Кислородъ.
Кремнезема . . . . .	47,08	24,92
Глинозема . . . . .	12,91	6,01
Извести . . . . .	27,92	} 11,24
Магнезій . . . . .	4,77	
Заиси желѣза . . . . .	1,00	
Заиси марганца . . . . .	2,20	
Окиси каля . . . . .	0,87	
Сѣрнистаго кальція . . . . .	1,23	

по вычетѣ сѣрнистаго кальція; 11,24 кислорода оснований типа RO соединены съ 11,24 кислорода кремнезема и 24,92—11,24 = 13,68 кислорода съ 6,01 кислорода оснований типа RO<sub>3</sub>, т. е. формула образованія шлаковъ будетъ приблизительно слѣдующая:



или



#### **IV. Твердые горючіе матеріалы.**

---

При изслѣдованіи горючихъ матеріаловъ въ желѣзно-заводской лабораторіи не прибѣгаютъ къ элементарному анализу, такъ какъ онъ рѣдко представляетъ какой-нибудь интересъ для желѣзнодорожника.

Часто опредѣляются только:

1. Летучія составныя части, получаемыя при нагрѣваніи безъ доступа воздуха, а именно:
  - а) содержаніе въ нихъ горючихъ газовъ и
  - б) содержаніе водяныхъ паровъ.
2. Получаемое количество кокса.
3. Количество золы и ея составъ.
4. Количество сѣры и фосфора.
5. Количество сгущаемаго изъ газовъ амміака или уксуса, смолы и бензола.
6. Теплопроизводительная способность горючаго матеріала.

#### **1. Летучія составныя части, получаемыя при нагрѣваніи безъ доступа воздуха.**

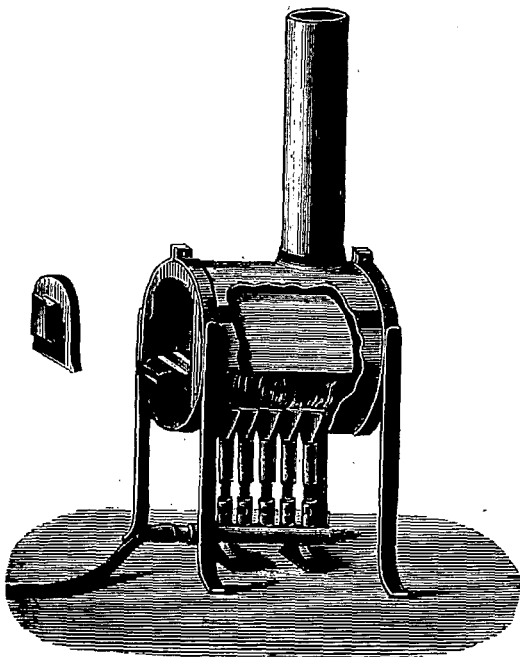
Количество летучихъ составныхъ частей горючихъ матеріаловъ, получаемое при нагрѣваніи послѣднихъ безъ доступа воздуха, бываетъ весьма различно, въ зависимости отъ скорости, съ которой онѣ выдѣляются. При медленномъ нагрѣваніи удаляется сначала вода, при быстромъ нагрѣваніи она разлагаетъ часть угля и получаютъ углеродистые продукты разложенія.

А посему, для получения изъ разныхъ горючихъ матеріаловъ результатовъ для сравненія, слѣдуетъ всегда работать одинаково.

Проба берется въ видѣ крупнаго порошка. Отсюда отвѣшиваютъ 2 гр. и помѣщаютъ въ платиновый тигель, затѣмъ прикрываютъ его и постепенно нагрѣваютъ въ теченіе трехъ съ половиною минутъ, потомъ столько же времени нагрѣваютъ до высшей степени бѣлаго каленія, достигаемаго вообще на паяльномъ столѣ. Потеря въ вѣсѣ между свѣжей и прокаленной, потомъ охлажденной пробой дастъ вѣсовое количество летучихъ составныхъ частей.

Если въ распоряженіи имѣется муфельная печь, то вышеприведенное опредѣленіе можетъ быть выполнено въ ней съ 5 гр. вещества, помѣщаемого въ неплотно прикрытомъ глиняномъ тиглѣ.

Фиг. 79.



Муфельная печь.

Муфельная печь, нагрѣваемая газомъ, изображена на фиг. 79 <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> K e r l. Probirkunst, стр. 574.

Муфель имѣеть 150 милл. длины, 100 милл. ширины, 65 милл. вышины и снабженъ трубой въ 500 милл. высоты.

Другую пробу такого же вѣса и того же угля нагрѣваютъ въ теченіе часа въ воздушной банѣ отъ 105 до 110° С, послѣ чего охлаждають и взвѣшиваютъ. Потеря въ вѣсѣ даетъ количество гигроскопической воды. Разность вѣсовъ найденнаго количества летучихъ веществъ и воды дастъ количество смолистыхъ веществъ (Bitumen).

Опредѣленіе будетъ болѣе точно, если уголь высушить при 100—105° С и, по охлажденіи въ эксикаторѣ, взвѣсить.

Для этой цѣли употребляютъ два хорошо притертыхъ часовыхъ стекла, которыя прижимаются другъ къ другу пружинящимъ зажимомъ. При сушкѣ снимають зажимъ, кладутъ верхнее стекло подъ нижнее, а по окончаніи высушивания, закрываютъ опять, даютъ всему вмѣстѣ охладиться и взвѣшиваютъ.

## 2. Выходъ древеенаго угля и кокса.

Остатокъ по удаленіи летучихъ составныхъ частей (воды и смолистыхъ веществъ) состоитъ въ сущности изъ углерода вмѣстѣ съ составными частями золы, т. е. представляетъ „выходъ“ (получаемое количество) угля или кокса. Однако-жъ, количество добываемаго на практикѣ древеенаго угля или кокса обыкновенно меньше, такъ какъ часть углерода, вслѣдствіе постепеннаго нагрѣванія въ присутствіи большаго или меньшаго количества воздуха, сгораетъ.

Несмотря на это, требуется быстрое нагрѣваніе пробы, чтобы точно узнать конецъ обугливанія.

Берутъ 2 гр. дерева въ видѣ опилокъ, столько же торфу въ видѣ волоконъ или же 1 гр. бураго угля или каменнаго угля въ видѣ порошка и помѣщаютъ во взвѣшенный платиновый тигель, высота котораго должна быть не меньше 3-хъ сантиметровъ, тигель закрываютъ плотно крышкой и нагрѣваютъ надъ горѣлкой Бунзена (высота пламени которой не меньше 18 сант.) до тѣхъ поръ, пока между крышкой и тиглемъ болѣе не замѣтно будетъ выдѣленія горящихъ газовъ, затѣмъ даютъ тиглю охладиться и быстро взвѣшиваютъ. Дно тигля должно отстоять изъ выходнаго отверстія горѣлки не болѣе, чѣмъ на 3 сант. <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Muck, Steinkohlenchemie, стр. 9.



При коксованіи каменнаго угля нагрѣваніе прекращаютъ въ тотъ моментъ, когда пламя въ щели между крышкой и тиглемъ погаснетъ.

Качество углеродистаго остатка (цвѣтъ и спеканіе) служитъ указателемъ качества горючаго матеріала.

Смотря по тому, получается ли остатокъ этотъ въ видѣ порошка или слабо связаннымъ, или гладкимъ и сплавившимся, или же чернымъ, сѣрымъ, металлически блестящимъ или имѣетъ налетъ цвѣта павлиньихъ перьевъ, можно узнать разные сорта кокса.

Для кокса, помимо этого, имѣетъ значеніе степень вспучиванія остатка. Не спекающіеся или тощіе каменные угли показываютъ самое малое, а спекающіеся или жирные угли — самое сильное вспучиваніе остатка<sup>1)</sup>

### Подраздѣленіе каменныхъ углей.

По содержацію смолнстыхъ веществъ и по качеству остатка (одновременно) каменные угли—самый важный горючій матеріалъ для желѣзозаводчика—подраздѣляютъ слѣдующимъ образомъ.

Бѣдный газами тощій уголь (Антрацитъ) съ 5 до 10<sup>0</sup>/о смолнстыхъ веществъ; черный рыхлый остатокъ въ остроконечныхъ кускахъ.

Спекающійся уголь съ 10 до 15<sup>0</sup>/о смолнстыхъ веществъ; черный, на краю плотно спекшійся остатокъ.

„ „ Спекающійся уголь (коксый уголь) съ 15 до 33<sup>0</sup>/о смолистыхъ веществъ; сѣрый, почковидный связанный остатокъ.

Богатый газами спекающійся уголь (газовый и пламенный уголь) съ 33 до 40<sup>0</sup>/о смолистыхъ веществъ; сплавившійся съ металлическимъ блескомъ остатокъ.

„ „ Спекающійся уголь съ 40 до 44<sup>0</sup>/о смолистыхъ веществъ; черный совершенно плотно спекшійся остатокъ.

„ „ Не спекающійся уголь съ 44 до 50<sup>0</sup>/о смолистыхъ веществъ; черный порошкообразный остатокъ.

<sup>1)</sup> Ср. Миск, тамъ же, стр. 31.

### 3. Количество золы и ея составъ.

Составныя части горючаго матеріала, остающіяся послѣ полного удаленія всѣхъ летучихъ составныхъ частей, а также послѣ сжиганія всего углерода, называются золой.

Зола никоимъ образомъ не показываетъ первоначальнаго состава образующихъ ее неорганическихъ составныхъ частей. Кальцій и щелочные металлы, которые раньше связаны были съ органическими кислотами, остаются большей частью въ видѣ углекислыхъ соединений: сѣра или удаляется или образуетъ такія сѣрнокислыя соединения, которыя при прокаливаніи не разлагаются, напр., сѣрнокислый кальцій.

Золу опредѣляютъ медленнымъ сжиганіемъ горючаго, въ пространствѣ безъ тяги, лучше всего въ муфельной печи, изображенной на стр. 349.

10 гр. мелко измельченнаго испытуемаго матеріала помѣщаютъ въ плоскую платиновую чашку или въ гладкій глиняный черепокъ или же въ четырехугольную фарфоровую чашечку 45—50 милл. длины, 35—40 милл. ширины и 9—10 милл. высоты и прокаливаютъ до исчезновенія всѣхъ черныхъ частей; послѣ получасоваго прокаливанія вынимаютъ пробу изъ муфельной печи, смачиваютъ алкоголемъ, размѣшиваютъ и, если показываются черныя углеродистыя частички, опять вставляютъ въ печь.

Трудно сжигаемыя вещества, какъ коксъ и антрацитъ требуютъ для полного превращенія въ золу отъ 1½ до 2 часовъ.

Впрочемъ, можно также употреблять аппаратъ для сжиганія, изображенный на стр. 29, уловить выдѣляющуюся угольную кислоту и опредѣлить изъ одной и той же пробы сумму всего углерода и золу. Если въ пробѣ имѣется еще углекислый кальцій, то получается слишкомъ большое содержаніе углерода.

Всегда слѣдуетъ обращать вниманіе на то, чтобы при началѣ превращенія въ золу, частички ея не терялись отъ вспучиванія, а подъ конецъ — не уносились тягой. Оба окончательныя взвѣшиванія должны на столько согласоваться, чтобы получаемыя количества золы различались между собой не болѣе 0,1 до 0,2%.

## Анализъ золы.

Нижеслѣдующія среднія данныя указываютъ, относительно какихъ веществъ слѣдуетъ испытывать золу<sup>1)</sup>:

Дерево оставляетъ отъ 0,15 до 2<sup>0</sup>/<sub>о</sub>, въ среднемъ 1<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы; которая содержитъ 70<sup>0</sup>/<sub>о</sub> углекислаго кальція и 20<sup>0</sup>/<sub>о</sub> углекислой щелочи (большую частью углекислаго калия); древесный уголь оставляетъ отъ 3 до 4<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы того же состава; торфъ — отъ 1 до 50<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы, въ среднемъ отъ 6 до 12<sup>0</sup>/<sub>о</sub>.

Эта зола содержитъ около 35<sup>0</sup>/<sub>о</sub> песку и глины, 40<sup>0</sup>/<sub>о</sub> гипса (сѣрноокислаго кальція), до 30<sup>0</sup>/<sub>о</sub> окиси желѣза, до 3<sup>0</sup>/<sub>о</sub> щелочей, фосфорной кислоты и хлора. Бурый уголь оставляетъ отъ 1 до 50<sup>0</sup>/<sub>о</sub>, въ среднемъ отъ 5 до 15<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы. Последняя содержитъ песокъ, глину, окись желѣза, известъ магнезію, щелочи, сѣрную кислоту (гипсъ), хлоръ. Каменный уголь оставляетъ отъ 0,5 до 20<sup>0</sup>/<sub>о</sub>, большей частью въ хорошихъ угляхъ отъ 4 до 7<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы. Последняя содержитъ глину, кварцъ, известъ, магнезію, щелочи, окись желѣза, закись марганца, фосфорную кислоту, сѣрную кислоту (происходящую большую частью изъ сѣрнаго колчедана или изъ гипса). Коксъ содержитъ соотвѣтствующее ему количество золы. Для доменнаго производства не слѣдуетъ употреблять коксъ, содержащій болѣе 10<sup>0</sup>/<sub>о</sub> золы. Содержаніе фосфора доходитъ до 0,05<sup>0</sup>/<sub>о</sub>.

Для анализа прнмѣняютъ способъ, описанный на стр. 343 для нерастворимыхъ шлаковъ; сѣру и фосфоръ, напротивъ, опредѣляютъ обыкновенно не изъ золы, а изъ отдѣльныхъ пробъ горючаго матеріала.

### 4. Опредѣленіе сѣры и фосфора.

#### А. Сѣра.

Способъ опредѣленія посредствомъ сжиганія (по Eschka).

1 гр. мелко измельченнаго горючаго матеріала смѣшиваютъ съ 1 гр. жженой магнезіи и 0,5 гр. безводнаго углекислаго натра; смѣсь накаливаютъ на горѣлкѣ Бунзена; не

<sup>1)</sup> Срав. Kerl, Probirkunst, стр. 576.

прикрытый тигель долженъ находиться при этомъ въ наклонномъ положеніи и пламя должно обхватывать дно его; нагрѣваніе доводятъ до темнокраснаго каленія, которое не должно идти выше  $\frac{1}{3}$  высоты тигля.

Смѣсь часто размѣшиваютъ платиновой проволокой и накаливаютъ до тѣхъ поръ, пока не исчезнутъ всѣ частички угля и зола не станетъ бѣлой, красной, бурой или желтой. Для этого требуется большей частью, около часа. Послѣ этого тиглю даютъ охладиться, прибавляютъ 1 гр. азотнокислаго аммонія, смѣсь размѣшиваютъ, тигель прикрываютъ крышкой и нагрѣваютъ до свѣтлокраснаго каленія, затѣмъ даютъ тиглю снова охладиться, выщелачиваютъ его содержимое кипящей водой, фильтруютъ, подкисляютъ растворъ хлористоводородной кислотой и осаждаютъ хлористымъ баріемъ, какъ было описано раньше.

Самое цѣлесообразное производить пробу слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>:

1 гр. угля смѣшиваютъ съ 1,5 гр. смѣси изъ 2 вѣсовыхъ ч. магнезій и 1 вѣс. ч. безводнаго углекислаго натра (содержаніе сѣры котораго извѣстно) и нагрѣваютъ въ платиновомъ тиглѣ емкостью въ 30 куб. с. на горѣлкѣ Бунзена или (чему при многочисленныхъ пробахъ слѣдуетъ отдавать предпочтеніе) въ фарфоровомъ тиглѣ въ муфельной печи постепенно до краснаго каленія нижней части тигля; въ первомъ случаѣ требуется 60, во второмъ случаѣ отъ 20 до 30 минутъ; по временамъ слѣдуетъ размѣшивать смѣсь платиновой лопаточкой.

По охлажденіи содержимое тигля помѣщаютъ въ стаканъ и смачиваютъ нѣсколькими кубическими сантиметрами бромной воды; остатокъ изъ тигля смываютъ раньше водой, потомъ соляной кислотой и вливаютъ въ стаканъ.

Послѣ полного разложенія полученный растворъ кипятятъ для освобожденія его отъ избытка брома и отфильтровываютъ нерастворимый остатокъ. Въ чистомъ растворѣ осаждаютъ сѣру, окисленную въ сѣрную кислоту, въ видѣ сѣрнокислаго барія (ср. стр. 180), который и взвѣшиваютъ. Отсюда слѣдуетъ вычесть количество сѣрнокислаго барія, полученное отъ содержащія сѣрной кислоты въ смѣси магнезій и углекислаго натра.

<sup>1)</sup> R o t h e, Mittheilungen 1891, стр. 107.

## Способъ опредѣленія посредствомъ еплавления.

1 гр. мелко измельченнаго горючаго матеріала смѣшиваютъ съ 10 гр. углекислаго натра и 6 гр. азотнокислаго калия въ агатовой ступкѣ, смѣсь помѣщаютъ въ просторный платиновый тигель и нагреваютъ медленно на горѣлкѣ Бунзена, причемъ слѣдуетъ остерегаться, чтобы расплавленная масса не выбрасывалась изъ тигля. Когда сплавленная масса перестанетъ вспучиваться и будетъ спокойна, то ее охлаждаютъ и выщелачиваютъ горячей водой, затѣмъ фильтруютъ; фильтратъ подкисляютъ хлористоводородной кислотой и выпариваютъ до суха, остатокъ растворяютъ опять въ водѣ съ нѣсколькими каплями соляной кислоты и фильтруютъ; фильтратъ разбавляютъ до объема 500 куб. сант., нагреваютъ до кипѣнія и прибавляютъ отъ 10 до 20 куб. сант. раствора хлористаго барія. Чистую жидкость сливаютъ съ осадка (сѣрнокислаго барія) черезъ фильтръ, остатокъ нагреваютъ съ растворомъ уксуснокислаго аммонія, помѣщаютъ его на фильтръ, промываютъ хорошо горячей водой, высушиваютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ сѣрнокислаго барія. Всъ его, помноженный на 0,1376, даетъ количество сѣры.

По Blair'у <sup>1)</sup> операцию эту можно значительно сократить, если къ подкисленному фильтрату раствора сплава въ водѣ, прибавить избытокъ амміака, растворъ кипятить и въ это же время пропускать сильную струю угольной кислоты. Полученный при этомъ осадокъ кремнезема, глинозема и пр. отфильтровываютъ, фильтратъ подкисляютъ хлористоводородной кислотой и осаждаютъ хлористымъ баріемъ.

Способъ этотъ въ обоихъ видоизмѣненіяхъ продолжителенъ, не точенъ и уступаетъ способу Eschka.

## В. Фосфоръ.

10 гр. горючаго матеріала сжигаютъ въ платиновомъ тиглѣ или лодочкѣ въ струѣ кислорода. Зола нагреваютъ съ хлористоводородной кислотой, при этомъ весь фосфорнокислый кальцій растворяется; растворъ фильтруютъ и хо-

<sup>1)</sup> Стран. 276.

рошо промываютъ водой (фильтратъ *a*). Остатокъ высушиваютъ, прокаливаютъ и сплавляютъ съ углекислымъ калиемъ—натріемъ; сплавъ обрабатываютъ водой, фильтруютъ, подкисляютъ хлористоводородной кислотой и выпариваютъ до суха, затѣмъ остатокъ растворяютъ опять въ водѣ и небольшомъ количествѣ хлористоводородной кислоты, сливаютъ вмѣстѣ съ фильтратомъ *a*, прибавляютъ къ жидкости немного раствора хлорнаго желѣза и небольшой избытокъ амміака, подкисляютъ уксусной кислотой, послѣ этого растворъ нагреваютъ до кипѣнія, кипятятъ нѣсколько минутъ, фильтруютъ и промываютъ остатокъ кипящей водой; остатокъ (*b*) растворяютъ въ хлористоводородной кислотѣ, выпариваютъ растворъ почти до суха, прибавляютъ уксусной кислоты, магнезіальной смѣси и амміака и осаждаютъ, какъ указано на стр. 193 (фосфоръ въ желѣзѣ), осадокъ отфильтровываютъ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ въ видѣ пирофосфорно-магнезійевой соли ( $Mg_2 P_2 O_7$ ); или же остатокъ *b* растворяютъ въ хлористоводородной, а еще лучше, въ азотной кислотѣ, выпариваютъ и осаждаютъ фосфорную кислоту растворомъ молибденовой соли, какъ указано на стр. 194 и 197.

Вмѣсто хлористоводородной кислоты можно гораздо проще брать вездѣ разбавленную азотную кислоту. Тогда фильтратъ *a* сильно концентрируютъ и осаждаютъ фосфорную кислоту прибавленіемъ раствора молибденовой кислоты и достаточнаго количества азотнокислаго аммонія (какъ указано на стр. 194 и пр.).

## 5. Выдѣленіе амміака, смолы и бензола изъ каменноугольныхъ газовъ.

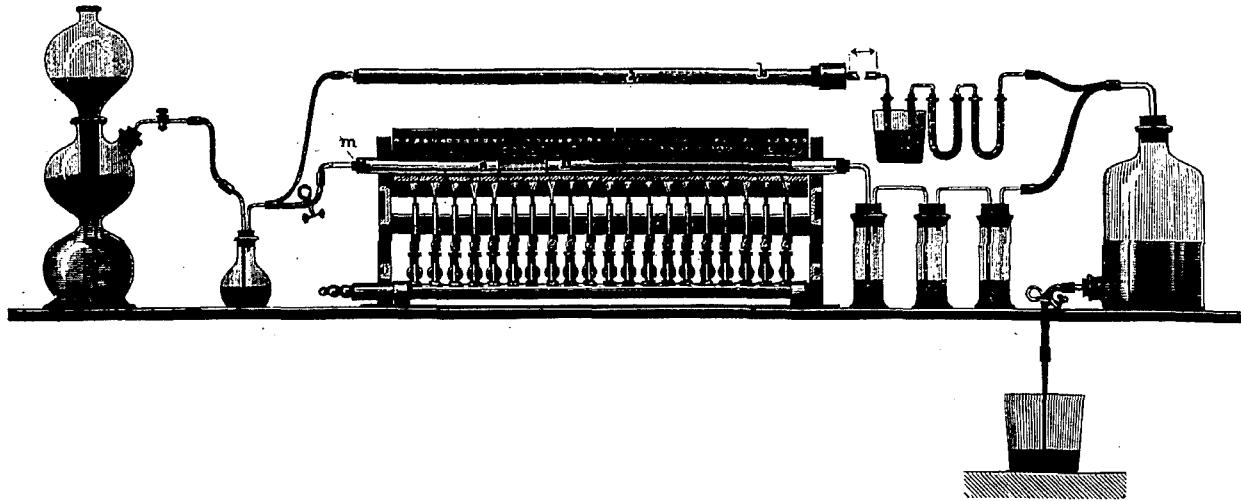
### А. Амміакъ <sup>1)</sup>.

Способъ основанъ на слѣдующихъ опытныхъ данныхъ.

1) Содержаніе азота въ каменныхъ угляхъ колеблется между количествами немного меньшими 1% и немного большими 2%.

<sup>1)</sup> Post I. стр. 39 (Probe von Schmitz, „Stahl und Eisen.“ 1876, 6, 396).

Фиг. 80.



Аппаратъ для опредѣленія амміака и смолы.

2. При коксованіи около трехъ четвертей азота остается въ коксѣ, которыя даже при очень сильномъ прокаливаніи, но безъ сжиганія, не удаляются.

3. Около 0,1 до 0,4% азота удаляются при перегонкѣ въ неизмѣненномъ видѣ.

4. Остающийся азотъ и есть тотъ, который образуетъ амміакъ.

Аппаратъ, употребляемый для подобнаго рода опредѣленій, изображенъ на фиг. 80 <sup>1)</sup>.

Фарфоровая трубка, около 84 сант. длины и 23 милл. внутренняго діаметра, наполняется до половины сильно прокаленными кусками кокса, величиною въ горошину, другая половина трубки (*ab*) нагрѣвается до краснаго каленія. Туда быстро всовываютъ отъ 10 до 15 гр. угля, завернутаго въ трубку изъ тонкой непроклеенной бумаги, причемъ черезъ трубку, соединенную съ поглощающимъ аппаратомъ, просасываютъ сильную струю воздуха до тѣхъ поръ, пока трубка не будетъ соединена съ остальными частями аппарата. Затѣмъ трубку накаливаютъ въ теченіе 1½ час., а подъ конецъ пропускаютъ медленную струю угольной кислоты.

Для поглощенія служитъ сѣрная кислота концентраціи 1:2; она находится въ 3-хъ поглощающихъ сосудахъ, изъ которыхъ первый состоитъ самое лучшее изъ круглодонной колбы (уклоняясь отъ чертежа) и содержитъ 20 куб. сант. разбавленной кислоты, и остальные два соединенныхъ съ нею широкихъ цилиндра содержатъ по столько же кислоты. Содержимое сосудовъ послѣ окончанія перегонки помѣщаютъ въ колбу, куда прибавляютъ еще 0,5 гр. окиси ртути. Затѣмъ жидкость выпариваютъ до меньшаго объема примѣрно до винножелтаго окрашиванія жидкости и до удаленія значительнаго количества паровъ сѣрной кислоты (около 2 час.).

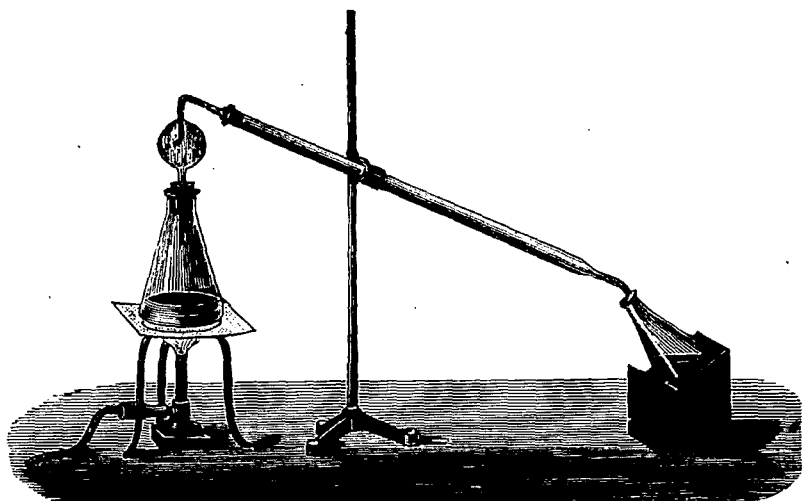
Охлажденную жидкость разбавляютъ осторожно водой и вливаютъ въ колбу емкостью въ  $\frac{3}{4}$  литра, прибавляютъ отъ 120 до 140 куб. сант. раствора ѣдкаго натра 30 до 32° по Бомэ и 35 куб. сант. желтаго раствора сѣрнистаго натрія, который содержитъ 40 гр.  $\text{Na}_2\text{S}$  въ 1 литрѣ воды, а для избѣжанія толчковъ, прибавляютъ нѣсколько граммовъ зер-

<sup>1)</sup> Срав. „Stahl und Eisen“ 1886, стр. 397.



нистаго цинка и перегоняють амміакъ (Способъ Kjeldhals'a). При этомъ употребляютъ приборъ, изображенный на фиг. 81; аппаратъ этотъ имѣетъ, для уловленія капель трубку съ шаромъ, входящую въ колбу.

Фиг. 81.



Аппаратъ для перегонки амміака.

Дистиллатъ (перегнанная жидкость) поглощается  $\frac{1}{20}$  нормального раствора сѣрной кислоты (для угля 30, а для кокса 20 куб. сант.). Опредѣленіе избытка сѣрной кислоты производятъ обратнымъ титрованіемъ  $\frac{1}{20}$  нормального раствора барита водой, причемъ индикаторомъ служитъ розовая кислота.

Амміакъ можно также уловить въ соляной кислотѣ и опредѣлить въ видѣ хлороплатината аммонія или (по способу Кпоор'а) перевести въ азотъ и послѣдній измѣрить.

## В. Смола.

При изелѣдовашихъ малыхъ количествахъ, получаютъ всегда больше (вдвое или втрое) смолы, чѣмъ при обработкѣ большихъ количествъ.

Отгоняютъ смолу изъ желѣзной трубки длиною въ 72 сант., внутрен. діам. въ 30 милл. Пробу (10 гр.). вкля-

дывають въ предварительно накалившую трубку и перегоняють, пропуская въ это же время струю угольной кислоты. Продукты перегонки улавливають въ достаточно длинный, сильно охлаждаемый, трубообразный приемникъ. Въ немъ собирается смола, вода и аммиакъ. Оба послѣднія вещества удаляютъ нагрѣваніемъ до  $110^{\circ}$  и остается только одна смола. Если приемникъ былъ взвѣшенъ до удаленія воды и аммиака, то взвѣсивъ его еще разъ по удаленіи ихъ, по разности вѣсовъ получимъ искомое количество смолы.

**Болѣе точный способъ** <sup>1)</sup>. Способъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ.

Перегонная трубка — обыкновенно желѣзная (газовая трубка или ружейный стволъ) закрывается на переднемъ концѣ капсюлемъ (съ нарѣзкой), въ который впаяна короткая мѣдная трубка (4—5 сант. длины), на которую въ свою очередь навинчивается другая мѣдная трубка длиною отъ 12 до 15 сант., наполненная азбестомъ.

Послѣдняя трубка закрывается пробкой съ отверстіемъ, черезъ которое проходитъ изогнутая подъ угломъ трубка, соединенная съ U-образной стеклянной трубкой, наполненной ватой. Съ нею соединены еще двѣ такія же трубки, но немного большаго діаметра. Первая U-образная трубка погружается для охлажденія въ воду (см. фиг. 80, стр. 357).

Мѣдная трубка, наполненная азбестомъ и стеклянная трубка, наполненная ватой, предварительно высушиваются при  $100^{\circ}$  и взвѣшиваются. Когда желѣзная трубка нагрѣется до краснаго каленія, то помѣщаютъ въ нее въ мѣстѣ *ab* отвѣшенную пробу (10 гр.), всыпанную въ платиновую или никкелевую лодочку, затѣмъ трубку закрываютъ просверленной пробкой и соединяють съ аппаратомъ, дающимъ угольную кислоту. Еще до помѣщенія пробы угля въ трубку, приводятъ въ дѣйствіе сильный аспираторъ, соединенный съ аппаратомъ для поглощенія, который дѣйствуетъ одновременно съ аппаратомъ, выдѣляющимъ угольную кислоту, въ теченіи всего періода перегонки. Перегонка продолжается не болѣе  $\frac{1}{4}$  часа, послѣ чего мѣдную трубку и стеклянную U-образную трубку высушиваютъ при  $100^{\circ}$  до постояннаго вѣса. Увеличеніе вѣса даетъ искомое количество смолы.

<sup>1)</sup> По Schmitz'y, „Stahl und Eisen“ 1886, 6, стр. 398.

### С. Бензолъ.

Выходъ бензола можетъ быть обыкновенными способами опредѣленъ только приблизительно. Фарфоровую трубку со вставленнымъ въ нее термометромъ или стеклянную колбу соединяютъ съ вилкообразной стеклянной трубкой (тройникомъ), отростки которой закрываются кранами; трубку нагреваютъ паромъ, и производятъ перегонку въ непрерывной струѣ угольной кислоты, при чемъ продукты перегонки, выдвѣляющіяся до 110°, выпускаютъ на воздухъ, а продукты перегонки отъ 110° до 170° собираютъ въ широкой трубкѣ, внутреннія стѣнки которой смазаны смолой. Полученный продуктъ перегоняютъ еще разъ при постоянно увеличивающейся температурѣ до 140°. Сгущенный (конденсированный) бензолъ опредѣляется по увеличенію вѣса трубки со смолой.

### 6. Опредѣленіе теплопроизводительной способности.

Теплопроизводительная способность различныхъ горючихъ матеріаловъ можетъ быть наилучше сравниваема по тѣмъ количествамъ водяного пара, которыя могутъ производить равные вѣса или объемы горючихъ матеріаловъ, будучи сожигаемы при одинаковыхъ обстоятельствахъ и въ одинаковое время. Для полученія болѣе или менѣе вѣрныхъ результатовъ опыты должны быть произведены въ большомъ масштаб<sup>1)</sup>.

Вычисленія по даннымъ элементарныхъ анализовъ, которыя также могутъ быть примѣнены, даютъ не безусловно вѣрные результаты, помимо того, что элементарный анализъ требуетъ много времени. Все-жъ таки результатами, получаемыми изъ вычисленій, можно пользоваться, особенно для сходныхъ сортовъ горючаго матеріала.

Если извѣстно количество углерода (С), водорода (Н), кислорода (О), воды (W) и сѣры (S), найденныя изъ элементарнаго анализа, то количество тепловыхъ единиц<sup>2)</sup> вычисляютъ по нижеслѣдующей формулѣ:

$$C. 8080 + \left( H - \frac{O}{8} \right) 34000 - (9H + W) 636 + S. 2200 \text{ } ^3)$$

<sup>1)</sup> Для этой цѣли существуютъ особыя испытательныя станціи, какъ напр., въ Мюнхенѣ.

<sup>2)</sup> Единицей теплоты называютъ то количество теплоты, которое требуется для нагреванія 1 кгр. воды съ 0° до 1° С.

<sup>3)</sup> По Landolt'у и Börstein'у 2160 до 2260, а по другимъ 2500.

единицъ тепла, или вмѣсто 34000 (точнѣе 34462) подставляютъ 29000 (точнѣе 29161), когда исходятъ изъ водяныхъ паровъ, а не изъ воды при 0°.

Для лабораторныхъ опытовъ все еще употребляется для сравненій старый способъ Berthier. Несмотря на то, что онъ основанъ на невѣрномъ законѣ Welter'a, что количество выдѣляемой теплоты пропорціонально количеству потребленнаго кислорода, способъ этотъ, благодаря своей простотѣ, еще примѣняется.

1 гр. мелко измельченнаго горючаго матеріала смѣшиваютъ съ 40—50 гр. мелкаго глѣта, просѣяннаго черезъ шелковое сито и освобожденнаго отъ металлическихъ частичекъ; смѣсь помѣщаютъ въ глиняный тигель съ ножкой, прикрываютъ 20—25 гр. глета, послѣ чего тигель (который долженъ быть наполненъ только до половины) вставляютъ въ муфельную печь, нагрѣтую до красна и нагрѣваютъ въ теченіи  $\frac{3}{4}$  часа, затѣмъ послѣ охлажденія тигель разбираютъ, образовавшійся отъ раскисленія свинцовый королекъ освобождаютъ отъ шлаковъ и оставшіеся шлаки изелѣдуютъ на приеутствіе въ нихъ свинцовыхъ королекъ, которыхъ они содержать не должны, такъ какъ весь свинецъ долженъ быть слитымъ (сплавленнымъ) вмѣстѣ. Полученное количество свинца принимаютъ пропорціональнымъ количеству употребленнаго для сожиганія кислорода.

1 вѣс. ч. углерода раскисляетъ 34 вѣс. ч. свинца. Вмѣсто глѣта предложено употреблять хлорокись свинца <sup>1)</sup>, которой берутъ въ 50—60 разъ больше, чѣмъ горючаго матеріала. Она имѣетъ то преимущество, что проба можетъ быть окончена въ 10 минутъ и можетъ быть выполнена въ фарфоровомъ тиглѣ. Способъ этотъ, однако, мало надеженъ.

Каждая вѣсовая часть раскисленнаго свинца соотвѣтствуетъ 234 единицамъ теплоты <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ср. Kerl, Probirkunst, стр. 581.

<sup>2)</sup>  $\frac{8080}{34}$ ; благодаря содержанію воды и водорода въ горючемъ матеріалѣ, слѣдуетъ результатъ уменьшить на  $\frac{A \cdot 34}{11,8}$ , гдѣ А есть количество воды въ горючемъ матеріалѣ.

## Калориметрическая бомба.

Калориметрическая бомба допускаетъ непосредственное измѣреніе теплоты; въ ней происходитъ сожиганіе посредствомъ кислорода, сжатого до 25 атмосферъ, при чемъ сожиганіе это настолько полное и быстрое, что исключаетъ необходимость въ поправкахъ: на неполноту сожиганія—при всѣхъ изслѣдованіяхъ, и на потери при охлажденіи — при обыкновенныхъ изслѣдованіяхъ.

Къ тому же еще здѣсь требуется одно голько взвѣшиваніе. Въсѣ сожигаемаго вещества долженъ относиться къ въсу кислорода такъ, чтобы газъ, находящійся въ бомбѣ послѣ сожиганія, содержалъ свободнаго кислорода minimum 60% своего объема.

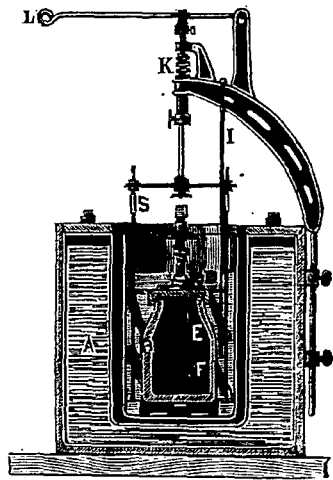
Бомба, предложенная Berthelot и улучшенная Mahler'омъ, состоитъ изъ крѣпкаго стального тигля, снаружи никкелированного, а внутри выложеннаго платиной или эмалированного (см. фиг. 82).<sup>1)</sup>

Горючій матеріалъ спрессовываютъ въ видѣ плитокъ, точно взвѣшиваютъ и помѣщаютъ въ продыравленную платиновую чашечку, которую въ бомбѣ прикрѣпляютъ посредствомъ платиновой проволоки. Надъ горючимъ матеріаломъ и нѣсколько въ него вдавленной находится спираль изъ тонкой платиновой проволоки въсомъ около 0,018 гр., теплота сожиганія которой заранее известна. Спираль эту накаливаютъ при помощи электрическаго тока; она сгораетъ и зажигаетъ изслѣдуемый горючій матеріалъ.

Горючаго матеріала берутъ такое количество, чтобы температура калориметра повысилась на 3—4°.

Въ бомбу впускаютъ кислородъ изъ бутылки, гдѣ онъ находится подъ давленіемъ въ 100—120 атмосферъ (обычно-

Фиг. 82.



Калориметрическая бомба.

<sup>1)</sup> Ср. Prakt. Anl. zur Ausf. thermochem. Messungen von Berthelot, deutsch von Sibert, стр. 80.

венно въ такомъ видѣ онъ продается) и въ такомъ количествѣ, чтобы давленіе достигло 25 атмосферъ, послѣ этого клапанъ закрываютъ. Бомбу, наполненную кислородомъ и плотно закрытую, опускаютъ въ воду калориметра, даютъ температурѣ уравниваться и сжигаютъ посредствомъ накаленной проволоки, причемъ все время наблюдаютъ за повышеіемъ термометра.

Для точныхъ изслѣдованій слѣдуетъ еще опредѣлить алкалнметрически количество (обыкновенно отъ 10 до 60 mgr.) азотной кислоты, образовавшейся изъ оставшагося воздуха.

Примѣръ:

По термометру найдено. . . . 1,484° разницы = T

Воды въ калориметрѣ. . . . . 2398 = M

Азотной кислоты . . . . . 0,0173 гр.

Наблюденное общее количество теплоты

(M × T). . . . . q<sub>1</sub> = 3559,2 ед. т.

Сгораніе желѣза 22,4 единицы тепл. } . q<sub>2</sub> = 26,3 „ „

Образованіе азотной кислоты 3,9 ед. т. }

Сгораніе горючаго матеріала. . . . . q = 3532,9 ед. т.

Итакъ на 1 гр. (взято 0,4342 горючаго

матеріала) приходится . . . . .  $\frac{3532,9}{0,4342} = 8136,6$  ед. т.

За теплоту горѣнія для азотной кислоты принято здѣсь 227 ед. тепл. на 1 гр., а для желѣза 1650 ед. тепл. на 1 гр.<sup>1)</sup>.

### Калориметръ Junker'a.

Для опредѣленія тепловаго эффекта газообразныхъ горючихъ матеріаловъ случитъ инструментъ,<sup>2)</sup> изображенный Hugo Junker'омъ въ Dessau, дающій вполнѣ достаточную для практики точность.

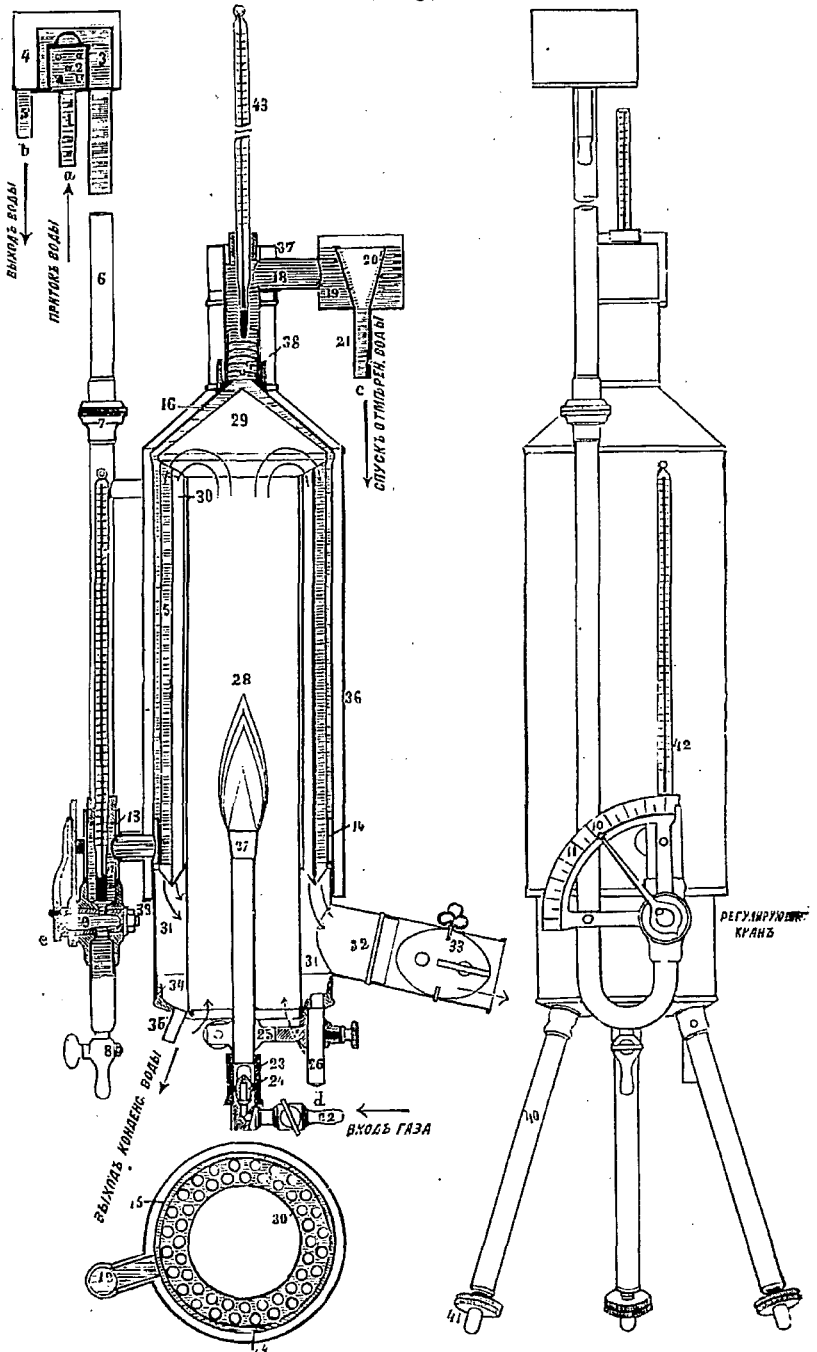
Онъ изображенъ на фиг. 83.

Опредѣленіе тепловаго эффекта горючихъ газовъ происходитъ въ этомъ калориметрѣ такимъ образомъ, что въ немъ устанавливается неизмѣняемое состояніе (Beharrungszustand),

<sup>1)</sup> Тамъ же стр. 85.

<sup>2)</sup> Deutsches Reichspatent № 71731 и Zus. Pat. № 72564. Нижеслѣдующія данныя сообщены самимъ изобрѣтателемъ.

Фиг. 83.



Калориметръ Junker'a въ 0.17 нат. вел.

при которомъ теплота, образующаяся отъ постоянно горящаго пламени, передается вполнѣ равномерно протекающей струѣ воды.

Для употребленія этого калориметра требуются слѣдующія вспомогательныя средства:

1. Водопроводъ для требуемаго количества воды отъ 1 до 3 литровъ въ минуту.

2. Два точныхъ термометра отъ 0 до 50° С, съ дѣлениями въ 0,1° для притока и стока воды; при научныхъ измѣреніяхъ еще термометръ до 30 или до 50° для отходящихъ газовъ.

3. Возможно точные газовые часы съ большимъ раздѣленнымъ кругомъ и термометромъ.

4. Измѣрительный сосудъ или вѣсы для точнаго опредѣленія количества воды въ объемѣ 1—5 литровъ, затѣмъ еще одинъ сосудъ для 50—100 куб. сант.

5. Резиновыя трубки для провода воды и газа, каучуковая или обыкновенная пробка для вставленія термометра. Далѣе желательно имѣть еще

6. Газовый регуляторъ для притекающаго газа на тотъ случай, если во время опыта давленіе газа будетъ значительно колебаться.

**Онованія дѣйствія калориметра.** Передача теплоты происходитъ носредствомъ поверхностнаго охлажденія; сжиганіе ведется въ окруженной водою камерѣ, изъ коей газы проходятъ въ цѣлую систему узкихъ трубокъ, также омываемыхъ водою, причемъ система трубокъ охлаждается почти до комнатной температуры.

Для достиженія равномернаго притока воды къ калориметру пристроено особое приспособленіе, чѣмъ достигается то, что вода протекаетъ черезъ аппаратъ съ постояннымъ давленіемъ.

Вслѣдствіе этого протекающее количество воды также постоянно, такъ какъ сопротивленіе, испытываемое водою при протеканіи черезъ аппаратъ, при наступленіи неизмѣняемаго состоянія не претерпѣваетъ никакихъ измѣненій.

Постоянное давленіе достигается тѣмъ, что вода не течетъ непосредственно въ аппаратъ, а поступаетъ сперва въ небольшой резервуаръ, который снабженъ водосливомъ, благодаря чему, вода постоянно находится на одинаковой высотѣ,



совершенно независимо отъ колебаній въ питающемъ водопроводѣ. Разница высотъ между уровнемъ воды и уровнемъ мѣста стока воды аппарата, которое также снабжено водосливомъ, даетъ то постоянное давленіе, подъ которымъ вода протекаетъ черезъ аппаратъ.

Между притокомъ и истокомъ воды включенъ регулирующий кранъ *e*, посредствомъ котораго можно измѣнять сопротивленіе, испытываемое водою при протеканіи. Этимъ достигается возможность регулировать количество воды по желанію. Для уменьшенія принятія и отдачи теплоты окружающей средѣ калориметръ окруженъ хорошо отполированнымъ и никкелированнымъ кожухомъ. Между калориметромъ и кожухомъ находится слой воздуха. Если притекающая для охлажденія вода холоднѣе, чѣмъ окружающая среда, что бѣльшей частью и бываетъ, то можно устроить такъ, чтобы количество принимаемой теплоты въ нижней части было также велико, какъ количество отдаваемой теплоты въ верхней части, чѣмъ и устраняются ошибки.

Далѣе слѣдуетъ заботиться о томъ, чтобы воздухъ, выдѣляющійся изъ воды, не нарушалъ равномерности дѣйствія аппарата.

Для устраненія внезапныхъ колебаній термометра при вытекающей водѣ (что очень мѣшаетъ отсчитыванію на немъ), необходимо, чтобы были устранены неправильности теченія воды въ аппаратѣ и чтобы вода равномерно подымалась снизу вверхъ. Для этой цѣли вода поступаетъ вначалѣ въ кольцевидное пространство въ нижней части калориметра, изъ котораго она вытекаетъ черезъ рядъ равномерно расположенныхъ отверстій.

Въ цилиндрическомъ падтрубкѣ (*Stutzen*), находящемся на верхнемъ концѣ калориметра, куда вода стекаетъ изъ конической части, находятся перегородки (*Karpen*) съ крестообразными продолговатыми надрѣзами, которыя имѣютъ цѣлью основательно перемѣшать воду и тѣмъ достигъ равномерной температуры во всѣхъ ея частяхъ. Опытъ показалъ, что, несмотря на узкій діаметръ трубокъ, температура воды въ разныхъ мѣстахъ бываетъ различная (разница болѣе, чѣмъ на  $1/2^{\circ}$ ), чѣмъ устраняется возможность точнаго измѣренія.

Въ нижней части аппарата съ одного бока находится широкая выходная трубка для отходящихъ газовъ. Подъ нею находится маленькая трубочка для выпуска образовавшейся конденсационной воды.

**Установка калориметра.** Калориметръ устанавливаютъ такъ, чтобы оба термометра—для притекающей и вытекающей воды — были бы доступны наблюдешямъ. Падтрубокъ для выхода газовъ калориметра долженъ быть защищенъ отъ теченія воздуха. Газоизмѣритель слѣдуетъ установить такъ, чтобы стрѣлка была хорошо видна, между тѣмъ, одновременно собираютъ вытекающую воду для измѣренія ея, такъ что всѣ отсчитыванія могутъ быть произведены однимъ человѣкомъ.

Средній падтрубокъ *a* соединяютъ посредствомъ резиновой трубки опрѣс водоводной трубой. Сливной падтрубокъ *b* снабжаютъ трубкой для стока воды, но такъ, чтобы стокъ воды можно было видѣть, чтобы убѣдиться, что водосливъ во время измѣреній работаетъ (напримѣръ, этого можно достигнуть, вставивъ короткій стеклянный отростокъ въ резиновую трубку).

Падтрубокъ *c* для вытекающей изъ калориметра воды, соединяютъ съ трубкой такимъ образомъ, чтобы вытекающую воду можно было, для ея измѣренія, удобно влить въ подставленный для этого сосудъ.

Подъ трубкой *d* ставятъ стаканъ для собиранія конденсационной воды.

Вставивъ термометръ, открываютъ регулирующий кранъ *e* (вертикальное положеніе стрѣлки) и наполняютъ весь калориметръ водой, пока вода не начнетъ вытекать черезъ водосливъ *c*. При этомъ убѣждаются въ плотности аппарата тѣмъ, что вода не вытекаетъ изъ трубочки *d*.

**Пускъ въ ходъ калориметра.** Для газовъ съ большимъ тепловымъ эффектомъ (свѣтильный газъ) можетъ быть рекомендована горѣлка Бунзена, а для газовъ съ низкимъ тепловымъ эффектомъ (водородъ, окись углерода и проч.) достаточно брать для горѣлки простую металлическую трубку.

Относительно величины пламени исходнымъ пунктомъ можетъ служить то, чтобы калориметръ въ теченіе часа получалъ около 2000 единицъ теплоты, въ среднемъ отъ 1000

до 1200 единицъ. Чѣмъ меньше теплопроизводительная способность, тѣмъ большее количество газа слѣдуетъ брать для опыта, напримѣръ, въ часть:

свѣтильнаго газа . . . . .	100	до	300	литровъ.
водорода . . . . .	200	„	600	„
газъ Dowson'a . . . . .	400	„	1000	„

Прежде, чѣмъ приступить къ измѣренію, пробуютъ плотность (непроницаемость) всего газопровода, для чего закрываютъ горѣлку и наблюдаютъ, находится ли стрѣлка газоизмѣрителя въ покоѣ. Затѣмъ открываютъ притокъ воды и наблюдаютъ, чтобы вода выходила черезъ водосливъ *b*.

Для избѣжанія взрывовъ, могущихъ произойти отъ поступанія негорѣвшаго газа въ камеру для сжиганія, горѣлку, прежде чѣмъ открыть газовый кранъ, вынимаютъ, зажигаютъ ее снаружи и вставляютъ обратно только тогда, когда калориметръ наполненъ весь, т. е. когда вода показывается въ истокѣ *c*.

Горѣлку слѣдуетъ обыкновенно вставлять въ камеру для сжиганія возможно глубже.

Поворотный клапанъ, коимъ снабженъ падтрубокъ для выходящихъ газовъ, имѣетъ цѣлью регулировать избытокъ воздуха при сжиганіи. Особенной установки притока воздуха въ избыткѣ обыкновенно не требуется; клапанъ открываютъ только до половины или даже весь: если открыть слишкомъ много, то иногда происходитъ явленіе, что пламя какъ будто гудитъ, тогда клапанъ немного прикрываютъ.

Когда горѣлка вставлена въ камеру, температура вытекающей воды начинаетъ повышаться до тѣхъ поръ, пока черезъ нѣсколько минутъ не наступитъ состояніе равновѣсія. Кранъ *e* имѣетъ цѣлью измѣнять количество протекающей воды и тѣмъ самымъ измѣнять разность температуръ притекающей и вытекающей воды (въ обыкновенныхъ случаяхъ рекомендуется разница въ 10—20° С). Особенно слѣдуетъ обращать вниманіе на то, чтобы температура не подымалась настолько высоко, чтобы ртуть ударяла въ верхшій край, термометра, трубка котораго въ такомъ случаѣ можетъ лопнуть.

**Отсчитыванія.** Отсчитыванія можно удобно произвести слѣдующимъ образомъ: когда стрѣлка газовыхъ часовъ показываетъ нуль или цѣлое число, то проточную воду изъ *c* выпускаютъ въ подставленный сосудъ до тѣхъ поръ, пока стрѣлка не сдѣлаетъ полный поворотъ или покажетъ любое количество цѣлыхъ литровъ газа. Въ это время (отъ одной до пяти минутъ) отсчитываютъ въ равные промежутки времени температуры на термометрахъ притекающей и вытекающей воды, что дѣлается для установленія средней температуры при очень въ общемъ малыхъ колебаніяхъ. Вытекающую воду взвѣшиваютъ на хорошихъ вѣсахъ.

Тогда тепловой эффектъ газа получится изъ формулы:

$$H = \frac{WT}{G},$$

гдѣ *H* представляетъ тепловой эффектъ 1 литра, выраженный въ единицахъ теплоты; *W*—количество вытекшей воды въ килограммахъ, *G*—употребленное количество газа въ литрахъ; *T* обозначаетъ разницу температуръ притекающей и вытекающей воды. Напр:

Газовые часы.	Темп. притек. воды.	Темп. вытек. воды.	Количество воды.
45 литровъ	8,77°	26,75°	—
— „	—	26,70°	—
— „	—	26,82°	—
— „	—	26,80°	—
— „	—	26,75°	—
55 „	8,77°	26,80°	3025 гр.

10 литр.; въ средн. 8,77°; въ средн. 26,77°

Отсюда:

$$W = 3,025$$

$$T = 26,77 - 8,77 = 18,00$$

$$G = 10$$

$$H = \frac{3,025 \cdot 18,00}{10} = 5,445 \text{ ед. теил.}$$

Если вмѣсто хорошихъ вѣсовъ имѣется только измѣрительный сосудъ извѣстной емкости, то въ него вливаютъ вытекающую воду изъ *c* и отсчитываютъ до его наполненія количество протекающаго газа.

Въ вычисленной теплопроизводительной способности со- держится скрытая теплота водяныхъ паровъ, образовавшихся при сжиганіи газа. Эти водяные пары, образовавшіеся отъ сгоранія водорода, содержащагося въ горючихъ газахъ, сгу- щаются въ трубкахъ калориметра, а потомъ ихъ выпускаютъ черезъ трубку *d*.

**Ошибки въ измѣреніи.** Отходящіе газы выходятъ изъ калориметра приблизительно съ той же температурой какою они имѣли при поступленіи въ него, такъ что ошибка, вытекающая изъ этихъ измѣненій температуръ, весьма мала. Большую роль играетъ содержаніе въ газахъ влажности. Такъ какъ отходящіе газы содержатъ вообще большее или меньшее количество влажности, чѣмъ поступающіе въ кало- риметръ свѣжіе газы, то изъ послѣднихъ вычитаютъ или прибавляютъ къ нимъ количество теплоты, соотвѣтствующее скрытой теплотѣ испаренія этого количества влажности и ошибка именно, зависитъ, помимо степени насыщенія, еще отъ избытка воздуха для сжиганія и особенно отъ темпе- ратуры его. Вслѣдствіе, однако, низкой температуры отходя- щихъ газовъ, границы, между которыми ошибка эта должна находиться, такъ малы, что въ практическихъ измѣреніяхъ ошибкой этой можно пренебречь.

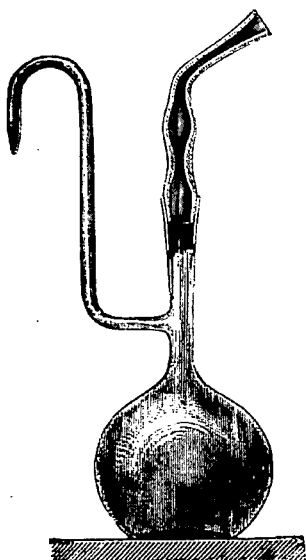
Съ одной стороны, простота, скорость и надежность ап- парата дѣлаютъ его особенно пригоднымъ для практическихъ цѣлей, съ другой стороны, въ виду того, что не трудно точно опредѣлить допускаемая имъ ошибки и границы оши- бокъ, калориметръ этотъ удовлетворяетъ требованіямъ науч- ныхъ изслѣдованій.

**Теплопроизводительная способность жид- кихъ горючихъ матеріаловъ.** Вышеописанный кало- риметръ можетъ быть употребленъ не только для газооб- разныхъ, но и для жидкихъ горючихъ матеріаловъ, если только установить равномерный притокъ послѣднихъ и сдѣ- лать приспособленіе, которое допустило бы точное измѣре- ніе или отвѣшиваніе количества употребленнаго матеріала.

## V. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса.

Хотя въ практикѣ желѣзнаго производства опредѣленіе удѣльнаго вѣса какой нибудь руды, флюса, чугуна, шлака или какого нибудь горючаго матеріала требуется довольно рѣдко, однако-жъ часто является необходимость производить

Фиг. 84.



Аппаратъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса.

приблизительныя опредѣленія удѣльнаго вѣса, чтобы потомъ опредѣлить общій вѣсъ по извѣстному объему или объемъ по извѣстному вѣсу—по формуль:

$$P = V S, \text{ и } V = \frac{P}{S},$$

гдѣ  $P$  — общій,  $S$  — удѣльный вѣсъ, а  $V$  — объемъ. Вѣсъ  $P$  одного кубическаго метра =  $1000 S$  кгрм. =  $S$  тоннъ или объемъ одной тонны =  $\frac{1}{S}$  кубич. метр.

Для этихъ цѣлей употребляютъ простой аппаратъ, изображенный на фиг. 84. Онъ состоитъ изъ колбы, внутри горла которой припаяна сифоно-образная трубка, а въ отверстіе послѣдней вставляется притертая пробка, расширяющаяся надъ капиллярной трубкой.

Испытуемое вещество (т. е. удѣльный вѣсъ котораго требуется опредѣлить) вводятъ послѣ того, какъ оно взвѣшено,

въ видѣ маленькихъ кусковъ въ пустую стеклянку, на вещество наливаютъ дистиллированную воду и выкачиваютъ посредствомъ водянаго насоса весь воздухъ. Послѣ этого стеклянку и насосъ разъединяютъ, наполняютъ до боковой трубки водою комнатной температуры и закрываютъ пробкой. Теперь всасываютъ черезъ верхнюю часть пробки воду въ боковую трубку до тѣхъ поръ, пока уровень ея будетъ стоять нѣсколько выше капиллярной трубки въ пробкѣ, гдѣ выравнена черта. Точную установку производятъ наилучше тѣмъ, что всасываютъ немного больше воды, избытокъ которой удаляютъ, затѣмъ пропускной бумагой съ конца боковой трубки. Затѣмъ стеклянку высушиваютъ, оставляютъ нѣкоторое время стоять, чтобы она приняла температуру вѣсовой комнаты и взвѣшиваютъ.

Если  $W$  = вѣсъ руды,  $W_1$  = вѣсъ руды, воды и стеклянки,  $W_2$  = вѣсъ воды и стеклянки, который былъ раньше определенъ при той же температурѣ, то удѣльный вѣсъ выразится формулой

$$S = \frac{W}{W + W_2 - W_1}$$

При простыхъ веществахъ желательно обыкновенно определить удѣльный вѣсъ, включая и поры, наполненные воздухомъ. Въ этомъ случаѣ испытуемый кусокъ покрываютъ тонкимъ слоемъ парафина и помѣщаютъ въ пикнометръ или взвѣшиваютъ на ареометрѣ Nicholson'a.

При грубыхъ опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса, которыя, однако, имѣютъ за собой то преимущество, что даютъ удѣльный вѣсъ цѣлой кучи руды, да къ тому же еще болѣе надежный, чѣмъ пробы отдѣльныхъ кусковъ, поступаютъ такъ, что сосудъ емкостью до одного кубическаго метра взвѣшиваютъ раньше съ матеріаломъ, а потомъ безъ него.

## VI. Газы.

Какіе бы газы не выдѣлялись въ желѣзномъ производствѣ, будетъ ли это колошниковый газъ, продукты горѣнія, генераторный или водяной газъ и пр., въ общемъ все сводится къ опредѣленію объема или вѣса углекислоты, окиси углерода и кислорода, рѣже къ опредѣленію водорода, легкихъ и тяжелыхъ углеводородовъ. Остающійся при этихъ изслѣдоваціяхъ неуловленный остатокъ газа принимаютъ за азотъ. Количество водяныхъ паровъ и механически примѣшанныя твердыя тѣла, какъ сажа, окись цинка, опредѣляютъ въ отдѣльныхъ порціяхъ и для опредѣленія вышеупомянутыхъ составныхъ частей (т. е. газовъ) употребляютъ всегда очищенный газъ. Только въ нѣкоторыхъ газахъ, получаемыхъ послѣ обжига матеріала, требуется опредѣлить сѣрнистый ангидридъ, сѣрную кислоту и хлористоводородную кислоту <sup>1)</sup>.

### 1. Взятіе пробы газа.

При взятіи пробы газа все зависитъ отъ того, берутся-ли газы изъ глубины шахтной печи сверху, т. е. черезъ колошникъ <sup>2)</sup> или-же брать пробу черезъ близъ лежащую стѣнку.

#### а). Взятіе пробы изъ колошника.

Для взятія пробы изъ колошника служатъ лучше всего желѣзныя трубки. Газовыя трубки изъ хорошаго сварочнаго желѣза весьма удобны для этой цѣли и могутъ быть упо-

<sup>1)</sup> Для болѣе подробнаго ознакомленія съ этимъ отдѣломъ анализа, могутъ быть рекомендованы учебники Winkler'a и Hempel'я.

<sup>2)</sup> Колошникъ—отверстіе вверху печи для забрасыванія горячаго и нлавильнаго матеріала.



требляемы на значительной глубинѣ. Одинъ кусокъ навинчиваютъ при постепенномъ опусканіи на другой и какъ только желаемая глубина достигнута, насаживаютъ сверху колѣнчатую трубку, которую опять соединяютъ съ жестяной трубкой, чтобы при помощи послѣдней провести газъ къ тому мѣсту, гдѣ его улавливаютъ. Чтобы можно было брать газъ одновременно изъ разныхъ мѣстъ печи, соединяютъ съ первой трубкой (когда она опущена до извѣстной глубины) вторую и т. д., пока нѣсколько трубокъ не будутъ соединены въ одинъ пукъ. Навинчиваніе новыхъ кусковъ въ этомъ случаѣ довольно трудно. Работы по вытаскиванію трубокъ обратно, послѣ ихъ употребленія могутъ быть облегчены применениемъ соотвѣтствующаго полиспапта (система блоковъ), который ставятъ надъ колошникомъ.

#### в). Взятіе пробы черезъ стѣнки печи.

Для взятія газовой пробы изъ нижнихъ частей доменной печи или вообще изъ мѣстъ вблизи стѣнокъ, пропускаютъ трубки черезъ каменную кладку и вставляютъ другъ въ друга желѣзныя и фарфоровыя трубки или примѣняютъ однѣ только фарфоровыя, которыя внутри должны быть выглазурованы.

#### с). Улавливаніе мелкихъ частицъ (пыли).

Чтобы удержать (т. е. отдѣлить) смолистыя части, пыль и золу, фарфоровую трубку наполняютъ частью свободно набитымъ азбестомъ, или же, гдѣ количество пыли довольно значительно, включаютъ широкую ванну (жестяной ящикъ) съ проволочными ситами.

---

Для соединенія трубки, берущей газъ изъ печи, съ улавливающимъ аппаратомъ вставляютъ въ коненъ ея болѣе тонкую стеклянную трубку, на которую уже затѣмъ надѣваютъ резиновую трубку. Для закрытія кольцеобразнаго отверстія употребляютъ пробку, а въ моментъ вставленія смазываютъ ее толстымъ слоємъ гипса, пробка всаживается такъ глубоко, чтобъ конецъ трубки, берущей газъ изъ печи, ос-

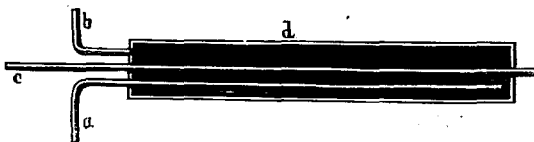
тался свободнымъ. Свободное пространство замазываютъ замазкой, состоящей, самое лучшее, изъ глицерина со свинцовымъ глѣтомъ и сурикомъ (послѣдніе два въ равныхъ частяхъ).

Если есть поводъ опасаться дѣйствія газовъ на стѣнки металлической трубки, выводящей газъ изъ печи, то трубку эту слѣдуетъ охлаждать; при этомъ весь избытокъ воды въ газѣ будетъ одновременно конденсироваться, такъ что она не попадетъ въ пріемный аппаратъ.

Газы изслѣдуются всегда насыщенными водяными парами при комнатной температурѣ. Открываютъ холодильникъ передъ трубкой, выводящей газъ изъ печи и пропускаютъ непрерывно воду въ соответствующемъ количествѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ быть рекомендовано одновременное измѣреніе температуры.

Холодильникъ состоитъ изъ концентрической трубы, черезъ которую протекаетъ вода въ направленіи противоположномъ теченію газовъ или же въ которой находится еще одна, но болѣе узкая трубка, которая заставляетъ воду пройти двойной путь, какъ это видно изъ фиг. 85. Холодильникъ дѣлаютъ большей частью изъ мѣди.

Фиг. 85.

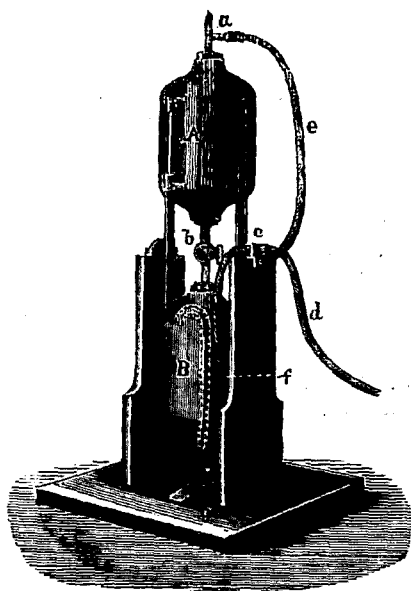


Холодильникъ.

Только въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ газы, которые должны быть взяты, находятся уже подъ такимъ давленіемъ, что они безъ особыхъ приспособленій, протекаютъ черезъ газоберущій и газоулавливающий аппараты; обыкновенно же газы высасываются. Для высасыванія самымъ простымъ приспособленіемъ служить обыкновенная стеклянка наполненная водой, которая выливается черезъ кранъ у самаго дна или же посредствомъ сифона. Въ послѣднемъ случаѣ горло колбы (или стеклянки) закрывается пробкой съ двумя отверстіями, черезъ одно изъ нихъ проходитъ стеклян-

ная трубка почти до дна снаружи она соединена посредством резиновой трубки со стеклянной трубкой, служащей сифономъ. На резиновую трубку надѣтъ зажимъ, служащій для регулированія выхода воды. Вторая стеклянная трубка (черезъ второе отверстіе) опущена въ стклянку не глубоко. При многократномъ высасываніи изъ одного и того же мѣста употребляютъ обыкновенно постоянные аппараты съ кранами, изъ которыхъ можетъ быть выпущено любое количество воды, измѣряемое по водомѣрной трубкѣ (съ дѣлениями). Очень удобнымъ оказывается всасывающій насосъ двойного дѣйствія Муепске въ Берлинѣ, изображенный на фиг. 86. Онъ имѣетъ то преимущество, что долженъ быть только

Фиг. 86.



Всасывающій насосъ двойного дѣйствія.

Фиг. 87.



Пульверизаціонный насосъ.

одинъ разъ наполненъ водой. Сосуды А и В изъ цинковой жести соединены между собою трубкой *b* съ краномъ и подвѣшены такъ, что могутъ качаться. Укрѣпленіе ихъ (т. е. воспрепятствованіе качанію) производится пружиной *y*, находящейся на штативѣ аппарата. Резиновыя трубки *e* и *f* соединены съ одной стороны съ трубками, обозначенными пун-

ктиромъ и находящимися внутри сосудовъ, а съ другою стороны съ просверленными надставками (Ansätzen) подшипника *c*, такъ что каждый разъ верхній сосудъ соединенъ съ всасывающей трубкой *d*, а нижшій сосудъ съ наружнымъ воздухомъ. Два водомѣрныхъ стекла указываютъ, когда вода вытечетъ изъ верхняго сосуда и тогда аппаратъ поворачиваютъ на 180°. Если вблизи имѣется водопроводъ, то газъ высасываютъ посредствомъ пульверизаціоннаго насоса, трубка *a* котораго соединена съ водопроводомъ, а трубка *b* съ трубой, берушей газъ изъ печи.

Для малыхъ количествъ газа достаточно въ качествѣ высасывателя употреблять резиновый насосъ, который состоитъ изъ крѣпкостѣннаго каучуковаго сосуда, съ уживающагося къ обоимъ концамъ; онъ имѣетъ два кожаныхъ клапана, изъ которыхъ одинъ — выпускной клапанъ — открывается, а другой — впускной закрывается, какъ только сосудъ сдавливается; при уничтоженіи давленія, а значить, при произвольномъ расширеніи стѣнокъ, происходитъ какъ разъ обратное явленіе.

## 2. Улавливаніе газовъ.

Газы большею частью улавливаютъ въ томъ состояніи, въ которомъ они выдѣляются изъ образующихъ ихъ аппаратовъ или частей печи, т. е. не высушенными, но ихъ обыкновенно предварительно охлаждають.

Газоуловитель насаживаютъ на конецъ всасывающей или проводящей трубки. Аппаратъ этотъ состоитъ изъ стеклянной трубки, 18—24 милл. ширины, которую на обонхъ концахъ вытягиваютъ въ тонкія трубочки. Каждый тонкій конецъ имѣетъ въ длину отъ 100 до 150 милл. Если газъ требуется уловить въ сухомъ видѣ, то между свинцовой и стеклянной трубкой ставятъ еще трубку съ хлористымъ кальціемъ.

Прежде чѣмъ соединить съ газоуловителемъ, газъ нѣкоторое время пропускаютъ черезъ проводящую трубку; соединеніе съ газоуловителемъ происходитъ при помощи резиновой трубки съ зажимомъ. Если вслѣдствіе слишкомъ высокой температуры газовъ употребленіе резиновой труб-

ки допустимо быть не можетъ, то желѣзный или свинцовый конецъ проводящей трубки долженъ быть снабженъ металлическимъ краномъ, или долженъ быть охлаждаемъ.

Понятно, что при улавливаніи водяного пара въ хлор-кальціевой трубкѣ, газы не должны быть предварительно охлаждаемы ниже  $100^{\circ}$ , въ противномъ случаѣ мы въ хлор-кальціевой трубкѣ не найдемъ полного содержанія воды въ газахъ.

Когда соединеніе аппарата съ проводящей трубкой установлено, то опять таки даютъ газу въ теченіи нѣсколькихъ минутъ протекать, затѣмъ закрываютъ зажимъ (соотвѣтственно металлическому крану въ трубкѣ) и плотно спаиваютъ концы и мѣста соединеній отдѣльных частей посредствомъ паяльной трубки, которая, самое лучшее, соединена непосредственно съ соотвѣтствующей лампочкой — см. фиг. 88 <sup>1)</sup>.



Паяльная трубка  
Бунзена.

Фиг. 89.



Собира-  
тельная  
трубка.

Высушенные или сухіе газы можно также собирать въ газометръ, наполненномъ льнянымъ или деревяннымъ масломъ <sup>2)</sup>.

Однако-жъ мѣстныя условія рѣдко допускаютъ установку газометра.

Если газы не остаются долгое время не изслѣдованными, а остаются въ газособирающихъ только до тѣхъ поръ, пока будутъ доставлены въ лабораторію, то употребляютъ широкую трубку, вытянутую на обоихъ концахъ и соединяемую по-

<sup>1)</sup> Это предложено Бунзеномъ въ его газометрическихъ методахъ 1857, стр. 3.

<sup>2)</sup> Газометръ можетъ быть также наполненъ водой, на поверхности которой плаваютъ слой масла, если только газъ вводятъ сверху.

средствомъ резиновыхъ трубокъ съ проводящей трубкой и всасывателемъ. По наполненіи газомъ, резиновыя трубки закрываются зажимами.

Такая трубка изображенъ на фиг. 89.

Если газы будутъ изслѣдованы немедленно, то ихъ сейчасъ же впускаютъ въ калиброванный сосудъ извѣстнаго объема, большей частью, въ 100 куб. сант.

### 3. Анализъ газовъ.

Точный анализъ газовъ, какъ онъ выработанъ и описанъ Бунзеномъ (ср. томъ II, стр. 398 и д.) для техники не пригоденъ, такъ какъ для выполненія его требуется слишкомъ много времени и слишкомъ дорогіе аппараты. Для практики же изслѣдованіе газовъ производится по слѣдующимъ основнымъ положеніямъ:

Влажность опредѣляется посредствомъ поглощенія хлорнымъ кальціемъ во взвѣшенной трубкѣ, т. е. — по вѣсу.

Угльная кислота опредѣляется по объему посредствомъ поглощенія растворомъ ѣдкаго кали (1 часть ѣдкаго кали на 2 части воды).

Кислородъ опредѣляется также посредствомъ поглощенія щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты (25 гр. пирогалловой кислоты растворяютъ въ небольшомъ количествѣ горячей воды и прибавляютъ 150 куб. сант. концентрированного раствора ѣдкаго кали).

Окись углерода — посредствомъ поглощенія ея растворомъ однохлористой мѣди. Послѣдній готовятъ слѣдующимъ образомъ: 10,3 гр. окиси мѣди растворяютъ въ 100 до 200 куб. сант. концентрированной соляной кислоты и слабо нагрѣваютъ съ мѣдной проволокой до полного обезцвѣченія, затѣмъ при разбавленіи водой осаждаютъ однохлористую мѣдь, жидкость декантируютъ и осадокъ растворяютъ въ амміакѣ (амміачный растворъ); или же 17 гр. мѣднаго порошка, полученнаго раскисленіемъ мѣдной окалины крахмаломъ, вмѣстѣ съ 86 гр. мѣдной окалины растворяютъ въ 1086 гр. хлористоводородной кислоты уд. с. 1,124 и оставляютъ эту, вначалѣ темную, жидкость стоять съ мѣдной проволокой и мѣдными опилками, пока она не превратится въ безцвѣтную жидкость (солянокислый растворъ).

Тяжелые углеводороды поглощаются дымящейся серной кислотой.

Водородъ опредѣляется сожиганіемъ въ воду (въ присутствіи кислорода или воздуха) при помощи нагрѣтаго палладіеваго азбеста.  $\frac{2}{3}$  объема, до которыхъ уменьшился первоначальный объемъ, составляетъ водородъ.

Легкій углеводородъ (Метанъ) сожигаютъ при помощи взрыва или въ накаленной платиновой капиллярной трубкѣ, примѣшавъ избытокъ воздуха или кислорода, и объемъ его опредѣляется тогда по объему образующейся при этомъ угольной кислоты, который въ свою очередь опредѣляется при помощи ѣдкаго кали.

#### а) Способъ Orsat.

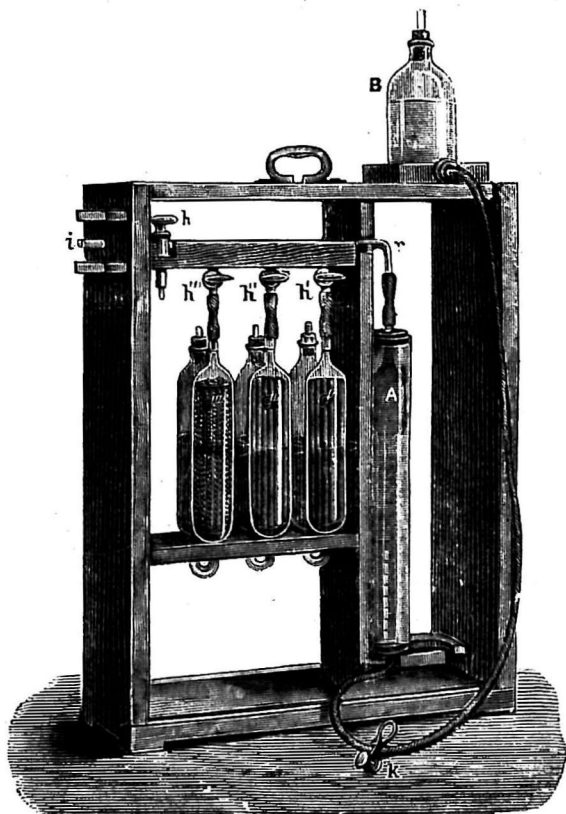
По способу Orsat въ газахъ непосредственно опредѣляются только угольная кислота, кислородъ и окись углерода, азотъ же вычисляютъ по разности.

Аппаратъ для этого изображенъ на фигурѣ 90.

Измѣрительный сосудъ А соединяется внизу посредствомъ изогнутой подъ прямымъ угломъ стеклянной трубки, а также резиновой трубки съ регулирующей стклянкой В, наполненной водой до  $\frac{2}{3}$  своего объема. Измѣрительный сосудъ имѣетъ двѣ мѣтки, объемъ между ними равенъ 100 куб. сант.; въ нижней цилиндрической части (30 куб. сант.) сосудъ раздѣленъ на дѣленія въ 0,2 куб. сант. Для точныхъ пробъ измѣрительный сосудъ окруженъ цилиндромъ съ водою (для удержанія одинаковой температуры), какъ это видно изъ чертежа (фиг. 90). Наверху измѣрительный сосудъ соединенъ посредствомъ резиновой трубки со стеклянной капиллярной трубкой *r*, второй конецъ которой имѣетъ кранъ *h* о трехъ ходахъ (служащій для сообщенія и разобщенія трехъ трубокъ или сосудовъ попарно). Трубка *r* имѣетъ три отростка съ кранами *h'*, *h''*, *h'''*, которые соединены съ U-образными сосудами для поглощенія: *C'* (съ ѣдкимъ кали), *C''* (со щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты), *C'''* (съ растворомъ однохлористой мѣди), для послѣдовательнаго поглощенія угольной кислоты, кислорода и окиси углерода. Внутри сосудовъ для поглощенія *C'* и *C''* впаяны многочисленные стеклянные трубочки, которыя при опусканіи жид-

кости остаются, однако, смоченными и тѣмъ представляютъ большую поверхность для поглощенія газа. Въ сосудѣ С''' трубки эти снабжены спиралями изъ мѣдной проволоки.

Фигура 90.



Аппаратъ Orsat.

**Пользованіе аппаратомъ.** Измѣрительный сосудъ А наполняютъ до верхней мѣтки водою. Для этой цѣли открываютъ кранъ *h*, поднимаютъ сосудъ В и открываютъ зажимъ *k*, послѣ этого сосудъ В опускаютъ по возможности ниже (ставятъ подъ столъ), открываютъ зажимъ *k*, открываютъ кранъ *h'*, всасываютъ (поднимаютъ) растворъ ѣдкаго кали въ сосудѣ С' до верхней мѣтки и закрываютъ затѣмъ кранъ *h'*. Послѣ этого измѣрительный сосудъ наполняютъ опять водою и поступаютъ съ содержимымъ сосудовъ С'' и С''' аналогично, какъ съ жидкостью въ С'. Те-



перь аппаратъ готовъ къ употребленію. Измѣрительный сосудъ А наполняютъ опять водой до мѣтки; затѣмъ отро-стокъ *i* соединяютъ съ сосудомъ, содержащимъ газъ, пово-рачиваютъ кранъ *h* такъ, чтобы установить сообщеніе съ измѣрительнымъ сосудомъ А (кранъ *h* поворачиваютъ на 90°), опускаютъ сосудъ В, даютъ водѣ опуститься ниже нижней мѣтки и прерываютъ сообщеніе сосуда А съ газо-проводомъ, для чего поворачиваютъ кранъ *h*. Такъ какъ въ капиллярной трубкѣ содержался еще воздухъ, то газъ вы-пускаютъ раза два наружу и повторяютъ операцію до на-полненія газомъ, свободнымъ отъ воздуха. Теперь количе-ство газа устанавливаютъ подыманіемъ сосуда В, а изли-шекъ давленія надъ атмосфернымъ устраняютъ, открывъ на одинъ моментъ кранъ *h*, послѣ чего въ измѣрительномъ со-судѣ имѣемъ 100 куб. сант. газа при атмосферномъ давленіи.

Послѣ этого газъ переводятъ сперва въ *C'* и, подымая и опуская нѣсколько разъ сосудъ В, приводятъ газъ въ соприкосновеніе со щелочью; это повторяютъ до тѣхъ поръ, пока получимъ постоянный (болѣе неизмѣняю-щійся) объемъ остающагося газа. Для этой цѣли сосудъ В подымаютъ настолько, чтобы уровень воды въ немъ совпалъ съ уровнемъ воды въ измѣрительномъ сосудѣ. Также по-ступаютъ при поглощеніи кислорода и окиси углерода.

Положеніе уровня воды въ измѣрительномъ сосудѣ по-зволяетъ непосредственно отсчитывать объемъ поглощен-наго газа въ процентахъ. Пользуясь аппаратомъ, нужно всегда обращать вниманіе на то, что при переведеніи газа въ поглощающіе сосуды, слѣдуетъ отмѣчать мѣтку на измѣрительномъ сосудѣ, а при обратномъ выса-сываніи оставшагося газа изъ сосудовъ для поглощенія, слѣдуетъ наблюдать, чтобы жидкость въ нихъ не подыма-лась выше вытравленной на нихъ мѣтки. Прежде чѣмъ от-считывать, даютъ водѣ стечь со стѣнокъ измѣрительнаго сосуда (одну — двѣ минуты).

Очень важно, чтобы весь кислородъ былъ удаленъ прежде, чѣмъ пускать газъ въ сосудъ *C'''*, такъ какъ рас-творъ хлористой мѣди поглощаетъ не только окись угле-рода, но и оставшіися кислородъ.

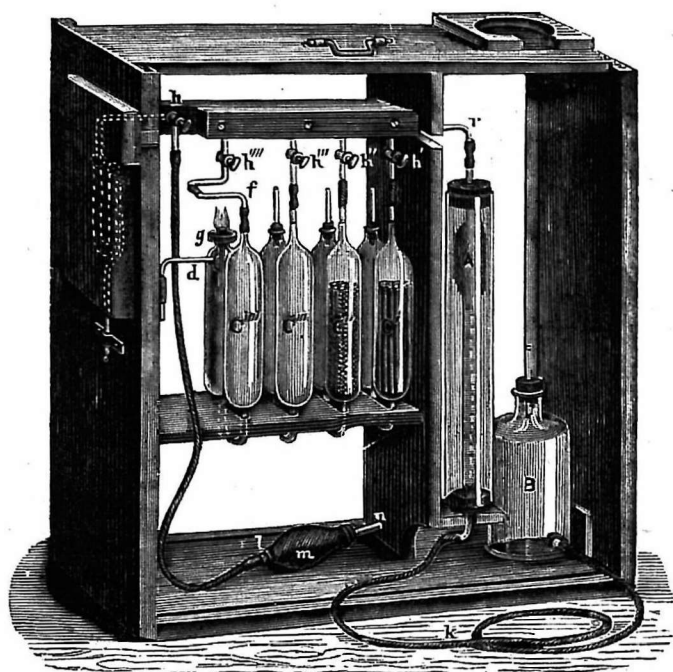
Кислородъ и окись углерода поглощаются гораздо мед-леннѣе, чѣмъ угольная кислота.

**Видоизмѣненіе аппарата Лунге.** Аппаратъ Orsat-Lunge даетъ возможность опредѣлить, помимо угольной кислоты, кислорода и окиси углерода, еще и водородъ. Онъ изображенъ на фиг: 91.

Въ общемъ аппаратъ этотъ совершенно сходенъ съ аппаратомъ Orsat. Прибавлены только отростокъ  $h'''$  съ краномъ, соединительная трубка  $f$ , дважды изогнутая подъ прямымъ угломъ, да сосудъ для поглощенія  $C'''$ , который наполненъ водой. Въ колѣнчатой трубкѣ  $f$  находится губчатый палладій или палладіевый азбестъ, а подъ нею—спиртовая лампочка  $g$  для нагрѣванія.

Когда угольная кислота, кислородъ и окись углерода вышеописаннымъ способомъ уже опредѣлены, то въ измѣ-

Фигура 91.



Аппаратъ Orsat-Lunge,

рительный сосудъ А всасываютъ значительное количество воздуха, такимъ образомъ получается смѣсь изъ газоваго остатка съ воздухомъ, и измѣряютъ объемъ этой смѣси.

Послѣ этого капиллярную трубочку съ губчатымъ палладіемъ нагрѣвають слабо на спиртовой лампочкѣ, поднимаютъ высоко сосудъ В, открываютъ кранъ *h'''*, пропускаютъ весь газъ черезъ капиллярную трубочку въ сосудъ *C'''* и высасываютъ затѣмъ обратно въ измѣрительный сосудъ, такъ что газовая смѣсь протекаетъ дважды черезъ нагрѣтую капиллярную трубочку. Черезъ нѣсколько минутъ отсчитываютъ объемъ. Разность объемовъ, помноженная на  $\frac{2}{3}$ , дастъ процентное содержаніе водорода, которое заключалось въ первоначальной газовой смѣси.

Палладіевый азбестъ готовятъ слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>: 1 гр. палладія растворяютъ въ царской водкѣ, выпариваютъ растворъ до суха и полученный хлористый палладій растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ воды. Къ раствору прибавляютъ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ муравьинокислаго натрія, а затѣмъ углекислаго натрія до щелочной реакціи и прибавляютъ 1 гр. волокнистаго азбеста, вслѣдствіе чего образуется густая масса. Массу эту слегка высушиваютъ, а потомъ нагрѣваютъ на водяной банѣ, послѣ чего ее размягчаютъ въ теплой водѣ и промываютъ на воронкѣ водой для удаленія оставшихся солей. Полученное такимъ образомъ вещество содержитъ 50% палладія.

### b) Способъ Bunte.

Газовая бюретка Bunte изображена на фиг. 92.

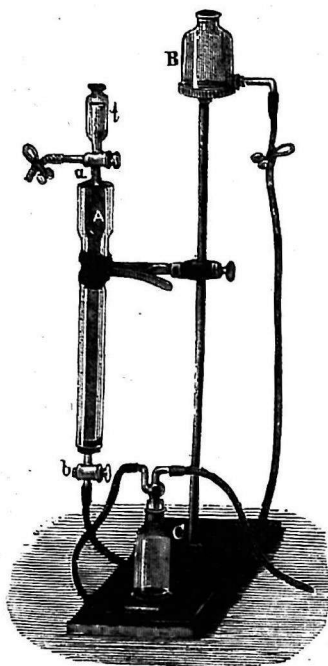
Способъ основанъ на употребленіи одного и того же сосуда, какъ для измѣренія, такъ и для всѣхъ поглощеній, поэтому бюретка послѣ каждой операци должна быть вымыта. Бюретка для этой цѣли, а также и для взбалтыванія, вставлена и укрѣплена на вращающемся штативѣ, изъ котораго она легко можетъ быть вынута (когда это требуется для взбалтыванія).

Измѣрительная трубка А (фиг. 92) имѣетъ воронкообразную насадку *t* съ мѣткой и закрывается на верху краномъ о трехъ ходахъ — *a*, а внизу простымъ краномъ *b*. Пространство между обоими кранами имѣетъ немного болѣе

<sup>1)</sup> Сравн. Winkler, „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“. стр. 145.

110 куб. сант. и въ нижней болѣе узкой цилиндрической части раздѣлено на 30 сант., при чемъ дѣленія нанесены въ 1 куб. сант. и въ  $\frac{1}{5}$  кубическаго сантиметра. Черта, соотвѣтствующая 100 сант., совпадаетъ съ отверстіемъ верхняго крана *a*, нулевая черта находится на 6—8 сант. выше крана *b*. Измѣреніе газа происходитъ всегда подъ суммой давленія — атмосфернаго и столба воды, находящагося въ воронкѣ и достигающаго черты на ней <sup>1)</sup>.

Фиг. 92.



Газовая бюретка Bunte.

Аппаратъ этотъ употребляютъ слѣдующимъ образомъ: бюретку *A* наполняютъ водой, для чего нижній конецъ ея—*b* соединяютъ съ сосудомъ *B*, поставленнымъ довольно высоко; наполненіе идетъ до тѣхъ поръ, пока вода не начнетъ вытекать изъ *a*, тогда кранъ *a* поворачиваютъ на  $90^\circ$  и даютъ водѣ подняться до черты *t* воронкообразной насадки, послѣ чего кранъ *b* закрываютъ и снимаютъ резиновую трубку.

Теперь сосудъ *A* соединяютъ со стеклянкой, содержащей испытуемый газъ (послѣ того, какъ всѣ проводящія трубки наполнены этимъ газомъ) и, выпуская воду черезъ кранъ *b*, тѣмъ самымъ всасываютъ газъ въ *A* (ниже нулевой черты). Тогда закрываютъ кранъ *b* и зажимъ при *a* и сжимаютъ газъ до нулевой черты водою, которую впускаютъ снизу изъ стеклянки *B*, послѣ чего давленіе газа приводятъ къ атмосферному, что достигается тѣмъ, что кранъ *a* открываютъ на одинъ моментъ, послѣ чего работа ведется слѣдующимъ образомъ.

Верхній кранъ *a* долженъ быть закрытъ; открываютъ кранъ *b* и высасываютъ воду дѣйствіемъ стеклянки *C* почти до крана *b*, тогда *b* закрываютъ, *C* удаляютъ и всасываютъ

<sup>1)</sup> Сравн. Winkler, „Gasanalyse“ 1892, стр. 84.

въ *A*: поглощающее вещество изъ фарфоровой чашечки открывъ кранъ *b*. Послѣ этого закрываютъ рукой верхнее отверстіе воронкообразнаго верха бюретки *t* и хорошо взбалтываютъ жидкость, затѣмъ всасываютъ еще разъ, уравнивая давленіе внутри и внѣ сосуда *A* (короткимъ открываніемъ крана *a*) и производятъ отсчитываше. Отмываютъ первый реактивъ водой, которую впускаютъ въ *a* и выпускаютъ изъ *b* и всасываютъ второй реактивъ. Поглощающіе реактивы здѣсь тѣ-же самые, что и въ аппаратѣ *Orgsat*. Промывать слѣдуетъ каждый разъ весьма тщательно, а подѣ конецъ водой, содержащей соляную кислоту.

Изображенный на фигурѣ водяной кожухъ вокругъ бюретки *A* обыкновенно въ желѣзозаводскихъ лабораторіяхъ не употребляется, такъ какъ онъ затрудняетъ взбалтываніе и отсчитываніе, и если комнатная температура мѣняется не быстро, то онъ вообще излишенъ.

Аппаратъ этотъ можетъ быть употребленъ только для опредѣленія угольной кислоты, кислорода и окиси углерода.

Для того, чтобы можно было опредѣлить и водородъ, включаютъ еще одну бюретку и газъ, смѣшанный съ воздухомъ, пропускаютъ надъ раскаленной спиралью изъ палладіевой проволоки.

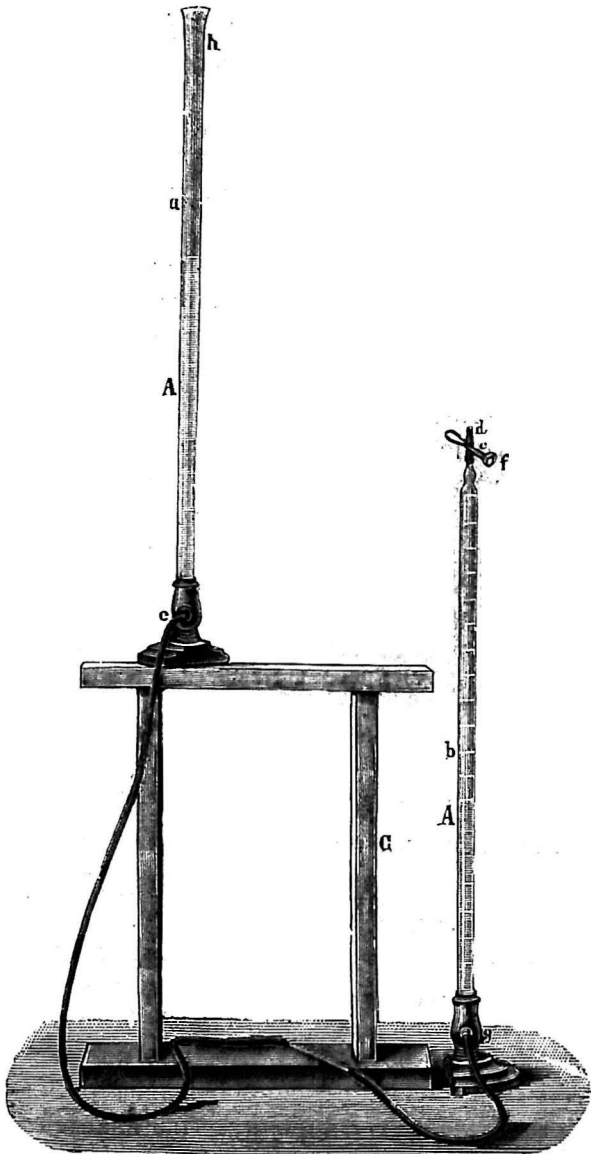
### с) Способъ Ненрел'я.

Способъ Ненрел'я отличается отъ обоихъ вышеописанныхъ тѣмъ, что отдѣльные сорта газовъ опредѣляются въ разныхъ отдѣльныхъ аппаратахъ. Способъ этотъ допускаетъ самыя точныя и самыя полныя изслѣдованія газовъ и темная сторона его заключается только въ требованіи значительнаго количества аппаратовъ.

Употребляемая здѣсь газовая бюретка состоитъ изъ измѣрительной трубки *b* (фиг. 93) и трубки уровня (*Niveaurohr*) *a*. Трубка *b* градуирована (100 куб. сант.). Обѣ трубки соединены между собою резиновой трубкой, которая разрѣзана пополамъ, и обѣ половины ея соединены стеклянной трубочкой. На капиллярную трубочку *c* надѣвается кусокъ резиновой трубки. Посредствомъ зажима *f* плотно закрывается измѣрительная трубка *b*. Соединеніе между отдѣльными га-

зовыми пипетками производится посредством U—образной капиллярной трубочки, которая вставляется въ каучуковую трубку *d*.

Фиг. 93.



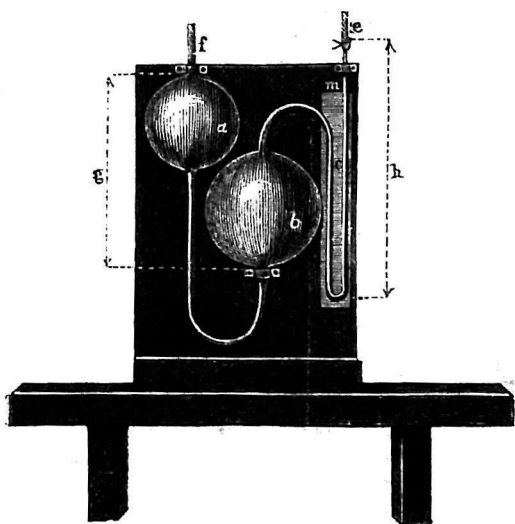
Газовая бюретка.

Пипетокъ употребляютъ столько, сколько произведено будетъ поглощеній или взрывовъ.

Обыкновенная пипетка для поглощенія изображена на фиг. 94.

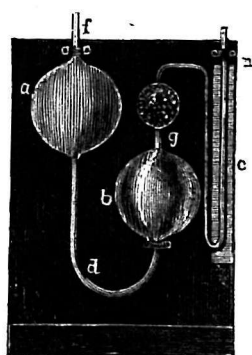
Она состоитъ изъ двухъ стеклянныхъ шаровъ *a* и *b* съ соединительной трубкой *d*, затѣмъ изъ капиллярной трубки *c*, сзади которой, для облегченія отсчитыванія, находится полоска изъ молочнаго стекла. Реактивъ вливается черезъ отростокъ *f*. Отверстіе *f* закрываютъ пробкой, а отверстие *e* — стеклянной палочкой; они должны быть закрыты все время, пока пипетка не находится въ употребленіи.

Фиг. 94.



Пипетка для поглощенія.

Фиг. 95.



Пипетка для дымящейся сѣрной кислоты.

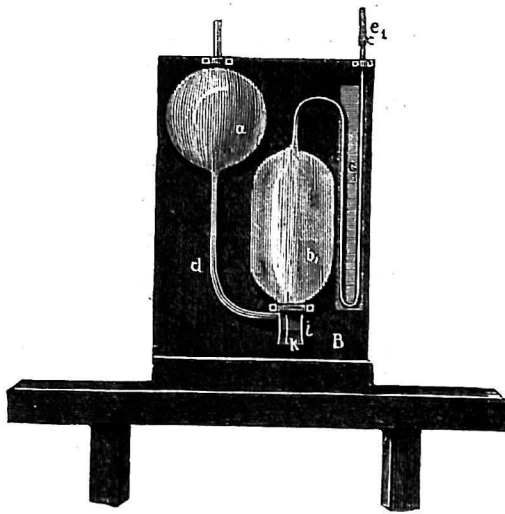
Для медленно дѣйствующихъ реактивовъ, напр. для дымящейся сѣрной кислоты или бромной воды, употребляютъ пипетку, изображенную на фиг. 95, имѣющую третій шаръ *g*, наполненный кусками стекла.

Послѣдніе смочены при протокѣ газовъ жидкостью и тѣмъ ускоряютъ поглощеніе.

Пипетка съ тубулусомъ изображена на фиг. 96. Она допускаетъ наполненіе твердыми кусками черезъ горло *i*.

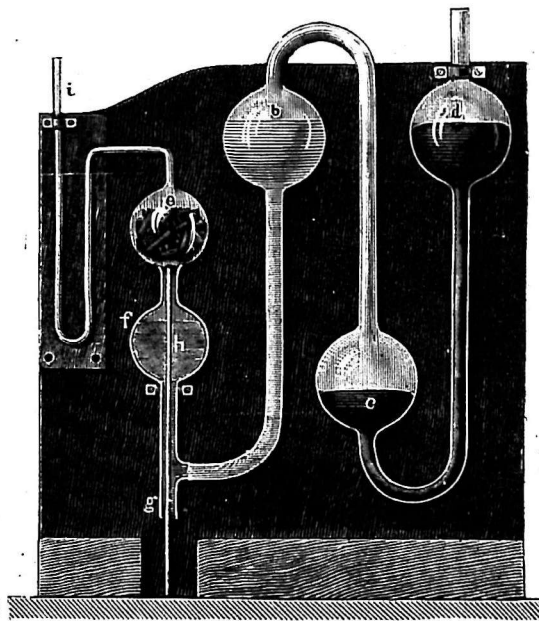
Для опредѣленія водорода употребляютъ сложную пипетку, изображенную на фигурѣ 97. Черезъ трубчатый

Фиг. 96.



Пипетка съ тубулусомъ.

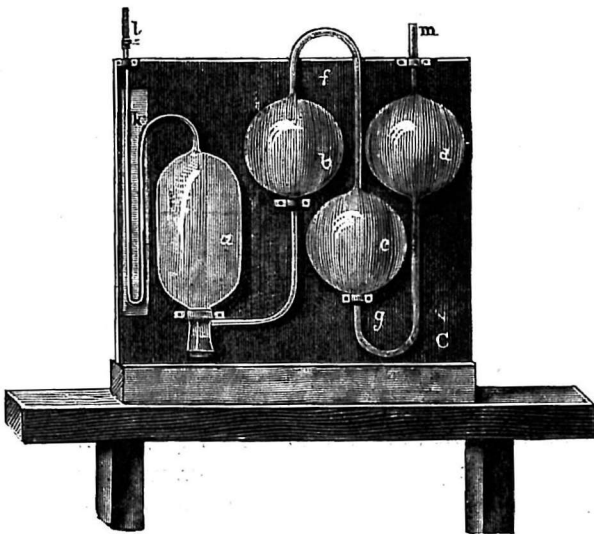
Фиг. 97.



Пипетка для опредѣленія водорода.

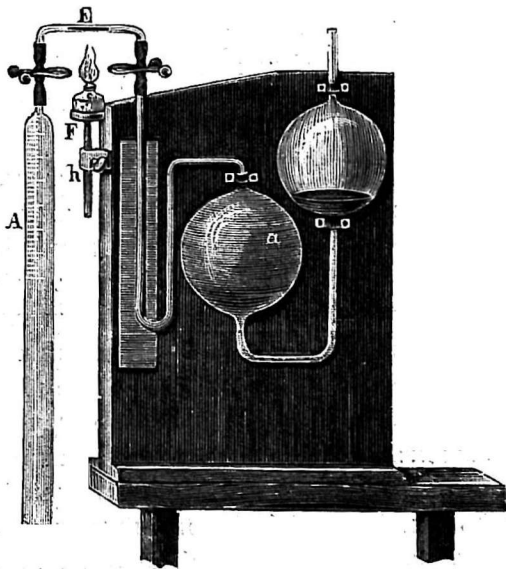


Фиг. 98.



Сложная пипетка для поглощения.

Фиг. 99.



Пипетка для сжигания.

отростокъ *g* пропущена стеклянная палочка *h* до шара *e*.  
Стеклянная палочка укрѣплена посредствомъ резиновой

трубки и служить для того, чтобы удержать въ шарѣ куски химически чистаго цинка, которые вкладываются въ шаръ, переворачивая весь аппаратъ. Ртутный запоръ въ шарѣ *d* служитъ для прегражденія доступа воздуху въ аппаратъ <sup>1)</sup>.

Обыкновенную сложную пипетку для поглощенія изображаетъ фиг. 98.

Она состоитъ изъ двухъ паръ шаровъ *ab* и *cd*; пара шаровъ *ab* служитъ для приема реактива, а пара *cd* частью наполнена водой, которая служитъ запоромъ.

Пипетка для сожиганія изображена на фиг. 99. Капиллярная трубка для сожиганія *E* нагревается спиртовой лампой *F*.

Пипетка для взрывовъ изображена на фигурѣ 100. Она похожа на обыкновенную пипетку для поглощенія, но имѣетъ въ шейкѣ *f* двѣ впаянныя платиновыя проволоки. Она наполняется ртутью, а не водой, ибо послѣдняя въ моментъ взрыва поглотила бы много угольной кислоты. Передъ взрывомъ резиновая трубочка *e* закрывается крѣпкимъ зажимомъ, также закрывается и кранъ *d*. Послѣ взрыва открываютъ кранъ *d* и остатокъ газа вводятъ въ измѣрительный или поглощающій аппаратъ.

Употребленіе аппарата для изслѣдованія газовъ, насыщенныхъ всегда водяными парами, производится слѣдующимъ образомъ <sup>2)</sup>:

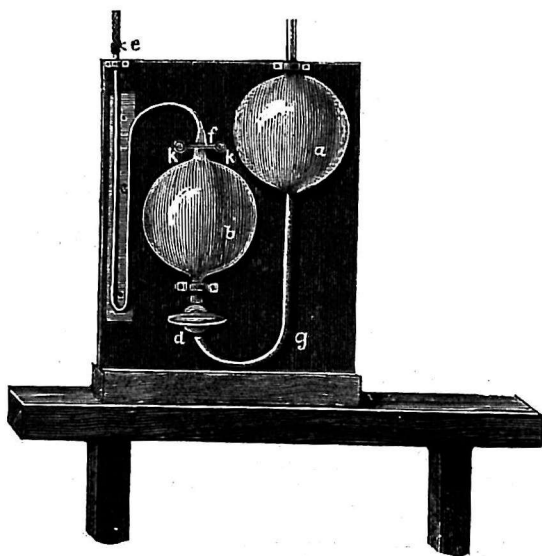
Угольная кислота. Пипетка для ѣдкаго кали, закрытая на концѣ капиллярной трубки зажимомъ (фиг. 94, стр. 389), соединяется съ измѣрительной трубкой посредствомъ U—образно изогнутой капиллярной трубочки. Ёдкое кали, приготовленное раствореніемъ 1 части гидрата окиси калия въ 2 частяхъ воды, отстоитъ отъ зажима на 4—5 сант. При закрываніи, воздухъ изъ каучуковой трубочки выдавливается. Послѣ этого поднимаютъ высоко трубку уровня *a*, открываютъ зажимъ бюретки, а затѣмъ зажимъ пипетки и заставляютъ воду подняться въ измѣрительной трубкѣ *b*—фиг. 101—такъ высоко, чтобы уровень ея находился въ серединѣ соединительной капиллярной трубки, послѣ чего оба

<sup>1)</sup> Срав. Gasanalytische Methoden von D-r. W. Hempel, 2 Aufl. стр. 103 и сл.

<sup>2)</sup> Ср. Post 1. 128; Winkler, Gasanalyse, стр. 101; Blair, стр. 280.

зажима закрываютъ. Теперь вынимаютъ соединительную капиллярную трубочку изъ резиновой трубки пипетки и послѣднюю хорошо взбалтываютъ, отчего газъ приходитъ въ тѣсное соприкосновеніе съ растворомъ ѣдкаго кали. По окончаніи поглощенія, пипетку опять соединяютъ съ измѣрительной трубкой (посредствомъ капиллярной трубки Е (фиг. 101), опускаютъ трубку уровня (*a*), открываютъ зажимы и газъ входитъ въ измѣрительную трубку.

Фиг. 100.



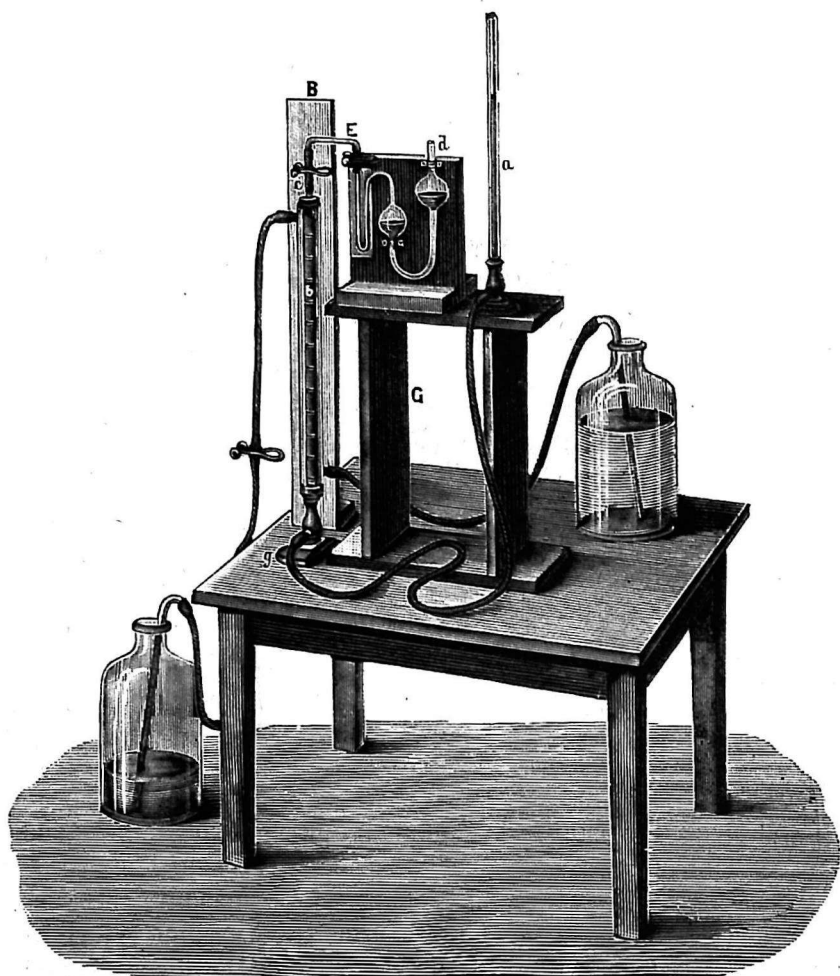
Пипетка для взрывовъ.

При этомъ слѣдятъ за капиллярной трубкой пипетки, и какъ только растворъ ѣдкаго кали достигъ въ ней прежней своей высоты, — моментально закрываютъ зажимъ. Послѣ того, какъ зажимъ *c* измѣрительной трубы закрыть, устанавливаютъ черезъ  $1\frac{1}{2}$ —2 минуты поверхности жидкостей въ *b* и *a* на одномъ уровнѣ и производятъ отсчетываніе.

Если вмѣсто простой газовой пипетки (фиг. 94) употребить пипетку съ тубулусомъ (фиг. 96, стр. 390) и если послѣднюю наполнить кусками свернутой желѣзной проволоки, то для полного поглощенія достаточно только одинъ разъ пропустить и высосать газъ.

Кислородъ поглощаютъ въ сложной пипеткѣ (фиг. 98 стр. 391), наполненной пирогалловой кислотой. Последнюю готовятъ, смѣшавъ 1 объемъ 25 процентнаго раствора

Фиг. 101.



Аппаратъ для опредѣленія газовъ съ обыкновенной пипеткой для поглощенія.

пирогалловой кислоты съ 6 объемами 60 процентнаго раствора ѣдкаго кали, или же раствореніемъ 25 гр. пирогалловой кислоты въ небольшомъ количествѣ горячей воды и 150

куб. сант. концентрированного раствора жидкого кали (1 часть гидрата окиси калия в 3-х частях воды).

Окись углерода поглощают солянокислым раствором однохлористой мѣди, который готовятъ, смѣшавъ 86 гр. окиси мѣди съ 17 гр. порошка металлической мѣди (полученнаго раскисленіемъ окиси мѣди крахмаломъ) и растворивъ смѣсь въ 1086 гр. хлористоводородной кислоты уд. в. 1,124; растворъ сохраняютъ въ колбѣ, въ которую вложена мѣдная спираль, достигающая горла колбы, и ли-же употребляютъ амміачный растворъ однохлористой мѣди, который готовятъ раствореніемъ 10,3 гр. мелко измельченной окиси мѣди въ 100—200 куб. сант. неочищенной концентрированной соляной кислоты; растворъ сохраняютъ положивъ въ него мѣдную проволочную сѣтку, пока онъ не обезцвѣтится, послѣ чего растворъ вливаютъ въ 1½—2 литра воды, осадокъ отдѣляютъ декантацией, смываютъ однохлористую мѣдь 100—150 куб. сант. дистиллированной воды, растворъ помѣщаютъ въ колбу емкостью въ 250 куб. сант. и черезъ слабо кислую жидкость пропускаютъ пары амміака до тѣхъ поръ, пока почти вся однохлористая мѣдь не растворится. Жидкость эту вливаютъ въ сложную пипетку для поглощенія. Если поглощеніе происходило при помощи амміачнаго раствора однохлористой мѣди, то послѣ поглощенія пипетку соединяютъ со второй—простой пипеткой, содержащей разбавленную сѣрную кислоту, служащую для удаленія амміачныхъ паровъ; газъ пропускаютъ въ эту пипетку, встряхиваютъ и только теперь вводятъ его обратно въ измѣрительную трубку.

Тяжелые углеводороды поглощаютъ дымящейся сѣрной кислотой въ пипеткѣ съ добавочнымъ шаромъ (фиг. 95 стр. 389). Передъ измѣреніемъ газъ впускаютъ сперва въ пипетку съ жидкимъ кали, чтобы освободить его отъ паровъ сѣрной кислоты. Это поглощеніе производятъ (если оно не происходитъ въ отдѣльной порціи газа) передъ поглощеніемъ кислорода, т. е. тотчасъ по поглощеніи угольной кислоты.

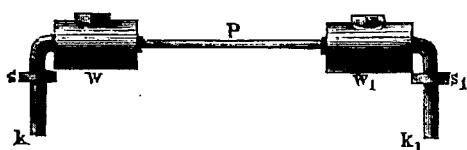
Для опредѣленія тяжелыхъ углеводородовъ, этилена ( $C_2H_4$ ), пропилена и т. д. включаютъ, кромѣ пипетки съ жидкимъ кали, еще пипетку, содержащую бромную воду, угле-

водородъ поглощаютъ бромной водой, затѣмъ газъ пропускаютъ для поглощенія находящихся въ немъ паровъ брома, черезъ пипетку съ ѣдкимъ кали и тогда уже измѣряютъ, однако-жъ примѣненіе дымящейся сѣрной кислоты слѣдуетъ предпочесть употребленію бромной воды.

Водородъ опредѣляютъ изъ газоваго остатка по удаленіи вышеупомянутыхъ газовъ; его превращаютъ въ пипеткѣ для сожиганія (фиг. 99, стр. 391) при помощи избытка воздуха въ воду посредствомъ палладіеваго азбеста. Если имѣется много водорода, то его сожигаютъ смѣсью кислорода съ воздухомъ. Въ послѣднемъ случаѣ для опредѣленія водорода берутъ только малую, но отмѣренную часть газа, находящагося въ измѣрительномъ цилиндрѣ.

Легкій углеводородъ (Метанъ  $\text{CH}_4$ ) опредѣляютъ изъ остатка газа, полученнаго послѣ сожиганія водорода

Фигура 102.



и содержащаго еще избытокъ кислорода; опредѣленіе производится въ пипеткѣ для взрывовъ (фиг. 100, стр. 393), прибавленія послѣ еще 25—30 кубнч. сант. гремухаго газа, объемъ котораго былъ отмѣренъ въ измѣрительной трубкѣ. Послѣ взрыва газъ всасываютъ въ пипетку съ ѣдкимъ кали, которая была соединена съ пипеткой для взрыва посредствомъ капиллярной трубки. Послѣ поглощенія въ ней угольной кислоты, газовый остатокъ измѣряютъ снова въ измѣрительной трубкѣ *b*. Объемъ поглощенной угольной кислоты равенъ объему имѣвшагося метана.

Вмѣсто сожиганія посредствомъ взрыва, можно также опредѣлить метанъ посредствомъ сожиганія его, предварительно смѣшавъ съ кислородомъ или воздухомъ, въ накаливаемой платиновой капиллярной трубкѣ.

Послѣдняя изображена на фиг. 102<sup>1)</sup>. Платиновая трубка *p* имѣетъ въ діаметрѣ 0,7 милл. а въ длину 100 милл. и наполнена нѣсколькими тонкими платиновыми проволоками.

<sup>1)</sup> По Dreshmidt и Winkler, Lehrbuch der Techn. Gasanalyse 1893, стр. 164—2) Chem. Untersuch. des Eisens von Blair, deutsch von Rürup стр. 239.

По Blair'y, газовый остатокъ можно также сжечь, пропустивъ его надъ накаленной до красна окисью мѣди; при этомъ образуется угольная кислота и вода. Угольную кислоту поглощаютъ избыткомъ раствора ѣдкаго барита известной крѣпости и избытокъ раствора титруютъ обратномъ растворомъ щавелевой кислоты. Если у насъ имѣется растворъ 5,6314 гр. щавелевой кислоты въ 1 литрѣ воды, то 1 куб. сант. этого раствора соотвѣтствуетъ 1 куб. сант. угольной кислоты или 1 куб. сант. метана при 760 милл. барометрическаго давленія и 0°С. Если имѣется кромѣ того растворъ 14,0835 гр. ѣдкаго барита въ 1 литрѣ воды, то 1 куб. сант. этого раствора соотвѣтствуетъ 1 куб. сант. вышеупомяну- таго раствора щавелевой кислоты.

Для взрыва съ цѣлью опредѣленія метана употребляютъ обыкновенно только часть (10—20 куб. сант.) газового остатка, ибо, если имѣется большое количество легкаго углеводорода, то потребовалось бы столько воздуха (содержащаго только на  $\frac{1}{5}$  своего объема кислорода), что пипетка для взрыва оказалась бы мало помѣстительной.

#### 4. Вычисленіе.

При полномъ газовомъ анализѣ имѣетъ мѣсто слѣдующее вычисленіе, которое соотвѣтствуетъ сообщенному Д-ромъ Clemens Winkler'омъ анализу генераторнаго газа <sup>1)</sup>:

Употребленный объемъ газа = 99,7 куб. сант.

##### А. Опредѣленіе поглощаемыхъ составныхъ частей.

Послѣ поглощенія ѣдкимъ кали 93,8 куб. сант.

уменьшеніе объема . . . 5,9 куб. сант. = 5,92 объем.  
угольной кислоты въ проц.

Послѣ поглощенія дымящейся сѣрной кислотой и удаленія паровъ сѣрной кислоты въ пи-

петкѣ съ ѣдкимъ кали . . . 93,7 куб. сант.

<sup>1)</sup> Winkler, Lehrb. d. Techn. Gasanalyse 8.166.

Уменьшение объема . . . . .	0,1 " " = 0,10 объем.
	тяжелыхъ углеводовъ въ проц.
Послѣ поглощенія щелоч-	
нымъ растворомъ пирогалловой	
кислоты . . . . .	93,7 куб. сант.
Уменьшение объема . . . . .	0,0 куб. сант. = 0,00 объем.
	кислорода въ проц.
Послѣ двойнаго поглощенія	
амміачнымъ растворомъ одно-	
хлористой мѣди . . . . .	71,5 куб. сант.
Уменьшеніе объема . . . . .	22,2 куб. сант. = 22,27 объем.
	оксици углерода въ проц.
Непоглощенный газовой	
остатокъ . . . . .	71,5 куб. сант.

### В. Опредѣленіе водорода.

Непоглощенного газоваго	
остатка (А) . . . . .	71,5 куб. сант.
Газа и кислорода . . . . .	94,8 " "
Отсюда кислорода. . . . .	23,3 " "
Объемъ газа послѣ сожи-	
ганія посредствомъ палладіева-	
го азбеста . . . . .	84,0 " "
Сжатіе (94,8—84,0) . . . . .	10,8 " "
	что соотвѣтствуетъ содержанію:
Водорода (изъ газа) . . . . .	7,2 куб. сант. = 7,22 объем.
	водорода въ проц.
Кислорода. . . . .	3,6 " "
Газоваго остатка . . . . .	84,0 " "

### С. Опредѣленіе метана.

Такъ какъ оставшійся газъ содержитъ для сожиганія имѣющагося количества метана болѣе, чѣмъ достаточное количество кислорода, то онъ можетъ быть непосредственно подвергнуть сожиганію въ платиновой капиллярной трубчкѣ.

Оставшійся объемъ газа (В) 84,0 куб. сант.

Объемъ газа послѣ сожи-	
ганія въ платиновой капилляр-	
ной трубчкѣ. . . . .	78,2 " "



Сжатіе послѣ сожиганія  
(84,0—78,2=) . . . . . 5,8 куб. сент.

Послѣ поглощенія ѣдкимъ  
кали . . . . . 75,3 " "

Уменьшеніе объема . . . . . 2,9 " "

Сжатіе послѣ сожиганія и  
поглощенія полученной уголь-  
ной кислоты (84,0—75,3= . . . . . 8,7 " "

что соотвѣтствуетъ содержащую:

Метана (изъ газа) . . . . . 2,9 куб. сент. = 2,91 объем.  
метана въ проц.

Кислорода . . . . . 5,8 " "

#### D. Опредѣленіе азота.

Непоглощенный газовый  
остатокъ (А) . . . . . 71,5 куб. сент.

въ немъ содержится:

Водорода . . . . . 7,2 куб. сент.

Метана . . . . . 2,9 " "

вмѣстѣ . . . . . 10,1 " "

Остается остатокъ . . . . . 61,4 " " = 61,58 объем.  
азота въ проц.

Составъ опредѣляемаго газа:

Углекислоты . . . . . 5,92 объем. въ проц.

Тяжелыхъ углеводовъ. 0,10 " " "

Кислорода. . . . . 0,00 " " "

Окиси углерода. . . . . 22,27 " " "

Водорода . . . . . 7,22 " " "

Метана . . . . . 2,91 " " "

Азота . . . . . 61,58 " " "

---

100,00 объем. въ проц.

#### Б. С ѣ р а.

Сѣра является въ газахъ желѣзнаго производства въ видѣ сѣроводорода или въ видѣ ангидрида сѣрнистой кислоты. Пары сѣры, которые выдѣляются при обжигѣ сѣрныхъ колчедановъ — не имѣютъ значенія; ихъ количество опредѣляютъ, превративъ сѣру въ сѣрнистый ангидридъ.

## Сѣководородъ.

Опредѣленіе сѣководорода въ газахъ желѣзодѣлательныхъ заводовъ требуется рѣдко. Качественное опредѣленіе сѣководорода въ газахъ производится посредствомъ бумажки, пропитанной растворомъ уксуснокислаго свинца, которую всовываютъ въ стеклянную трубку съ вытянутымъ концомъ и подвергаютъ дѣйствию отходящихъ газовъ, при чемъ окрашиваніе ея въ бурый или черный цвѣтъ указываетъ на присутствіе сѣководорода.

Количественное опредѣленіе содержанія сѣководорода производится примѣненіемъ раствора азотнокислаго серебра въ слабомъ амміакѣ, черезъ который пропускаютъ извѣстный объемъ газа, освободивъ его предварительно отъ твердыхъ или легко сгущаемыхъ составныхъ частей.

Осадокъ, образовавшійся въ растворѣ азотнокислаго серебра (послѣдній находится въ двухъ промывныхъ стеклянкахъ) и представляющій собой сѣрнистое серебро и немного ацетиленоваго серебра, отфильтровываютъ, на фильтрѣ промываютъ водой и обрабатываютъ на фильтрѣ разбавленной хлористоводородной кислотой. Ацетиленовое серебро превращается при этомъ въ хлористое серебро, которое растворяютъ въ слабомъ амміакѣ. Оставшееся чистое сѣрнистое серебро прокаливаютъ въ тиглѣ Розе на воздухѣ, а затѣмъ въ струѣ водорода и взвѣшиваютъ въ видѣ металлическаго серебра. 1 вѣс. ч. металлическаго серебра соотвѣтствуетъ 0,1578 вѣс. част. сѣководорода.

## Сѣрнистая кислота.

Сѣрнистая кислота, собственно ангидридъ ея встрѣчается въ газахъ рудообжигательныхъ печей чаще и содержаніе ея должно быть точно опредѣлено, такъ какъ нерѣдко предписанія полиціи указываютъ на maximumъ количество, которое еще можетъ быть допустимо къ выдѣленію на воздухъ.

Для взятія пробы этихъ газовъ служатъ или большіе сосуды, куда газъ поступаетъ одновременно съ вытеканіемъ изъ нихъ воды, или же самодѣйствующій всасывающій аппаратъ Bonny <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Срав. Winkler, Techn. Gasanalyse 1892, стр 20.

Газы пропускаютъ черезъ не очень концентрированный растворъ двууглекислаго натра, который поглощаетъ сѣрнистый ангидридъ, затѣмъ растворъ разбавляютъ до известнаго объема, берутъ отсюда 50 куб., сант., прибавляютъ немного чистаго раствора крахмального клейстера и титруютъ растворомъ іода известной крѣпости до появленія синяго окрашиванія.

Или: въ сосудъ для поглощенія, представляющій собою стеклянку съ тубулосомъ, съ вводящей и выводящей трубкой и съ отверстіемъ для наполненія, наливаютъ растворъ двууглекислаго натра, немного раствора крахмального клейстера и отмѣренный объемъ раствора іода и пропускаютъ испытуемый газъ столько, или такъ долго, пока произойдетъ почти полное обезцвѣчиваніе жидкости. Количество газа измѣряется количествомъ воды, вытекшей изъ высасывающаго сосуда (аспиратора).

**Опредѣленіе въ присутствіи сѣрной кислоты.** Если одновременно съ сѣрнистой кислотой имѣется и сѣрная кислота, то она ускользаетъ отъ опредѣленія. Въ этомъ случаѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>:

Поглощающей жидкостью служитъ известное количество разбавленнаго раствора ѣдкаго кали опредѣленной концентрации, который отъ прибавленія нѣсколькихъ капель алкогольнаго раствора фенолфталеина (1:1000) окрашивается въ интенсивно красный цвѣтъ. Газъ пропускаютъ перерывами и каждый разъ взбалтываютъ. Исчезновеніе окрашиванія указываетъ на конецъ образованія нейтральнаго сѣрнисто-кислаго или сѣрнокислаго соединенія.

Если титръ раствора іода такой, что 1 куб. сант. его соотвѣтствуетъ 1 куб. сант. сѣрнистой кислоты и если взято 20 куб. сант. этого раствора іода, а для обезцвѣченія пропущено 180 куб. сант. непоглощеннаго газа <sup>2)</sup>, то въ послѣднемъ содержалось  $\frac{100 \cdot 20}{20 + 180} = 10$  объем. проц. сѣрнистой кислоты; если затѣмъ употребленъ растворъ ѣдкаго кали, одинъ кубич. сант. котораго соотвѣтствуетъ 1 куб. сант. сѣрнистой кислоты и его взято 20 куб. сант., а для обез-

<sup>1)</sup> Winkler gasanalyse стр. 114.

<sup>2)</sup> Измѣряется количествомъ вытекшей воды.

цвѣченія пропушено 150 куб. сант. непоглощеннаго газа, то въ послѣднемъ содержалось  $\frac{100.20}{20+150} = 11,1$  объем. проц. сѣрнистой и сѣрной кислоты  $11,1 - 10 = 1,1$ ; послѣднее число есть количество безводной сѣрной кислоты, выраженной въ видѣ сѣрнистой кислоты, т. е. 1,1 объем. сѣрнистой кислоты въ проц. находились въ видѣ сѣрной кислоты.

---

## ЗАМѢЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

Стран.	Строк.		Напечатано	Слѣдуетъ
14	14	снизу	Ва С <sub>2</sub>	3 Ва С <sub>2</sub>
35	5	сверху	или	соли
44	11	„	методъ j	методъ d
47	9	„	183	1,83
„	9	снизу	смоченную ра- створомъ	въ смѣси съ без- водной
53	4	„	пружинъ e	пружинъ l
54	12	сверху	водорода	углеводорода
68	4	снизу	стержня	стержня a
73	17	сверху	фиг. 28	фиг. 23
91	2	снизу	34—g	34—d
92	12	сверху	44—b	44—e
„	6	снизу	37—g	37—d
119	10	„	свѣтку h	свѣтку d
137	10	„	стр.	стр. 34
146	10	сверху	2 Н <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O	2 Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
„	6	снизу	8 Н <sub>2</sub> O	8 Н <sub>2</sub> O + 2 Мп SO <sub>4</sub>
„	1	„	желѣзу 37	желѣзу
149	12	сверху	Мп O <sub>2</sub>	4 Мп O <sub>2</sub>
154	19	„	болѣе	не болѣе
156	5	„	и брома	или брома
162	9	„	кранъ А	кранъ С
188	7	снизу	такъ разъ	какъ разъ
194	11	„	выпустить слова:	охлаждаютъ разбав- ляютъ
199	4	снизу	стр. 196	стр. 198
202	16	„	5 куб. сант.	5 куб. милл.
213	8	„	стр.	стр. 207
243	6	„	водѣ	впдѣ
245	15	„	кипѣніемъ	кипяченіемъ
323	14	„	0,5 —	0,5 грам.
343	11	сверху	остатокъ t	остатокъ f
440	18	„	„ацетилннаго	ацетилненого

# О Г Л А В Л Е Н И Е .

## І ЧАСТЬ.

	СТР.
Предисловіе къ русскому изданію . . . . .	1
Предисловіе къ нѣмецкому изданію . . . . .	2
Вступленіе . . . . .	4

## ПЕРВЫЙ ОТДѢЛЪ.

### Желѣзо, какъ элементъ.

I. Желѣзо въ химическомъ отношеніи . . . . .	9
Пассивное состояніе желѣза . . . . .	11
II. Нахожденіе желѣза въ сплавахъ . . . . .	13
III. Отдѣленіе желѣза отъ химически подобныхъ ему метал- ловъ . . . . .	13
а) Общіе приемы . . . . .	13
б) Отдѣленіе . . . . .	14
Первая подгруппа . . . . .	14
Вторая подгруппа. Третья подгруппа. Отдѣленіе въ случаѣ отсутствія хрома . . . . .	15

## ВТОРОЙ ОТДѢЛЪ.

### Составныя части желѣза, употребляемаго въ тех- никѣ.

I. Опредѣленіе углерода . . . . .	19
Взятіе пробы . . . . .	19
Обнаруживаніе присутствія углерода . . . . .	21
Обнаруживаніе присутствія углерода вообще . . . . .	21
Обнаруживаніе вида углерода . . . . .	22
Опредѣленіе содержанія углерода . . . . .	23
Опредѣленіе общаго содержанія углерода . . . . .	24

A. Опредѣленіе общаго содержанія углерода чрезъ непосредственное сжиганіе желѣза . . . . .	24
a) При помощи свободнаго кислорода. . . . .	24
Видоизмѣненія способа. . . . .	28
Недостатки способа. . . . .	31
b) Способъ съ хромокислымъ свинцомъ и хлорноватокалиевой или двуххромокалиевой солью. . . . .	32
Способъ Лоренца. . . . .	32
c) Съ окисью мѣди . . . . .	33
d) Съ хромовой и сѣрной кислотой . . . . .	34
B. Отдѣленіе углерода и сжиганіе его . . . . .	34
1. <u>Отдѣленіе углерода</u> . . . . .	34
1. Отдѣленіе углерода посредствомъ растворенія желѣза . . . . .	35
a) Съ двойной солью двуххлорпстой мѣди и хлористаго аммонія . . . . .	35
Видоизмѣненія способа . . . . .	35
b) Съ мѣднымъ купоросомъ . . . . .	36
c) Съ хлористымъ серебромъ . . . . .	36
d) Съ іодомъ и бромомъ . . . . .	37
e) Съ воздухомъ и водой. . . . .	37
f) Съ соляной кислотой подъ вліяніемъ электрическаго тока. . . . .	38
Мѣры предосторожности. . . . .	39
2) Отдѣленіе углерода посредствомъ улетучиванія желѣза . . . . .	40
a) Улетучиваніе желѣза въ струѣ хлора . . . . .	40
b) Способъ опредѣленія для сортовъ желѣза, свободныхъ отъ марганца или содержащихъ его въ маломъ количествѣ . . . . .	40
Ходъ работы. . . . .	42
Мѣры предосторожности. . . . .	43
c) Способъ опредѣленія для сортовъ желѣза, болѣе богатыхъ марганцемъ. . . . .	43
d) Способъ опредѣленія для желѣза, богатаго марганцемъ. . . . .	44
e) Улетучиваніе желѣза посредствомъ хлористоводороднаго газа . . . . .	44
2. Сжиганіе углерода . . . . .	44
1. Сжиганіе въ струѣ кислорода . . . . .	45
Мѣры предосторожности. . . . .	48
2. Окисленіе хромовой кислотой. . . . .	50
a) Аппаратъ Ульгрена . . . . .	50
b) Аппаратъ Финкенера . . . . .	53
Окисленіе хромовой и сѣрной кислотой. . . . .	54

	СТР.
3. Определе́ніе углекислоты, полученной при сжиганіи . . . . .	60
1. Поглощеніе углекислоты ѣдкимъ кали . . . . .	60
2. Поглощеніе натристой известью . . . . .	61
3. Измѣреніе объема углекислоты . . . . .	62
Способъ Виборга . . . . .	62
Ходъ работы . . . . .	64
Способъ Лунге и Маршлевскаго . . . . .	66
Недостатки газообъемнаго способа . . . . .	67
Способъ Непре́ля . . . . .	71
Приготовленіе требуемыхъ для анализа растворовъ . . . . .	76
1. Растворъ хромовой кислоты . . . . .	76
2. Сѣрная кислота . . . . .	77
Ходъ работы съ аппаратомъ . . . . .	77
4. Определе́ніе углекислоты посредствомъ окрашиванія . . . . .	80
Недостатокъ этого способа . . . . .	82
С. Раствореніе желѣза и взвѣшиваніе углерода . . . . .	82
а) Способъ растворенія въ двойной соли двухлористой мѣди и хлористаго аммонія . . . . .	83
Примѣнимость способа . . . . .	84
б) Способы определенія съ бромомъ и іодомъ . . . . .	84
Способъ съ іодомъ . . . . .	84
Примѣнимость способа . . . . .	84
Способъ съ бромомъ . . . . .	84
ФильТРованіе и сжиганіе . . . . .	85
ФильТРованіе . . . . .	85
ФильТРованіе черезъ азбестовый фильТРъ . . . . .	85
Мѣры предосторожности . . . . .	87
ФильТРованіе черезъ бумажный фильТРъ . . . . .	88
Сжиганіе при непосредственномъ определеніи углерода . . . . .	88
Примѣнимость способа . . . . .	89
Сравненіе разныхъ способовъ определенія углерода и ихъ продолжительность . . . . .	89
1. Приготовленіе пробы . . . . .	91
2. Непосредственное употребленіе желѣза для определенія углерода . . . . .	91
3. Предварительное отдѣленіе углерода . . . . .	92
Болѣе новыя изслѣдованія относительно удовлетвори- тельности определеній всего количества углерода . . . . .	93
Выводы Ледебура . . . . .	94
Выводы Göttig'a . . . . .	95
1. Чугунъ съ содержаніемъ графита . . . . .	95
2. Желѣзо, не содержащее графита . . . . .	99
Общіе выводы . . . . .	104
а) Для сортовъ желѣза, содержащихъ графитъ . . . . .	105



	стр.
б) для сортовъ желѣза, свободныхъ отъ графита . . .	106
Выводы Непре'я. . . . .	107
Заключеніе . . . . .	109
Опредѣленіе графитовиднаго углерода . . . . .	111
Ислѣдованія Ледебура . . . . .	113
Ислѣдованія Göttig'a. . . . .	114
Опредѣленіе аморфнаго углерода . . . . .	117
A. Кохлориметрической способъ Эггерта. . . . .	117
1. Сравненіе посредствомъ разбавленія . . . . .	118
Мѣры предосторожности. . . . .	122
2. Сравненіе съ рядомъ окрашенныхъ растворовъ. . .	123
а) Сравненіе съ растворами основного желѣза . . .	123
б) Сравненіе съ искусственно окрашенными жид- костями. . . . .	124
B. Колориметрической способъ по Stead'у . . . . .	125
C. Способъ съ іодомъ . . . . .	127
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣ- ленія аморфнаго углерода. . . . .	127

## ВТОРОЙ ОТДѢЛЪ.

<b>II. Опредѣленіе кремнія. . . . .</b>	<b>129</b>
1. Кремній безъ кремнезема. . . . .	129
A. Опредѣленіе кремнія безъ кремнезема . . . . .	129
а) Раствореніе въ соляной кислотѣ . . . . .	129
Ускоренный способъ . . . . .	131
б) Раствореніе въ азотной и соляной кислотѣ . . .	132
с) Раствореніе въ азотной и сѣрной кислотѣ. . . .	133
Ускоренный способъ . . . . .	133
д) Сплавленіе кремнезема съ содой и поташемъ . .	134
B. Опредѣленіе кремнія въ присутствіи кремнезема . .	135
2. Кремнеземъ (шлаки). . . . .	136
а) Способъ съ іодомъ . . . . .	137
б) Способъ съ хлоромъ . . . . .	137
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія кремнія. . . . .	138
<b>III. Опредѣленіе марганца. . . . .</b>	<b>139</b>
Открытіе присутствія марганца . . . . .	139
Опредѣленіе содержанія марганца . . . . .	139
A. Способы опредѣленія, требующіе продолжительнаго времени . . . . .	139
а) Опредѣленіе въ видѣ сѣрнистаго марганца . . .	139
б) Опредѣленіе въ видѣ пирофосфорнокислаго мар- ганца . . . . .	142
с) Опредѣленіе въ видѣ закиси-окиси марганца. . .	145

	стр.
В. Скорые способы . . . . .	146
а) Способъ опредѣленія въ видѣ перекиси марганца.	146
Примѣнимость способа . . . . .	148
Видоизмѣненія . . . . .	148
Примѣнимость видоизмѣненной способа . . . . .	149
б) Способъ съ бертолетовой солью . . . . .	150
Видоизмѣненія . . . . .	151
Примѣнимость способа . . . . .	152
в) Способъ съ хлорной известью . . . . .	152
Примѣнимость способа . . . . .	153
г) Способъ съ марганцовокислымъ калиемъ . . . . .	153
Примѣнимость способа . . . . .	155
д) Способъ съ окисью ртути . . . . .	156
Примѣнимость способа . . . . .	156
е) Колориметрической способъ . . . . .	156
Видоизмѣненія способа . . . . .	157
Примѣнимость способа . . . . .	157
ж) Способъ съ хлоромъ . . . . .	158
з) Способъ съ эфиромъ . . . . .	158
и) Способъ опредѣленія по разности . . . . .	166
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія марганца . . . . .	167
Сравненіе объемныхъ и колориметрическихъ способовъ . . . . .	167
IV. Опредѣленіе сѣры . . . . .	169
А. Способъ опредѣленія сѣры при помощи растворенія	169
Примѣнимость способа . . . . .	170
В. Выдѣленіе сѣры въ видѣ сѣрнистой мѣди . . . . .	170
Примѣнимость способа . . . . .	171
С. Способъ съ сѣроводородомъ . . . . .	171
1. Способы опредѣленія посредствомъ окрашиванія . . . . .	172
а) Способъ съ серебряной пластинкой . . . . .	172
б) Способъ съ солью кадмія . . . . .	174
2. Способъ окисленія въ сѣрную кислоту . . . . .	176
а) Способъ съ бромомъ . . . . .	176
Осажденіе сѣрной кислоты . . . . .	180
Примѣнимость способа . . . . .	181
б) Способъ съ марганцовокислымъ калиемъ . . . . .	181
Примѣнимость способа . . . . .	181
в) Способъ съ перекисью водорода . . . . .	181
Примѣнимость способа . . . . .	181
3. Способы опредѣленія сѣры посредствомъ полученія сѣрнистыхъ металловъ . . . . .	181
а) Способъ съ азотнокислымъ свинцомъ . . . . .	181
Примѣнимость способа . . . . .	183

	стр.
b) Способъ съ азотнокислымъ серебромъ . . . . .	183
Примѣнимость способа . . . . .	183
c) Другіе способы. . . . .	184
4. Объемные способы . . . . .	184
a) Способъ съ іодомъ . . . . .	184
b) Способъ съ сѣрнокислымъ цинкомъ . . . . .	184
Сравнительныя достоинства, способовъ опредѣленія сѣры . . . . .	188
<b>V. Опредѣленіе фосфора.</b> . . . .	190
A. Вѣсовые способы. . . . .	190
1. Способъ съ уксусной кислотой . . . . .	190
Примѣнимость способа . . . . .	193
2. Способъ съ молибденовой солью. . . . .	194
3. Видоизмѣненія способовъ . . . . .	198
Примѣнимость способовъ. . . . .	198
4. Упрощенный способъ . . . . .	199
Сравнительныя достоинства вѣсовыхъ способовъ .	199
B. Объемные способы . . . . .	200
1. Способъ при помощи центрифугированія . . . . .	200
Примѣнимость способа. . . . .	203
2. Другіе способы . . . . .	203
C. Опредѣленіе по удѣльному вѣсу. . . . .	204
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія фосфора . . . . .	204
<b>VI. Опредѣленіе мѣди.</b> . . . .	206
Открытіе присутствія мѣди . . . . .	206
Опредѣленіе мѣди . . . . .	207
1. Опредѣленіе вѣсовымъ путемъ. . . . .	207
1. Отдѣленіе мѣди . . . . .	207
A. Осажденіе въ видѣ полусѣрнистой мѣди . . . . .	207
a) Раствореніе въ хлористоводородной кислотѣ. . . . .	207
b) Раствореніе въ азотной кислотѣ . . . . .	208
a) Американскій способъ. . . . .	208
b) Нѣмецкій способъ . . . . .	209
c) Другіе способы . . . . .	209
2. Обработка мѣди, осажденной въ видѣ сѣрнистой мѣди	210
a) Электролитическій способъ. . . . .	210
Примѣненіе способа. . . . .	212
b) Опредѣленіе въ видѣ полусѣрнистой мѣди . . . . .	212
Примѣненіе способа. . . . .	213
c) Опредѣленіе въ видѣ окиси мѣди . . . . .	213
Примѣнимость способа . . . . .	213
II. Колориметрическіе способы . . . . .	213
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣленія мѣди . . . . .	214

	СТР.
<b>VII. Опредѣленіе кобальта и никкеля.</b> . . . . .	215
Открытіе присутствія кобальта и никкеля . . . . .	215
Опредѣленіе кобальта и никкеля . . . . .	216
1. Способъ съ эфиромъ . . . . .	216
2. Прежній способъ . . . . .	217
Опредѣленіе кобальта и никкеля одновременно . . . . .	218
Кобальтъ . . . . .	220
Никкель . . . . .	220
Способъ съ нитрозо- $\beta$ -нафтоломъ . . . . .	221
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣ- ленія . . . . .	221
<b>VIII. Опредѣленіе хрома и ванадія</b> . . . . .	222
1. Хромъ . . . . .	222
A. Опредѣленіе хрома въ присутствіи алюминія . . . . .	222
a) Американскій способъ . . . . .	222
b) Нѣмецкій способъ . . . . .	224
Примѣнимость способовъ . . . . .	224
B. Опредѣленіе хрома, не принимая во вниманіе алю- минія, молибдена и фосфора . . . . .	224
a) Вѣсовой способъ . . . . .	224
b) Объемный способъ . . . . .	225
C. Опредѣленіе хрома въ трудно астворимомъ хроми- стомъ желѣзнякѣ . . . . .	226
D. Опредѣленіе хрома въ присутствіи фосфора . . . . .	227
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣ- ленія . . . . .	227
2. Ванадій . . . . .	228
<b>IX. Опредѣленіе алюминія.</b> . . . . .	229
1. Въ присутствіи хрома . . . . .	229
2. Въ отсутствіи хрома . . . . .	231
3. Способъ Rothe . . . . .	231
<b>X. Опредѣленіе мышьяка, сурьмы и олова</b> . . . . .	232
1. Мышьякъ . . . . .	232
a) Способъ съ сѣроводородомъ . . . . .	232
b) Способъ опредѣленія посредствомъ перегонки . . . . .	233
Сравнительныя достоинства способовъ опредѣ- ленія . . . . .	234
2. Сурьма . . . . .	234
3. Олово . . . . .	237
<b>XI. Опредѣленіе вольфрама.</b> . . . . .	237

<b>XII. Опредѣленію титана и ого вліянію при опредѣленіи другихъ элементовъ . . . . .</b>	<b>238</b>
А. Опредѣленіе титана. . . . .	238
1. Способъ опредѣленія посредствомъ осажденія . . . . .	238
2. Способъ опредѣленія посредствомъ улетучиванія . . . . .	240
В. Вліяніе титана при опредѣленіи другихъ элементовъ . . . . .	240
1. Въ присутствіи мышьяка п фосфора. . . . .	240
2. Въ присутствіи фосфора. . . . .	241
а) Способъ съ уксусноіи кислотоіи . . . . .	241
б) Способъ съ молибденовою солюю. . . . .	241
<b>XIII. Ходъ полнаго анализа . . . . .</b>	<b>243</b>
А. Когда требуется опредѣлнть всѣ элементы . . . . .	243
1. Изслѣдованіе фильтрата отъ остатка <i>a</i> . . . . .	243
2. Изслѣдованіе остатка <i>a</i> . . . . .	244
3. Изслѣдованіе осадковъ отъ <i>b</i> до <i>e</i> . . . . .	245
В. Когда не требуется опредѣлнть рѣже встрѣчающіеся элементы . . . . .	246
<b>XIV. Опредѣленіе газовъ въ желѣзѣ. . . . .</b>	<b>248</b>
А. Добываніе газовъ. . . . .	248
1. Высасываніе. . . . .	248
2. Сверленіе. . . . .	249
3. Накалнваніе. . . . .	251
В. Анализъ газовъ . . . . .	251
1. Водородъ, кислородъ, окнсь углерода и углекнслота . . . . .	251
2. Азотъ и амміакъ . . . . .	254
<b>XV. Опредѣленіе желѣза . . . . .</b>	<b>257</b>
А. Титрованіе . . . . .	257
В. Способъ съ эфиромъ . . . . .	258
С. Электролизъ . . . . .	258

### ТРЕТІЙ ОТДѢЛЪ.

**Соетавныя части желѣзныхъ рудъ, флюсовъ и футеровочныхъ матеріаловъ, а также шлаковъ и твердыхъ горючихъ матеріаловъ. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса и изслѣдованіе печныхъ газовъ.**

<b>I. Желѣзныя руды. . . . .</b>	<b>263</b>
Взятіе пробы . . . . .	263
Проба на влажность . . . . .	263
I. Опредѣленіе содержанія желѣза . . . . .	265
1. Способы опредѣленія титрованіемъ . . . . .	265
А. Приготовленіе раствора . . . . .	265

а) Принимая въ соображеніе содержаніе желѣза въ нерастворимомъ остаткѣ . . . . .	265
б) Не принимая въ соображеніе содержаніе желѣза въ нерастворимомъ остаткѣ . . . . .	266
с) Если требуется опредѣлить въ рудѣ содержаніе закиси желѣза . . . . .	296
В. Раскисленіе раствора, если желѣзо должно быть опредѣлено въ видѣ соли закиси . . . . .	268
С. Окисленіе раствора, если желѣзо должно быть опредѣлено въ видѣ соли окиси . . . . .	270
Д. Опредѣленіе желѣза въ растворахъ закисныхъ солей посредствомъ окисленія . . . . .	271
а) Способъ съ марганцовокаліевою солью . . . . .	271
Приготовленіе раствора марганцовокислаго калия . . . . .	271
Бюретки . . . . .	271
Установка титра . . . . .	273
Сравнительныя достоинства способовъ установки титра . . . . .	276
Ходъ работы . . . . .	277
Примѣненіе способа и мѣры предосторожности . . . . .	278
б) Способъ съ двухромовокислымъ калиемъ . . . . .	279
Приготовленіе раствора двухромовокаліевою соли . . . . .	279
Установка титра . . . . .	280
Ходъ работы . . . . .	280
Примѣнимость способа . . . . .	281
Е. Опредѣленіе желѣза въ растворахъ окиси посредствомъ раскисленія . . . . .	281
а) Способъ съ хлористымъ оловомъ . . . . .	281
Приготовленіе раствора хлористаго олова . . . . .	281
Установка титра . . . . .	282
Ходъ работы . . . . .	284
Примѣнимость способа . . . . .	284
б) Способъ съ іодистымъ калиемъ . . . . .	285
Приготовленіе жидкостей для титрованія . . . . .	285
Установка титра . . . . .	286
Ходъ работы . . . . .	286
Ф. Сравнительныя достоинства описанныхъ четырехъ способовъ титрованія . . . . .	287
2. Способъ съ мѣдной полоской . . . . .	288
Ходъ работы . . . . .	288
Преимущества и недостатки способа . . . . .	289
3. Пробы сухимъ путемъ . . . . .	289
Пробирныя печи и сосуды для плавки . . . . .	290
Флюсы . . . . .	294
Взятіе пробы . . . . .	297

Количественное отношеніе засыпаемыхъ матерья- ловъ . . . . .	297
Практическія данныя для пробы. . . . .	302
Проба въ горнахъ . . . . .	302
Проба въ горнахъ съ дутьемъ. . . . .	306
Проба въ нефутерованныхъ тнгляхъ . . . . .	306
Примѣненіе способа опредѣленія желѣза сухимъ путемъ . . . . .	307
II. Опредѣленіе сѣры . . . . .	308
Опредѣленіе общаго количества сѣры . . . . .	308
Опредѣленіе сѣры въ сѣрнокислыхъ соединеніяхъ	308
Опредѣленіе сѣры въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ .	309
Сѣрный колчеданъ . . . . .	309
1. Опредѣленіе сѣры и мышьяка . . . . .	309
2. Опредѣленіе желѣза, мѣди и цинка . . . . .	310
III. Опредѣленіе фосфорной кислоты . . . . .	310
IV. Опредѣленіе титановой кислоты. . . . .	311
V. Опредѣленіе марганца. . . . .	212
1. Опредѣленіе въсовымъ путемъ. . . . .	312
2. Объемный способъ . . . . .	312
Мѣры предосторожности. . . . .	313
VI. Опредѣленіе кремнезема. . . . .	314
VII. Опредѣленіе кремнезема въ присутствіи глинозема, извести, магнезиі, окиси марганца и барита. .	315
VIII. Опредѣленіе глинозема . . . . .	317
IX. Опредѣленіе извести и магнезиі. . . . .	318
X. Опредѣленіе мѣди, никкеля, кобальта и цинка . .	319
XI. Опредѣленіе мѣди, свинца, мышьяка и сурьмы. .	320
XII. Опредѣленіе хрома . . . . .	322
Опредѣленіе хрома въ хромистыхъ желѣзнякахъ .	323
XIII. Опредѣленіе вольфрама . . . . .	324
XIV. Опредѣленіе ванадія. . . . .	324
XV. Опредѣленіе щелочей . . . . .	325
Общее опредѣленіе щелочей. . . . .	325
Отдѣленіе щелочей . . . . .	326
XVI. Опредѣленіе углекислоты углерода и связанной (конституціонной) воды, . . . . .	327
II. Флюсы и печные футеровочные матеріалы. . . . .	330
A. Анализъ известняковъ, доломитовъ и магнезитовъ. .	330
Первый способъ . . . . .	330
Второй способъ . . . . .	332
Анализъ плавиковога шпата . . . . .	334

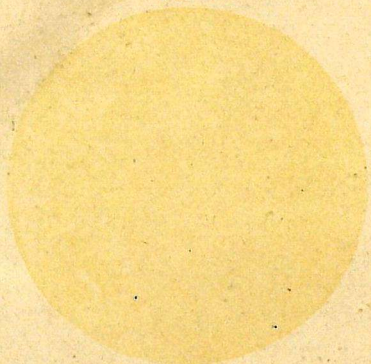
	стр.
В. Анализъ песчаныхъ матеріаловъ (Ганистеръ, кварцъ и песчаникъ) . . . . .	335
С. Анализъ огнеупорныхъ глинъ . . . . .	336
а) Испытаніе огнеупорности . . . . .	336
б) Анализъ глинъ . . . . .	338
Кремнеземъ . . . . .	338
Глиноземъ и окись желѣза . . . . .	339
Известь и магнезія . . . . .	340
Щелочи . . . . .	341
<b>III. Шлаки.</b> . . . .	342
1. Растворимые шлаки . . . . .	343
2. Нерастворимые шлаки . . . . .	343
3. Опредѣленіе сѣры . . . . .	344
4. Опредѣленіе фосфора . . . . .	345
5. Опредѣленіе желѣза . . . . .	345
6. Вычисленіе степени насыщенія кремнезема основаніями . . . . .	346
<b>IV. Твердые горючіе матеріалы.</b> . . . .	348
1. Легучія составныя части, получаемыя при нагреваніи безъ доступа воздуха. . . . .	348
2. Выходъ древеснаго угля п кокса . . . . .	350
Подраздѣленіе каменныхъ углей . . . . .	351
3. Количество золы и ея составъ . . . . .	352
Анализъ золы . . . . .	353
4. Опредѣленіе сѣры и фосфора . . . . .	353
А. Сѣра. . . . .	353
Способъ опредѣленія посредствомъ сжиганія . . . . .	355
Способъ опредѣленія посредствомъ сплавленія . . . . .	355
В. Фосфоръ . . . . .	335
5. Выдѣленіе амміака, смолы и бензола изъ каменноугольныхъ газовъ. . . . .	356
А. Амміакъ . . . . .	356
В. Смола . . . . .	359
С. Бензолъ . . . . .	361
6. Опредѣленіе теплопроизводительной способности. . . . .	361
Калориметрическая бомба . . . . .	363
Калориметръ Липкег'а . . . . .	374
<b>V. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса.</b> . . . .	372
<b>VI. Газы.</b> . . . .	744
1. Взятіе пробы газа. . . . .	374
а) Взятіе пробы изъ колошника . . . . .	375
б) Взятіе пробы черезъ стѣнки печи . . . . .	375
с) Улавливаніе мелкихъ частицъ (пыли). . . . .	375
2. Улавливаніе газовъ . . . . .	378



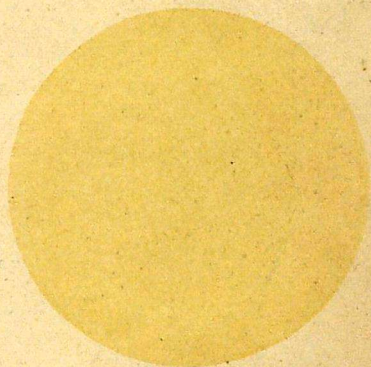
	СТР.
3. Анализъ газовъ . . . . .	386
а) Способъ Orsat . . . . .	381
(Видоизмѣненіе аппарата Лунге . . . . .)	384
б) Способъ Bunte . . . . .	385
в) Способъ Непре'я . . . . .	387
4) Вычисленіе . . . . .	397
A. Опредѣленіе поглощаемыхъ составныхъ частей. . . . .	397
B. Опредѣленіе водорода . . . . .	398
C. Опредѣленіе метана . . . . .	398
D. Опредѣленіе азота . . . . .	399
5. Сѣра . . . . .	399
Сѣрвородъ . . . . .	400
Сѣрнистая кислота . . . . .	400
Опредѣленіе въ присутствіи сѣрной кислоты . . . . .	401



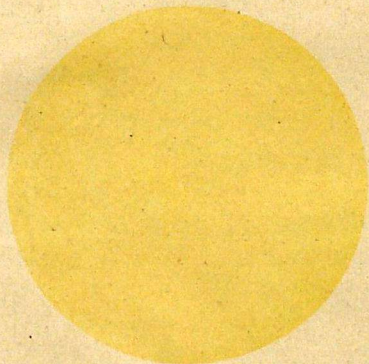
№ 1.



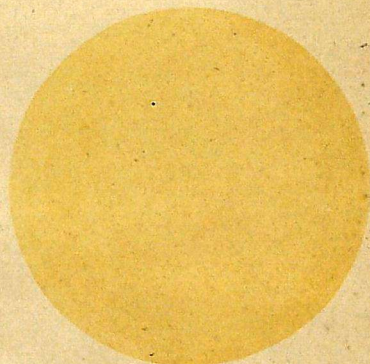
№ 2.



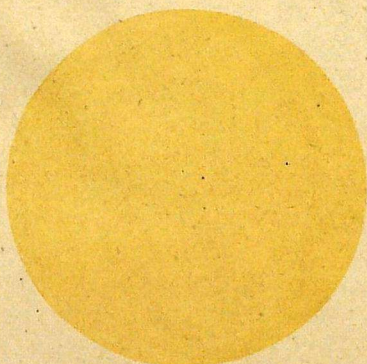
№ 3.



№ 4.



№ 5.



№ 6.

