

# ИЗВЕСТИЯ

Томского Технологического Института.

Том 44. Выпуск 1.

1923.

## СОДЕРЖАНИЕ ВЫПУСКА:

	Стр.		
1. П. М. Силин, проф. — Реакции окисления-восстановления . . .	1	1. P. Silin, Prof. — Oxidations-Reduktions-Prozesse.	
2. В. И. Минаев, проф. — Оптimum температуры и времени восстановительного плавления натриевого сульфата с углем . . .	11	2. W. Minajeff, Prof. — Über das Reduktionsschmelzen des Natriumsulfats mit der Stein bezw. Holzkohle.	
3. В. И. Минаев, проф. — К вопросу о методическом выщелачивании золы древесного топлива с целью извлечения поташа . . . . .	23	3. W. Minajeff, Prof. — Zur Frage über einem kontinuierlichen Auslaugen der Holzasche zum Zwecke des Pottascheausziehens.	
4. И. Ф. Пономарев, проф. — Стеклообразное состояние и расстекловывание . . . . .	42	4. I. Ponomareff, Prof. — Glaszustand und Entglasung.	
5. В. Я. Мостович, проф. — Цанирование теллуридов золота . . . . .	56	5. W. Mostovitch, Prof. — Cyaniding of Gold Tellurides.	
6. В. Г. Агеенков. — О методе опробования сплавов золота квартованием с кадмием . . . . .	88	6. W. Ageenkov. — On the Assaying of Gold Alloys by the Cadmium Method.	

## Реакции окисления-восстановления.

Реакциями окисления-восстановления называются такие реакции, при которых меняется валентность каких-нибудь элементов (напр., переход от  $\text{FeO}$  к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , от  $\text{FeCl}_3$  к  $\text{FeCl}_2$ , от  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  к  $\text{CrCl}_3$  и т. п.).

По воззрениям, сложившимся под влиянием электрохимии, можно все атомы, входящие в молекулу какого-нибудь соединения, считать заряженными положительным или отрицательным электричеством и удерживающимися друг около друга вследствие противоположной заряженности <sup>1)</sup>. Сумма всех зарядов нейтральной молекулы (не для иона) = 0. Атом H в своих соединениях всегда имеет один и тот же элементарный положительный заряд ('). Из строения молекул  $\text{H}-\text{Cl}'$  и  $\text{H}-\text{O}''-\text{H}'$  мы выводим, что Cl имеет один отриц. заряд ('), а O — 2 отриц. заряда (почти всегда). Из строения более сложной

молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}'' \diagdown \\ \text{H}-\text{O}'' \diagup \end{array} \cdot \text{S} \begin{array}{l} \equiv \text{O}'' \\ \equiv \text{O}'' \end{array}$  легко понять, что S имеет 6 (') и

т. д. Подсчеты заряженности можно вести и без формулы строения (если в молекулу входит лишь 1 атом элемента, заряженность которого отыскивается); напр., в  $\text{H MnO}_4$  заряд H = +1, заряд 4-х O = -4.2, заряд Mn = X (ищем), но сумма +1 - 4.2 + X = 0, след., X = +7.2).

С точки зрения изложенных воззрений валентность есть число элементарных + или — зарядов (равных по абсол. велич. заряду H'), которые атом элемента имеет в данном его соединении. Таким образом, валентность H = +1, O'' = -2, S в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = +6 и т. д. Валентность свободных элементов можно считать = 0, напр., O<sup>0</sup>, H<sup>0</sup>, Cl<sup>0</sup>, S<sup>0</sup>. Перемену валентности, т. е. окисление или восстановление атома можно представить себе, как его перезаряджение, при чем, принимая во внимание, что положительное электричество прочно связано с атомом и переходить с одного атома на другой могут лишь элементарные отрицательные заряды — «электроны», — можно дать следующее определение реакциям окисл.-восстан.

Окисление есть отнимание электронов от атома, при чем считаем, что отнять электрон, т. е. отриц. заряд, — все равно, что прибавить положит. заряд. Примеры:  $\text{Fe}^0 - 2 (') = \text{Fe}''$ ;  $\text{Fe}'' - (') = \text{Fe}'''$ ;  $\text{Cr}''' - 3 (') = \text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{S}'' - 2 (') = \text{S}^0$ ;  $\text{Cl} - (') = \text{Cl}^0$ ;  $\text{S}'' - 6 (') = \text{S}'''$ .

Восстановление есть присоединение электронов. Примеры:  $\text{Fe}'' + 2 (') = \text{Fe}^0$ ;  $\text{Fe}''' + (') = \text{Fe}$ ;  $\text{Cr}^{\text{VI}} + 3 (') = \text{Cr}'''$ ;  $\text{S}^0 + 2 (') = \text{S}''$ ;  $\text{Cl}^0 + (') = \text{Cl}'$ ;  $\text{S}''' + 6 (') = \text{S}''$ .

Отсюда — вывод: реакции окисления всегда идут вместе с реакциями восстановления, так как электрон, отнятый от какого-нибудь атома, конечно, присоединяется к какому-то другому атому, т. е., если один атом окисляется, то какой-то другой атом обязательно восстанавливается.

<sup>1)</sup> См. напр., Arrhenius. Theorien d. Chemie. Томсон. Корпускулярная теория строения материи. Также воззрения Abegg'a (Handbuch d. Anorg. Ch.). Эти идеи впервые широко развиты и применены для преподавания химии неорг. и органич. профессором Н. П. Михайленко (Томск с 1908 г.). Сюда же относятся работы Веркештейма (электронная химия органич. соедин. Ж. Р. Ф. X. O. 1917 г.).

<sup>2)</sup> Подобные вычисления в том случае, когда в молекулу входит больше одного атома элемента, дают не всегда верные результаты. Напр., для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  нашли бы вычисленным валентность серы равной +2. Из формулы же строения  $\begin{array}{c} \text{Na} \cdot \text{O}'' \\ \text{Na} \cdot \text{S}'' \end{array} > \text{S} \begin{array}{l} \equiv \text{O}'' \\ \equiv \text{O}'' \end{array}$  обнаруживается, что валентность одного из атомов серы +6, а другого — 2. Число, найденное вычислением (+2), является средним арифметическим валентности двух атомов S  $\left( \frac{+6 - 2}{2} \right)$ .

Таким образом, чтобы окислить какой-нибудь атом, т. е. отнять от него электроны, нужно подействовать *окислителем*—веществом, способным присоединять к себе электроны. Наоборот, чтобы восстановить, т. е. присоединить электроны, нужен *восстановитель*—вещество, способное отдавать электроны.

В следующей таблице (I) сопоставлены валентности и типы соединений тех элементов, которые могут менять свою валентность (лишь чаще встречающиеся). Конечно, кроме того, каждый элемент может иметь еще нулевую валентность (т. е. быть в свободном состоянии).

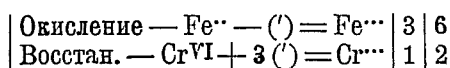
Таблица I.

I и II гр.	IV гр.	V гр.	VI гр.	VII гр.	VIII гр.
		NV (H N O <sub>3</sub> )		ClVII (H Cl O <sub>4</sub> )	Fe... (Fe Cl <sub>3</sub> )
Cu... (Cu Cl <sub>2</sub> )	SnIV (Sn Cl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> Sn O <sub>3</sub> )	NIV (N O <sub>2</sub> )	SVI (H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> )	ClV (H Cl O <sub>3</sub> )	Fe... (Fe Cl <sub>2</sub> )
Cu... (Cu Cl)	Sn... (Sn Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Sn O <sub>3</sub> )	N... (H N O <sub>2</sub> )	SIV (H <sub>2</sub> S O <sub>3</sub> )	Cl... (H O Cl)	
		N... (N O)	S''' (H <sub>2</sub> S)	Cl' (H Cl)	Ni... (Ni (OH) <sub>2</sub> )
Hg... (Hg Cl <sub>2</sub> )	PbIV (Pb O <sub>2</sub> )	N' (N <sub>2</sub> O)		BrV (H Br O <sub>3</sub> )	Ni... (Ni Cl <sub>2</sub> )
Hg... (Hg Cl)	Pb... (Pb Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Pb O <sub>3</sub> )	N''' (N H <sub>3</sub> , N H <sub>4</sub> Cl)	CrVI, H <sub>2</sub> Cr O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Br... (H O Br)	
		AsV (H <sub>3</sub> As O <sub>4</sub> )	Cr... (Cr Cl <sub>3</sub> )	Br' (H Br)	Co... (Co (OH) <sub>2</sub> )
		As... (As Cl <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> As O <sub>3</sub> )		JVII (H J O <sub>4</sub> )	Co... (Co Cl <sub>2</sub> )
		As''' (As H <sub>3</sub> )		JV (H J O <sub>3</sub> )	
		SbV (H <sub>3</sub> Sb O <sub>4</sub> )		J' (H J)	
		Sb... (Sb Cl <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> Sb O <sub>3</sub> )		MnVII (H Mn O <sub>4</sub> )	
		Sb''' (Sb H <sub>3</sub> )		NnVI (H <sub>2</sub> Mn O <sub>4</sub> )	
				MnIV (Mn O <sub>2</sub> )	
				Mn... (Mn Cl <sub>2</sub> )	

Приведенные воззрения дают возможность легко разбираться в любой самой сложной реакции окисл.-восст., быстро выяснять ее сущность, находить коэффициенты для уравнения реакции. Напр., известно, что K<sub>2</sub> Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub> в кис-

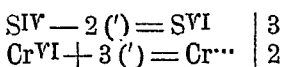
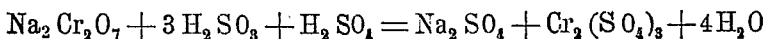
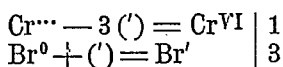
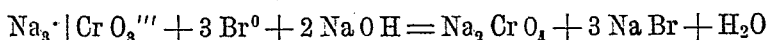
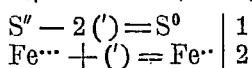
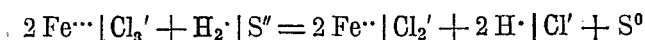
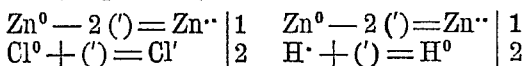
лой среде (пусть с  $H_2SO_4$ ) окисляет  $FeSO_4$ . При этом, конечно,  $K^+O^-$  и  $SVI$  не меняют валентности. Остается  $Cr^{VI}$ , который может перейти в  $Cr^{III}$  и дать с единственной имеющейся кислотой— $H_2SO_4$ —соль  $Cr_2(SO_4)_3$ , а  $Fe^{II}$ —перейти в  $Fe^{III}$  и дать соль  $Fe_2(SO_4)_3$ . Так как хромовой кислоты не стало, то  $K^+$  с серной кислотой даст  $K_2SO_4$ . Кроме того  $H^+$  серной кислоты даст  $H_2O$ . Итак:  $K_2|Cr_2O_7'' + Fe^{II}|SO_4'' + H_2|SO_4'' \rightleftharpoons Cr_2^{III}|(SO_4)_3'' + Fe_2^{III}|(SO_4)_3'' + K_2|SO_4 + H_2O$ .

Чтобы найти коэф.—ы и окончательно написать уравнение, выделим сущность реакции, выпишем те атомы, которые меняют валентность:



$K Cr^{VI}$  присоединяется 3 ( $'$ ), а от  $Fe^{II}$  отнимается лишь 1 ( $'$ ), но так как число отнятых ( $'$ ) должно быть равно числу присоединенных ( $'$ ), то ясно, что на 1 атом  $Cr^{VI}$  нужно 3  $Fe^{II}$ , следов., на молекулу  $K_2Cr_2O_7$  (в которой 2  $Cr^{VI}$ ) нужно 6  $Fe^{II}$ . Итак, коэф. при  $K_2Cr_2O_7=1$ , а при  $FeSO_4=6$ . Чтобы найти коэф. при  $H_2SO_4$  возможен такой метод. Когда  $Cr^{VI}$  переходит в  $Cr^{III}$ , молекула  $K_2Cr_2O_7$  распадается. Освобождаются  $7O^-$ , которые должны быть связаны с 14  $H^+$  в  $7H_2O$ . Следов., нужно 14  $H^+$  или 7  $H_2SO_4$  (часто удобнее оказывается другой метод: подсчет и уравнивание в той и другой части уравнения числа анионов кислоты, в данном случае—групп  $SO_4''$ ). Зная коэф.—ы левой части уравнения, легко напишем и правую:  $K_2|Cr_2O_7'' + 6 Fe^{II}|SO_4'' + 7 H_2|SO_4'' = Cr_2^{III}|(SO_4)_3'' + 3 Fe_2^{III}|(SO_4)_3'' + K_2|SO_4'' + 7 H_2O$ . Так можно разобрать любую реакцию 1).

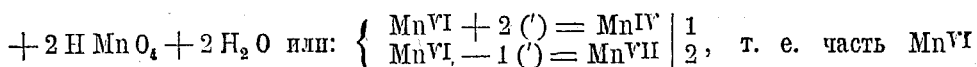
Примеры:



Приведенный нами метод дает возможность выяснить сущность реакции и быстро подобрать коэф.—ы в уравнении ее. Но основной вопрос—пойдет реакция или нет—остается без ответа. Это должно быть заранее известно. Цель настоящей статьи—обратить внимание именно на эту сторону—на выяснение направления химических реакций окисления-восстан. Что касается реакций обмена—подобный вопрос там достаточно выяснен с точки зрения закона действующих масс и теории электролитической диссоциации. Вопрос о направлении реакций окисления—восстан. неразрывно связан с вопросом о влиянии

1) Изложенный метод с 1908 г. применяется проф. Я. И. Михайленко при преподавании химии (аналит., неорган. и органич.) в Томск. Техн. Инст.

реакции среды, так как весьма часто в кислой среде направление реакции иное, чем направление ее в среде щелочной. Напр., в кисл. ср.  $K_2Cr_2O_7$  окисляет  $Bг'$  в  $Bг^0$ , тогда как в щелочной, наоборот,  $Bг^0$  окисляет  $Cr^{III}$  в  $Cr^{VI}$ . В зависимости от реакции среды многие соединения оказываются неустойчивы: происходит распад, сущностью которого является реакция окисления-восстан. Напр., соли марганцовистой кислоты, как  $K_2MnO_4$  (зелен. цв.), устойчивы в щелочной среде, но при подкислении выделяют  $MnO_2$  и дают в растворе малиновую  $H_2MnO_4$ , т. е. происходит реакция:  $3H_2MnO_4 = MnO_2 +$



восстанавливается в  $Mn^{IV}$ , а другая часть окисляется в  $Mn^{VII}$ . В чем здесь дело?

Итак, желательно выяснить направление реакций окисления-восстан., влияющие на их ход реакции среды, а также условия устойчивости и неустойчивости отдельных соединений.

Сами собой, самопроизвольно идут лишь те процессы, при которых может получаться работа (II-й принцип термодин.). При реакциях окисления-восст., действительно, тоже может быть получена работа; особенно удобно получить и измерить ее в виде электрической энергии в, так назыв., окислительно-восстановительных элементах.

Возьмем 2 стеклянных стаканчика А и В, наполненных раствором электролита, напр.,  $H_2SO_4$ . Через дно каждого из них пропущены платиновые проволоки, оканчивающиеся электродами *a* и *b*. Стаканчики соединены между собой сифоном D, наполненным тем же раствором  $H_2SO_4$ . Электроды *a* и *b* соединены с вольтметром С. Тока, конечно, нет. Но, если на электрод *a* поместить какого-нибудь окислителя, напр., кристаллик  $K_2Cr_2O_7$  (т. е.  $Cr^{VI}$ ), а на электрод *b* — восстановителя, напр.,  $FeSO_4$  (т. е.  $Fe^{II}$ ), то пойдет ток от *a* к *b*, при чем  $Cr^{VI}$  будет превращаться в  $Cr^{III}$ , а  $Fe^{II}$  в  $Fe^{III}$ . Возникновение тока можно представить себе таким образом:  $Cr^{VI}$  с некоторой энергией стремится присоединить к себе электроны и перейти в  $Cr^{III}$ ; отнимая электроны от электрода *a*, он заряжает его положительно; наоборот,  $Fe^{II}$  легко выбрасывает 1  $(e^-)$ , заряжает электрод *b* отрицательно и превращается в  $Fe^{III}$ . Интенсивность реакций восстановления  $Cr^{VI}$  и окисления  $Fe^{II}$  выражается разностью потенциалов электродов *a* и *b*.

Так же можно представить себе действие «газовых» элементов, напр., кислородно-водородного, где около одного из платиновых электродов имеется газ  $H_2$ , а около другого —  $O_2$ . Здесь  $H^0$ , переходя в  $H^+$ , отдает электроны. Они идут от водородного электрода к кислородному электроду и заряжают здесь отрицательно атомы  $O^0$ , которые превращаются в  $O^{II}$ . Эл.-дв. сила и здесь выражает сумму интенсивностей реакций окисления-восстан. Также действует обычный элемент Даниеля  $Cu^0 | Cu^{II} | SO_4, Zn^{II} | SO_4^{II} | Zn^0$ .

Чтобы для каждого отдельного электрода дать числовое значение потенциала, приходится принять потенциал какого-нибудь электрода за основной. Таким считают электрод  $H_2^0 | H^+$  — водорода при давлении 1 атм. по отношению к раствору кислоты с концентрацией ионов  $H^+$ , равной 1 N, при темп.  $18^0$  (комнатной). Этот потенциал считают = 0. Все прочие исчисляются по отношению к нему. Так, говорят, что потенциал  $Mn^{VII} | Mn^{IV} + 1,63$ . Это значит, что он больше потенциала  $H_2 | H^+$  и в соединении с ним дает элемент с эл.-дв. силой = +1,63. В такой комбинации электрод с  $Mn^{VII}$  заряжается +, т. е.  $Mn^{VII}$  будет присоединять электроны, превращаясь в  $Mn^{IV}$ , т. е. восстанавливаясь, а  $H_2$  будет окисляться в  $H^+$ . Потенциал  $Zn^{II} | Zn = -0,76$ .

Здесь явление обратное: электрод с  $Zn$  по отношению к водородному отрицателен, т. е. здесь  $Zn^{..}$  не может отнять электронов от  $H_2$  а наоборот,  $Zn^0$  отдает электроны, превращается в  $Zn^{..}$ , при этом цинковый электрод заряжается отрицательно, электроны же текут по внешней цепи к водородному электроду и восстанавливают  $H^+$  в  $H_2$ . Здесь  $H^+$  является окислителем по отношению к  $Zn^0$ . Эл.-дв. сила выражает силу химического средства лишь в том случае, когда вся свободная химическая энергия переходит в энергию электрическую, когда нет «утечки» — превращения части этой энергии в теплоту. Гарантией служит «обратимость» процесса: химическая реакция дает электрич. энергию — ток; если никаких потерь энергии нет, то при пропускании через элемент такого же тока в обратном направлении, т. е. при возвращении полученной от элемента энергии, — реакция должна протекать обратно и первоначальные исходные вещества должны получаться снова из продуктов реакции. Этому условию удовлетворяет, напр., газовый  $O_2 | H_2$  элемент, элемент Даниеля и ряд других. Но для многих окислителей до сих пор не удалось составить обратимой пары и надежно определить эл.-дв. силу (напр., для  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2SO_4$  и т. д.) <sup>1)</sup>.

С температурой эл.-дв. сила меняется, но, сравнительно, слабо (гораздо сильнее изменение температуры влияет на скорость химическ. реакции). Здесь будем рассматривать лишь ход реакций при обычной комнатной ( $18^\circ C$ ) или мало отличающейся от нее температуре.

Влияние концентрации выясняется из таких соображений. Пусть у нас вещество  $A$  (высшая степень окисления) превращается в  $B$  (низшая степень окисления):  $A \rightleftharpoons B$ . При нормальных ( $1 N$ ) концентрациях  $A$  и  $B$  этот химический процесс дает «нормальный» потенциал  $E_0$ . Если концентрация окислителя  $A$  будет больше, напр.,  $C_A$ , то при переходе от концентр.  $C_A$  к концентр.  $1 N$  мы могли бы получить еще добавочную работу осмотических сил (аналогичную работе расширяющегося газа). Следов., потенциал будет больше, чем для конц. в  $1 N$ . Наоборот, если конц. продукта реакции (низшей степени окислен.) —  $B$  будет больше, напр.,  $C_B$ , то, сравнительно с процессом при нормальных концентрациях, — потенциал окажется меньше, так как здесь продукт реакции от нормальной концентрации доводится до высшей —  $C_B$ , что аналогично сжатию газа и, следов., требует затраты энергии <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bancroft, много работавший (Лабор. Ostwald'a) по определению эл.-дв. сил окисл.-восстан. элементов, не обращал внимания на условие обратимости. Результаты оказались непригодны для применения. Однако цифры Bancroft'a много раз перепечатывались.

<sup>2)</sup> Пусть  $E_0$  эл.-дв. сила для норм. конц. и  $E$  — эл.-дв. сила для некоторых отличных от нормальной концентраций, напр.,  $C_A$  — для высшей и  $C_B$  — для низшей степеней окисления. Количество электр.-ва, нужное для превращения  $1$  гр.—мол. вещества  $A$  в  $B$  равно  $n F$ , где  $n$  — число переходящих электронов и  $F = 96540$  кулон. Работа электрич. сил  $= E_0 \cdot n F$  при норм. конц. и  $E \cdot n F$  — при конц.  $C_A$  и  $C_B$ . Если обозначим через  $P$  работу осмотических сил, то:  $E \cdot n F = E_0 \cdot n F + P$  или  $E = E_0 + \frac{1}{n F} \cdot P$ . Работа осмот. сил при переходе  $1$  гр.—мол. высш. степени окисл.  $A$  от конц.  $C_A$  к конц.  $= 1$  (аналогично работе расшир. газа  $= RT \ln \frac{P_1}{P_2}$ ) равна:  $RT \ln C_A$ . Для нижш. степен. окисл. — для работы перехода от конц.  $= 1$  к конц.  $= C_B$  — получим такое же выражение, но с обратным знаком —  $RT \ln C_B$ . Принимая, что в реакции участвует  $m$  молекул высш. степени и получается  $m$  мол. низшей степени окисления, найдем, что вся работа осмот. сил  $P = RT \cdot (m_A \ln C_A - m_B \ln C_B)$ . Подставляя в основное ур.—ие:  $E = E_0 + \frac{RT}{n F} (m_A \ln C_A - m_B \ln C_B)$ . Но  $R = 8,317$  джаулей,  $T = 2900$  (для комн. тем.  $t = 17^\circ C$ ),  $F = 96540$ , кроме того, если перейти от натуральных логарифмов в десятичный, — появится множитель  $2,303$  и ур.—ие примет вид:  $E = E_0 + \frac{8,317 \cdot 2900 \cdot 2,303}{n \cdot 96540} \times (m_A \cdot \lg C_A - m_B \cdot \lg C_B)$  или  $E = E_0 + \frac{0,058}{n} (m_A \cdot \lg C_A - m_B \cdot \lg C_B)$ .

При обычных изменениях концентрации—не более, как раз в 10 (т. е., вместо 1 N, — 10 N или 0,1 N),—это отражается на величине эл.-дв. силы слабо (в сотых долях volt). Но может получиться значительное отклонение от нормальной эл.-дв. силы, если исходное вещество или продукт реакции окисляются «нерастворимыми» (напр., AgCl) или комплексными (напр.,  $Ag(NH_3)_2^+ | Cl^-$ ), т. е., когда концентрация нашего иона чрезвычайно мала (в присутствии осадка AgCl немного  $Ag^+$  находится в растворе, но концентрация его очень мала; также вместе с комплексом  $Ag(NH_3)_2^+$  всегда есть очень немного ионов  $Ag^+$ ). Из следующей таблицы видно, как значительно в этом случае меняются эл.-дв. силы. Однако все эти отклонения понятны и объяснимы с изложенной точки зрения о влиянии концентраций.

Влияние реакции среды на эл.-дв. силу прежде всего рассмотрим для самого простого электрода—водородного. В кислой среде эл.-дв. сила принята = 0.00. В щелочной среде эл.-дв. сила при превращении  $2H^+$  в  $H_2$  равна — 0,82 — отриц. величина, следов., меньше, чем в кисл. ср. Это понятно, так как в кисл. среде концентрация окислителя  $H^+$  достаточно велика (1 N), а в щелочной эти ионы  $H^+$  получаются лишь при эл.-лит. диссоциации  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , и вообще весьма незначительной, а здесь еще подавленной присутствием ионов  $OH^-$  (щелоч. ср.). Итак, можно пред- ставить себе, что для щелочн. среды по сравнению с кислой излишняя энергия расходуется на добывание ионов  $H^+$  из  $H_2O$  (точнее—на доведение ионов  $H^+$  от ничтожной концентрации их, соответствующей диссоциации  $H^+ | OH^-$  в присутствии  $OH^-$ — до конц. = 1 N). Вследствие этого работа, которую может дать реакция, значит, и эл.-дв. сила для щелочной среды будет меньше <sup>1)</sup>.

Электрод.	Эл.-дв. с.
$PbO_2   Pb^{++}$	+ 1.44
$PbO_2   PbSO_4$	+ 1.66
$Ag   Ag^0$	+ 0.80
$AgCl   Ag^0$	+ 0.23
$AgBr   Ag^0$	+ 0.08
$AgJ   Ag^0$	— 0.14
$Ag(NH_3)_2^+   Ag^0$	+ 0.38
$AgC_2H_3O_2^-   Ag^0$	— 0.51

То же самое происходит при всех реакциях окисления, для которых требуются ионы  $H^+$ ; а это, обычно, случается при содержащих кислород окислителях, если они распадаются, выделяя  $O^+$ , который реагирует с  $2H^+$  и дает  $H_2O$ , следов., здесь именно и требуются ионы  $H^+$ .

Примеры: 1)  $O_2 | 2O^+$ —кислородный электрод; в кислой среде образовавшиеся  $2O^+$  с  $4H^+$  дают  $2H_2O: 2O^+ + 4H^+ = 2H_2O$ , а в щелочной—нужно затратить энергию, чтобы получить нужные для этой реакции  $4H^+$  из  $4H^+ | OH^-$ . Эл.-дв. сила в кисл. среде + 1,23, в щелочной же + 0,41 — меньше. 2)  $Mn^{VII} | Mn^{VI}$  или, подробнее  $(MnO_3)^+ + 3(^+) = MnO_2 + 2O^+$ ; далее  $2O^+ + 4H^+ = 2H_2O$ ; в кисл. ср. имеются готовые  $H^+$  (с конц. 1 N), а в щелочн. среде требуется, сравнительно с кислой, добавочная работа для получения  $4H^+$  из  $4H^+ | OH^-$  (на доведение  $H^+$  от низкой конц. при щелочн. реакц. до концентрации = 1 N). Эл.-дв. сила в кисл. ср. = + 1,63, а в щелочной = + 0,52 <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Работа электр.—ва = колич. его  $\times$  эл.-дв. с. Количество электр.—ва, соответствующее заряду 1 gr.—иона  $H^+$ , обозначим через F (F = 96400 кул.). Работа для кисл. ср. (на 1 gr.—молек.  $H_2$ ) равна  $2FE_1 = 2F \cdot 0,00$ ; для щелочной среды работа =  $2FE_2 = 2F(-0,82)$ ; но работа для щелочн. ср. = работе для кислой минус работа перехода  $H^+$  от низкой концентрации при щелочн. ср. в конц. 1 N (кисл. ср.); эту работу для 1 N обозначим через A. Тогда:  $-2F \cdot 0,82 = 2F \cdot 0,00 - 2A$ ; следов.:  $A = +F \cdot 0,82$ .

<sup>2)</sup> Зная эл.-дв. с. для кисл. ср., можно вычислить ее и для щелочной, пользуясь уравнением: работа—для щелочной среды = работе для кислой без работы, затрачиваемой на переход  $H^+$  от концентрации при щелочн. среде к концентрации при кислой (т. е.  $A = +F \cdot 0,82$  — для нормальн. конц. щелочи и кислоты, как уже выяснено в предыдущ. примеч.). Напр., для кислородного электрода, где на gr.—мол.  $O_2$  требуется 4 F электричества и нужно 4  $H^+$ , получим:  $4F \cdot E_2 = 4F \cdot E_1 - 4F \cdot 0,82$ ; известно, что  $E_1 = +1,23$ ; следов.,  $E_2 = +0,41$ , что соответствует действительности.

Таким образом все кислородные окислители энергичнее окисляют в кисл. среде и гораздо менее энергичными оказываются безкислородные окислители, для которых  $H^+$  не имеет значения и поэтому эл.-дв. сила одинакова и в кисл. и в щелочн. среде. Таковы галоиды ( $Cl_2, Br_2, J_2$ );  $FeCu_6'''$ , переходящий в  $FeCu_6''''$  (часто говорят, что они энергичнее окисляют в щелочной среде; на самом деле их окислительная способность та же, но они кажутся сильнее сравнительно с кислородными окислителями, энергичность которых для щелочной среды понижена); не меняются также в зависимости от реакции среды эл.-дв. силы электродов  $Na \cdot | Na, K \cdot | K$  и т. п.

Влияние реакции среды столь значительно, что необходимо сопоставлять и изучать силу окислителей и реакции окисления отдельно для кислой и для щелочной среды. В табл. II<sup>1)</sup> приведены окислители с их «нормальными» (для  $18^\circ C.$ , конц.  $1N$  и по отношен. к  $H_2 | H^+$ ) эл.-дв. силам, как для кислой, так (в особом столбце) и для щелочной среды (найденные из опыта или вычисленные). В I-м столбце стоят сами окислители; во II-м—то, во что окислители превращаются при реакциях окисления, присоединяя электроны (нижние степени окисления—«восстановители»); в III-м столбце—соответствующие эл.-дв. силы. Окислители расположены по их эл.-дв. силам в убывающем порядке. Итак, следов., I-й столбец представляет список окислителей, расположенных в убывающем порядке согласно их силе. II-й столбец можно рассматривать, как список восстановителей, расположенных, наоборот, в возрастающем порядке по их силе. Вверху, следоват., стоят самые сильные окислители (I столб.) и самые слабые восстановители (II столб.), а внизу—самые слабые окислители (I столб.) и самые сильные восстановители (II столб.).

Таблица охватывает и предсказывает все реакции окисл.-восст., возможные с данными в ней окислителями. Пусть  $A$  и  $A_1$  какие-нибудь два окислителя (из I ст.), при чем  $A$  стоит выше (след., сильнее), чем  $A_1$ ;  $B$  и  $B_1$ —соответствующие им нижние степени окисления. Возможны следующие системы: 1)  $A + A_1$ —устойчивая система, никакой реакции нельзя ожидать, так как это—два окислителя; и тот и другой могут отнимать электроны, но нет элемента, который мог бы

I	II
A	B
⋮	⋮
A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>

Для электрода  $Mn^{III} | Mn^{IV}$ , где  $gr.$ —атом  $Mn$  при переходе с 7-вал. к 4-вал. требует  $3F$  и где нужно  $4H^+$ : щел. сред.  $3F.E_2 = 3F.E_1 - 4F.0,82$ ;  $E_1 = +1,63$  (известно); след.:  $E_2 = +0,53$  (на самом деле  $+0,52$ ) и т. д. Однако, такие расчеты возможны лишь в том случае, если в щелочной среде не наступает никаких побочных реакций, изменяющих концентрации (выпадение осадков, образование комплексов).

Конечно, с изменением степени кислотности или щелочности (конц.  $H^+$  или  $OH^-$ ) эл.-дв. сила тоже меняется. С увеличением конц.  $H^+$  ( $C_H$ ) она будет больше; с увеличением конц.  $OH^-$  ( $C_{OH}$ ), что вызывает уменьшение числа  $H^+$  в  $H^+ | OH^-$ ,—эл.-дв. сила будет меньше. Математич. зависимость легко выводится подобно тому, как на стр. 5 (влияние концентрации). Таким образом, для кисл. среды, в зависимости от конц.  $H^+$ , появится поправочный член  $+\frac{m}{n} 0,058 \lg C_H$ , а для щелочн. среды —  $\frac{m}{n} 0,058 \lg C_{OH}$ , где  $m$ —число требующихся для реакции новов  $H^+$ ; а  $n$ —число переходящих электронов. При изменении конц.  $H^+$  или  $OH^-$  в ту или другую сторону раз в 10 колебания эл.-дв. сил будут сравнительно невелики в сотых долях вольта. Итак, выясняется, что получаются для каждого окислителя 2 характерных эл.-дв. силы: одна для кислой и другая для щелочной среды; при изменении, как конц. окислителя, так и степени щелочности или кислотности они меняются, но сравнительно, уже мало. Нейтральная среда не удерживается, т. к. в результате реакции окислен.-восстан. накапливаются или  $H^+$  или  $OH^-$ . (Искусственно создать ее можно, напр., в присутствии  $Zn(OH)_2$ . Можно также, подкисляя слабой кислотой, напр., уксусной, в присутствии избытка соли этой же кислоты, напр.,  $NaCH_2COO$ ,—создать чрезвычайно малую конц.  $H^+$ . При этих особых условиях эл.-дв. силы будут, конечно, промежуточные между силами для кисл. и для щелочн. ср.).

<sup>1)</sup> Цифры, главн. образом, из «Abegg, Luther u. Auerbach. Messungen d. Elek.-motor. Kräfte». 1911. Часть эл.-дв. сил пересчитана с кисл. ср. на щелочную. Цифры, напечатанные курсивом,—или результат вычисления по термохимич. данным или вообще менее надежно определены. Против некоторых окислителей нет соотв. эл.-дв. сил, т. к. они не определены. Положение таких окислителей в таблице лишь приблизительно намечено согласно их реакциям.



Электродвижущая сила окислительно-восстановительных электродов («нормальная»: по отнош. к  $H_2 | H^+$  при  $18^\circ C$  и конц. 1 N).

Таблица II.

Кислая среда.			Щелочная среда.		
Степени окисления.		Эл.-дв. сила Volt.	Степени окисления.		Эл.-дв. сила. Volt.
Высшая.	Низшая.		Высшая.	Низшая.	
Cl <sup>+</sup>	Cl <sup>0</sup> <sub>2</sub>	1.67			
Mn <sup>VII</sup>	Mn <sup>IV</sup>	1.63			
Mn <sup>VII</sup>	Mn <sup>·</sup>	1.52			
Pb <sup>IV</sup>	Pb <sup>·</sup>	1.44			
Mn <sup>IV</sup>	Mn <sup>·</sup>	1.35			
Cl <sup>0</sup> <sub>2</sub>	Cl <sup>+</sup>	1.35	Cl <sup>0</sup> <sub>2</sub>	Cl <sup>+</sup>	1.35
Au <sup>·</sup>	Au <sup>0</sup>	1.30	Br <sup>0</sup>	Br <sup>+</sup>	1.10
Cr <sup>VI</sup>	Cr <sup>·</sup>	1.30	Cl <sup>+</sup>	Cl <sup>0</sup>	0.85
NV (конц. HNO <sub>3</sub> )	?	—	Jo	J <sup>+</sup>	0.54
O <sup>0</sup> <sub>2</sub>	O <sup>+</sup>	1.23	Mn <sup>VII</sup>	Mn <sup>IV</sup>	0.51
Br <sup>0</sup>	Br <sup>+</sup>	1.10	Ni <sup>·</sup> (OH) <sub>3</sub>	Ni <sup>·</sup> (OH) <sub>2</sub>	0.49
Hg <sup>·</sup>	Hg <sup>+</sup>	0.92	O <sup>0</sup> <sub>2</sub>	O <sup>+</sup>	0.41
Hg <sup>·</sup>	Hg <sup>0</sup>	0.80	Fe Cy <sub>6</sub> <sup>'''</sup>	Fe Cy <sub>6</sub> <sup>''''</sup>	0.40
Ag <sup>·</sup>	Ag <sup>0</sup>	0.80	Ag (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>·</sup>	Ag <sup>0</sup>	0.38
Fe <sup>·</sup>	Fe <sup>·</sup>	0.75	Hg <sup>·</sup> Cl <sup>+</sup>	Hg <sup>0</sup>	0.28
As <sup>V</sup>	As <sup>·</sup>	0.61	Pb <sup>IV</sup>	Pb <sup>·</sup>	0.24
Jo	J <sup>+</sup>	0.54	Mn <sup>IV</sup>	Mn <sup>·</sup>	—
Cr <sup>·</sup>	Cr <sup>0</sup>	0.51	Cr <sup>VI</sup>	Cr <sup>·</sup>	—
NV (разбав. HNO <sub>3</sub> )	?	—	Fe <sup>·</sup>	Fe <sup>·</sup>	—
Fe Cy <sub>6</sub> <sup>'''</sup>	Fe Cy <sub>6</sub> <sup>''''</sup>	0.40	As <sup>V</sup>	As <sup>·</sup>	— 0.21
Cu <sup>·</sup>	Cu <sup>0</sup>	0.34	Sn <sup>IV</sup>	Sn <sup>·</sup>	—
As <sup>·</sup>	As <sup>0</sup>	0.20	NV	N <sup>·</sup>	—
Hg <sup>·</sup> Cl <sup>+</sup>	Hg <sup>0</sup>	0.28	Ag Cy <sub>3</sub> <sup>''</sup>	Ag <sup>0</sup>	— 0.51
S <sup>VI</sup>	S <sup>IV</sup>	—	S <sup>0</sup>	S <sup>+</sup>	— 0.52
Bi <sup>·</sup>	Bi <sup>0</sup>	0.20	Au Cy <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Au <sup>0</sup>	— 0.60
Sb <sup>·</sup>	Sb <sup>0</sup>	0.10	S <sup>VI</sup>	S <sup>IV</sup>	—
Sn <sup>IV</sup>	Sn <sup>·</sup>	—	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> <sup>0</sup>	— 0.82
H <sup>·</sup>	H <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.00	S <sup>IV</sup>	S <sup>0</sup>	—
S <sup>IV</sup>	S <sup>0</sup>	—	(Zn <sup>·</sup> O <sub>2</sub> H) <sup>+</sup>	Zn <sup>0</sup>	— 1.18
Sn <sup>·</sup>	Sn <sup>0</sup>	— 0.10	Na <sup>·</sup>	Na <sup>0</sup>	— 2.8
Pb <sup>·</sup>	Pb <sup>0</sup>	— 0.12			
S <sup>0</sup>	S <sup>+</sup>	— 0.55			
Zn <sup>·</sup>	Zn <sup>0</sup>	— 0.76			
Na <sup>·</sup>	Na <sup>0</sup>	— 2.8			

их отдать. 2)  $B + B_1$  — также устойч. сист., реакции нет, так как это будет два восстановителя—оба могут лишь отдавать электроны, нет элемента, который мог бы их присоединять. 3)  $A_1 + B$  — устойч. сист., реакции нет; хотя  $A_1$  может присоединить электроны, а  $B$  может их отдать, но это не произойдет, так как энергия, выделяющаяся при переходе  $A_1$  в  $B_1$  (присоединение электронов к  $A_1$ ) меньше той какая должна быть затрачена при отнимании электронов от  $B$  (и превращении его в  $A$ ) и которая выражается величиной эл.-дв. силы, соответствующей  $A$ . Итак, окислители не могут окислять вышние степени окисления, соответствующие более сильным окислителям, или, проще, окислитель не реагирует с восстановителями, выше него стоящими в таблице. 4)  $A + B_1$  — единственный случай неустойчивой системы.  $A$ —более энергичный окислитель, он будет, присоединяя электроны, превращаться в  $B$ . Освобождающейся при этом энергии вполне достаточно (избыток), чтобы отнять электроны у  $B_1$  и превратить его в  $A_1$  (сравнительно-слабый окислитель). Итак, выше стоящие в таблице окислители реагируют с ниже стоящими восстановителями (направление указано стрелкой).

Любой элемент, стоящий в этой таблице, будет переводиться из низшей степени окисления в высшую (окисляться) всеми выше стоящими более сильными окислителями. Наоборот, высшая степень его окисления сама будет являться окислителем по отношению ко всем ниже стоящим более слабым, как окислители элементам, которые по отношению к ней окажутся уже восстановителями. Отсюда видна вся условность понятий об «окислителях» и «восстановителях»: окислитель не всегда может окислять, восстановитель—восстановлять.

Порядок расположения окислителей в таблице для щелочной среды иной, чем для кислой ср., поэтому понятно, что и направление реакций, определяемое табличным порядком, тоже иное. Так в кисл. среде  $\text{Cr}^{\text{III}}$  будет превращаться в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  посредством  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  (т. е.  $\text{H} \cdot | \text{MnO}_4'$ ),  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  ( $\text{PbO}_2$ ),  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $\text{MnO}_2$ ), но  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{FeCu}_6'''$  не будут окислять  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , наоборот, —  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , переходя в  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , будет превращать (окислять)  $\text{Br}^{\text{I}}$  в  $\text{Br}^{\text{V}}$ ,  $\text{J}^{\text{I}}$  в  $\text{J}^{\text{V}}$ ,  $\text{FeCu}_6'''$  в  $\text{FeCu}_6'''$ . Для щелочной среды порядок, оказывается, другой. В кислой среде наиболее сильными окислителями являются кислород—содержащие, как  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  ( $\text{H} \cdot | \text{MnO}_4'$ ),  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  ( $\text{PbO}_2$ ),  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $\text{MnO}_2$ ),  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ( $\text{H}_2 \cdot | \text{Cr}_2\text{O}_7''$ ). В щелочной среде для них потенциал гораздо ниже и наиболее сильными окислителями оказываются галогиды  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ , лишь затем  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ , а  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  стоит совсем низко. Таким образом в щелочной среде легко окислить  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Это можно сделать посредством  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ,  $\text{FeCu}_6'''$ ,  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ . Здесь  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  является, сравнительно, слабым окислителем; но все-таки он будет окислять  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{S}^{\text{II}}$ ,  $\text{S}^{\text{IV}}$ .

Таблица объясняет и предсказывает ряд интересных реакций. Напр., известно, что  $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$ ; это понятно, так как в кислой ср.  $\text{S}^{\text{IV}}$  по отношению к  $\text{S}^{\text{II}}$  является окислителем ( $\text{S}^{\text{IV}} | \text{S}^{\text{II}}$  выше стоит, чем  $\text{S}^{\text{II}} | \text{S}^{\text{II}}$ ); происходит окисление  $\text{S}^{\text{II}}$  в  $\text{S}^{\text{II}}$  и восстановление  $\text{S}^{\text{IV}}$  тоже в  $\text{S}^{\text{II}}$ . Наоборот, в щелочной среде эл.-дв. с.  $\text{S}^{\text{IV}} | \text{S}^{\text{II}}$  понижена (кислородный окислитель) и окисляется ниже эл.-дв. с.  $\text{S}^{\text{II}} | \text{S}^{\text{II}}$ ; следов., здесь  $\text{S}^{\text{II}}$ , переходя в  $\text{S}^{\text{II}}$  будет окислять другой атом  $\text{S}^{\text{II}}$  в  $\text{S}^{\text{IV}}$ , т. е. произойдет реакция, которую можно бы назвать реакцией самоокисления:  $3 \text{S}^{\text{II}} + 6 \text{KOH} = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (кроме того реакция пойдет еще дальше:  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; это тоже объяснимо: в  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  атомы  $\text{S}$  имеют разную валентность — один —  $\text{S}^{\text{II}}$ , другой —

$\text{S}^{\text{VI}}$ , следов., сущность реакции  $\left| \begin{array}{l} \text{S}^{\text{II}} + 2(\text{I}) = \text{S}^{\text{IV}} \\ \text{S}^{\text{IV}} - 2(\text{I}) = \text{S}^{\text{VI}} \end{array} \right|$ ; а это понятно, так как

эл.-дв. сила  $\text{S}^{\text{II}} | \text{S}^{\text{II}}$  в щелочной ср. выше эл. дв. силы  $\text{S}^{\text{VI}} | \text{S}^{\text{IV}}$ . Совершенно аналогична и понятна реакция самоокисления, происходящая при пропускании  $\text{Cl}_2$  в щелочь:  $2 \text{K} \cdot | \text{OH}' + \text{Cl}_2 = \text{K} \cdot | \text{Cl}' + \text{K} \cdot | \text{OCl}' + \text{H}_2\text{O}$ ; эта реакция возможна, так как в щелочн. ср. эл.-дв. с.  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$  выше, чем эл.-дв. с.  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$ . В кислой среде идет обратная реакция:  $\text{H} \cdot | \text{Cl}' + \text{H} \cdot | \text{OCl}' = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , так как здесь, наоборот, эл.-дв. с.  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$  больше эл.-дв. с.  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$ .

Реакции  $\text{S}^{\text{II}}$  в щелочн. среде и  $\text{Cl}^{\text{I}}$  в щелоч. ср. можно обобщить. Здесь мы имеем дело с тремя степенями окисления: для серы —  $\text{S}^{\text{IV}}$ ,  $\text{S}^{\text{II}}$  и  $\text{S}^{\text{II}}$  и для хлора —  $\text{Cl}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cl}^{\text{I}}$  и  $\text{Cl}^{\text{I}}$ . Если потенциал при переходе от первой степени ко второй ( $\text{S}^{\text{IV}} | \text{S}^{\text{II}}$  и  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$ ) больше чем при переходе от второй степени к третьей ( $\text{S}^{\text{II}} | \text{S}^{\text{II}}$  и  $\text{Cl}^{\text{I}} | \text{Cl}^{\text{I}}$ ), то промежуточная степень ( $\text{S}^{\text{II}}$  и  $\text{Cl}^{\text{I}}$ ) — устойчива; смесь же I и III-й степени окисления неустойчива; (превращ. во II-ю степень). Таково положение для  $\text{S}^{\text{II}}$  и  $\text{Cl}^{\text{I}}$  в кисл. среде (в общем виде схема дана в прилагаемой таблице, где степени окисления изображены римскими цифрами: I — высшая, II — средняя и III — низшая. Если же, наоборот потенциал II | III выше потенциала I | II (см. вторую схему), то промежуточная степень окисления (II) будет неустойчива: она распадется на высшую (I) и низшую (III), произойдет самоокисление-самовосстановление (Таково отношение  $\text{S}^{\text{II}}$  в щел. ср. и  $\text{Cl}^{\text{I}}$  в щелоч. ср.).

С этой точки зрения понятна неустойчивость  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  в кисл. ср. ( $3\text{H}_2\text{MnO}_4 = 2\text{H}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{HNO}_3$  — в кисл. ср. ( $3\text{HNO}_3 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{KClO}$ , как в кисл., так и в щелочн. ср. ( $3\text{KClO} = 2\text{KCl} + \text{KClO}_3$ ). Во всех этих случаях тоже имеются 3 степени окисления одного и того же элемента. Хотя нужные нам эл.-дв. силы здесь и не все определены<sup>1)</sup> (нет для  $\text{Mn}^{\text{VI}}$  и  $\text{N}$ ), но мы можем утверждать, что эл.-дв. силы для  $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$ ,  $\text{N}^{\text{III}}|\text{N}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cl}^{\text{I}}|\text{Cl}^{\text{I}}$  для кисл. среды (у последнего из них и для щелочн. ср.) соответственно больше эл.-дв. сил  $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$ ,  $\text{N}^{\text{V}}|\text{N}^{\text{III}}$  и  $\text{Cl}^{\text{IV}}|\text{Cl}^{\text{I}}$ . Химич. реакции согласуются с таким утверждением: напр.  $\text{HNO}_2$  часто оказывается более сильным окислителем, чем  $\text{HNO}_3$  (напр., выделение  $\text{J}^0$  и  $\text{Br}^0$  из  $\text{HJ}$  и  $\text{HBr}$ ). Устойчивость  $\text{Mn}^{\text{VI}}$  ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) и  $\text{N}^{\text{III}}$  ( $\text{KNO}_2$ ) в щелоч. ср. тоже понятна, так как расчетом (аналог. стр. 6) можно убедиться, что потенциалы  $\text{Mn}^{\text{VI}}|\text{Mn}^{\text{IV}}$  и  $\text{N}^{\text{III}}|\text{N}^{\text{II}}$  повышаются в щелоч. среде по сравнению с кислой больше, чем понижаются потенциалы  $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$  и  $\text{N}^{\text{V}}|\text{N}^{\text{III}}$  и, вероятно, вследствие этого делаются меньше этих последних, что является условием устойчивости промежуточных степеней окисления ( $\text{Mn}^{\text{VI}}$  и  $\text{N}^{\text{III}}$ ). Для пар  $\text{Cl}^{\text{I}}|\text{Cl}^{\text{I}}$  и  $\text{Cl}^{\text{IV}}|\text{Cl}^{\text{I}}$  при переходе к щелоч. среде понижение эл.-дв. сил, а следов., и устойчивость промежуточной степени окисления ( $\text{Cl}^{\text{I}}$ ) в кисл. и в щелочной среде одинаковы; это и наблюдается на опыте.

Итак, пользуясь таблицей, можно определять направление реакций окисл.-восст., можно учесть влияние реакции среды, можно уяснить себе, а иногда и предвидеть устойчивость или неустойчивость некоторых соединений. При изучении реакций всякого нового окислителя нужно лишь или по эл.-дв. силе или по некоторым его реакциям найти его место в таблице. Тогда все дальнейшие отношения его делаются ясными.

При пользовании таблицей, однако, нужно иметь в виду следующие замечания.

- 1) Она пригодна лишь для температур, близких к комнатной ( $18^\circ\text{C}$ ).
- 2) Если потенциалы близки друг к другу (напр.  $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{II}}$  —  $+1,52$  и  $\text{Pb}^{\text{IV}}|\text{Pb}^{\text{II}}$  —  $+1,44$ ), то получается химич. равновесие; в зависимости от соотношения концентраций реакция может идти и в ту и в другую сторону.
- 3) Для многих окислителей эл.-дв. сил еще не определено, и место их в таблице намечено лишь приблизительно ( $\text{N}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{S}^{\text{IV}}$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}$ ).
- 4) Табл. II указывает лишь возможность реакций, но она ничего не говорит о их скорости, которая, по Нернсту,  $= V = \frac{E}{R}$  = разности химич. потенциала,

деленному на какое-то сопротивление  $R$ , до сих пор совсем неизученное. Иногда  $R$  очень велико, реакция идет бесконечно медленно и может быть осуществлена лишь, если найдется соответствующий катализатор (это касается, правда, главным образом, лишь реакций, в которых участвуют газы  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , а также почти всех реакций окисл.-восст. в органич. химии). Все-таки и в этом случае таблица II может быть иногда полезна: указывает, мыслима ли данная реакция и имеет ли смысл искать катализатор для ее осуществления.

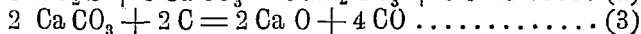
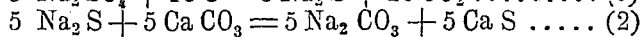
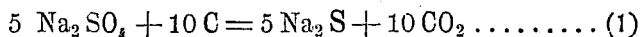
<sup>1)</sup> То же, собственно, нужно сказать и относительно  $\text{S}^{\text{IV}}$  (см. выше), но его положение в таблице можно было приблизительно, наметить, сообразуясь с химическими отношениями.

Проф. В. И. Минаев.

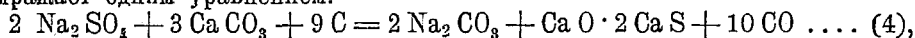
Адъюнкт химической технологии.

## Оптимум температуры и времени восстановительного плавления натриевого сульфата с углем.

1. Тема. Процесс содовой плавки по Леблану выражается такой схемой:



Теоретическая сторона этого классического процесса освещена исследованиями Госсаяжа, Кольба и в особенности работами Шерер—Кестнера. Читая эти уравнения, мы видим, что прежде всего происходит восстановление сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в сернистый натрий ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) при одновременном выделении угольного ангидрида ( $\text{CO}_2$ ); образовавшийся  $\text{Na}_2\text{S}$  в момент плавления пропитывает углекислую известь и, вступая с нею в двойное разложение, дает сернистый кальций и соду. Кроме того, от действия жара, часть  $\text{Ca CO}_3$  разлагается на известь и углекислый газ, а последний с избытком угля дает окись углерода, что в конце разложения становится очевидным, вследствие появления синего пламени. Всю сумму реакций содовой плавки Д. И. Менделеев выражает одним уравнением:



указывая на то, что количество смешиваемых веществ в заводском производстве действительно подходит к отношению, требуемому этим уравнением и отмечая особую важность избытка извести в содовом плаве в виде почти неизменяемой водою системы  $\text{Ca O} \cdot 2 \text{ Ca S}$ . Это соединение имел особо важное значение в последующем выщелачивании содового плава <sup>1)</sup>.

Для нашего исследования из всей совокупности химических превращений, имеющих место в содовой плавке по Леблану, мы взяли лишь первую реакцию в обособленном виде, т. е. так, как она изображена уравнением (1). Несомненно, конечно, что чем полнее протекает эта реакция, т. е. чем большим выходом  $\text{Na}_2\text{S}$  она сопровождается в подходящих условиях, тем выгоднее будет и дальнейший процесс образования соды; с другой стороны эта реакция и выяснение условий ее течения представляют интерес безотносительно к содовой плавке, тем более, что имеющаяся здесь в нашем распоряжении русская и немецкая справочная химическая литература не давала нам вполне ясных и исчерпывающих материалов по интересующему нас вопросу. Поэтому мы думаем, что предлагаемое небольшое исследование имеет некоторый общий интерес.

Побудительной причиной для данного исследования было с одной стороны вполне естественное для нашего времени стремление будировать государственную и частно-общественную промышленную инициативу к поднятию производительных сил обширной Сибири путем использования местных сырьевых ресурсов в виде громадных запасов природной самосадочной глауберовой соли (мирабилит) и сульфата (тенарит), именуемых на местном наречии «гуджиром» <sup>2)</sup> и с другой стороны профессиональный долг и академическая

<sup>1)</sup> См. «Основы Химии» Д. И. Менделеева. 8 изд. 1906, стр. 207 и доп. [340]

<sup>2)</sup> Этому вопросу был посвящен мой доклад «О содовой промышленности для Сибири» в Обществе Сибирских Инженеров (ноябрь 1917 г.), напечатанный в виде отдельной «Записки об организации содового дела на запасах природной самосадочной глауберовой соли», 1918.

Второй доклад о том-же был прочитан в Сибпромбюро В.НХ (ноябрь 1921 г.) и представлена в Сиб. Гос. План. Комиссию докладная записка в переработанном виде «Об основной химической индустрии для Сибири» (декабрь 1921).

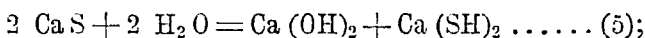
обязанность вовлечь живым образом в это дело своих учеников—будущих деятелей отечественной химической промышленности <sup>1)</sup>.

2. Литературные данные, касающиеся реакции образования  $\text{Na}_2\text{S}$ , мы находим у Любавина (Техническая химия), Менделеева (Основы химии) и др. Наиболее полные сведения дает Даммер (Anorganische Chemie). Так, по Кирхеру,  $\text{Na}_2\text{S}$  в виде вещества мясо-красного цвета с выделением тепла образуется в лабораторных условиях при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через измельченный  $\text{Na OH}$ . Из раствора  $\text{Na OH}$ , на половину насыщенного сероводородом, при испарении и охлаждении выпадает  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

По Бертье  $\text{Na}_2\text{S}$  образуется при сплавлении 100 чч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с 20 чч. угля (5:1); при этом получается мясо-красного или черного (от избытка угля) цвета масса, растворяющаяся в горячей воде. Для того, чтобы предупредить приставание плава к стенкам сосуда, в котором ведется плавление, Жан пришеивает к смеси сульфата и угля  $\text{Ba SO}_4$  в значительном количестве, что делает массу пористой. Этому требованию должна отвечать и магнезия. Бельгуру удалось найти в сильно спрессованной смеси коксового порошка с графитовым хорошо сопротивляющийся материал для сосудов под плавку.

Вельдон приводит вместе сульфат натрия и уголь сначала в раскаленное состояние, после чего реакция идет гладко и быстро и получается почти только  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Заслуживает внимания данный Дельбигом способ получения  $\text{Na}_2\text{S}$  из содовых остатков; а именно,—смесь последних с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  извлекается водой, при чем сначала возникает гидрат окиси кальция и сульфгидрат кальция:



далее гидрат окиси кальция, реагируя с содой, дает  $\text{Na OH}$ , который с сульфгидратом кальция образует  $\text{Na}_2\text{S}$ .

У Даммера кроме вышеотмеченной пропорции  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : уголь = 5:1 (по Бертье) встречается указание на пропорцию 4:1, а также на физические свойства плава,—его цвет и пористость.

У Любавина находим указание на то, что Леблан в своем рецепте приготовления соды употреблял древесный уголь, который вследствие своей пористости и малого содержания золы очень пригоден для данной цели, но теперь он слишком дорог и поэтому обыкновенно берется каменный уголь. Для плавки идет также и кокс; последнего впрочем следует брать несколько больше, чем каменного угля, и плавку вести дольше (в  $1\frac{1}{2}$  раза против обыкновенного), потому что кокс труднее вступает в реакцию. Материалы должны быть измельчены и перемешаны.

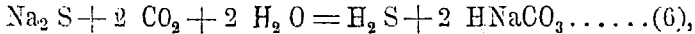
Что касается пропорций сульфата натрия и угля (не считая мела или известняка), то в Леблановском процессе по данным Любавина применялись следующие количества:

- а) по Леблану: на 100 чч. прокаленного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —50 чч. древесного угля,
- б) по Кольбу: на 106 чч. продажного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —52,5 чч. жирного каменного угля,
- в) по Мактюру: на 100 чч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —40 чч. угля,
- г) по Лунге: на 100 чч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —46-52 чч. каменного угля,
- д) заводские пропорции (по Лунге): на 100 чч.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —от 30 до 75 чч. каменного угля, а в среднем отношение названных материалов берется 6. или м. близко к 2:1, что отличается от вышеприведенных данных, взятых у Даммера.

<sup>1)</sup> В 1916—17 уч. году по поручению Хим. фак-та Т. Т. И. я читал специальный курс химической технологии минеральных веществ. Из числа студентов, специализировавшихся в данной области,—А. П. Селиванов и М. Н. Михайлов принимали живейшее участие в разработке нашей темы.

Литературные данные, касающиеся температурных условий Леблановского процесса, также не отличаются полнотой. Помимо того, что выше было указано о доведении смеси сульфата с углем до раскаленного состояния (по Вельдону), Ф. Фишер дает для Леблановского процесса более точные указания на то, что температура на первом поду содовой печи, где жар доходит до светло-красного камня, достигает  $713^{\circ}$  и к концу процесса повышается до  $932^{\circ}$ .

Менделеев, описывая процесс превращения сернонатриевой соли в соду, говорит только о «сильном накаливании» смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с углем и углекислостовую солью и т. д. Считаю особенно важным отметить здесь, что Д. И. Менделеев из множества разнообразнейших способов получения соды останавливается<sup>1)</sup> на способе Госсаяка, который готовит из  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при накаливании с углем  $\text{Na}_2\text{S}$ , растворяет его в воде и раствор в коксовых башнях подвергает действию избытка  $\text{CO}_2$ , при чем образуется  $\text{H}_2\text{S}$  (газ, могущий при полном сжигании давать  $\text{SO}_2$ , а при неполном серу) и двууглек. сода:



из нее при накаливании получается сода и  $\text{CO}_2$ . Способ этот, по мнению Д. И. Менделеева, пригоден для переработки природной  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тем более, что  $\text{H}_2\text{S}$  дает серу в виде побочного продукта.

Имея в своем распоряжении вышеприведенный литературный материал, можно лишь констатировать, что столь важные вопросы, как вопросы о наиболее выгоднейшей температуре плавки, продолжительности процесса, влиянии времени и температуры на ход данной реакции и на ее окончательный эффект, т. е. на физические свойства плава и на выход  $\text{Na}_2\text{S}$ , освещены далеко не полно, а вместе с тем разрешение этих вопросов имеет не только большой теоретический интерес, но также и интерес практический. Для освещения отмеченных влияний температуры и времени на ход реакции и на ее окончательный эффект была предпринята наша работа в лабораторных условиях; вместе с тем нам удалось подметить некоторые характерные признаки течения названной реакции, которые могут иметь приложение в практике при ведении процесса и контроле над ним.

3. Исходными материалами для нашей работы были: природный сибирский сульфат, каменный уголь, а потом и древесный березовый уголь. Сульфат был предоставлен нам из образцов, имевшихся в одной из лабораторий Института, одного из озер (нам неизвестного) Кулундинской степной озерной цепи. Этот сульфат имел состав:

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	95,63%	} 99,80%—0,20 нерастворимого осадка.
$\text{NaCl}$ .....	1,86%	
$\text{H}_2\text{O}$ .....	2,31%	

Заметим здесь кстати, что впоследствии мы имели мирабилит из высохшего озера Тусколь с содержанием до 98% сернонатриевой соли, считая на обезвоженный продукт, с ничтожным содержанием  $\text{NaCl}$  (0,14—0,18% в водном соединении) и  $\text{CaSO}_4$  (0,34—0,45%) и также при отсутствии магnezияльных солей, что очень важно для Леблановского содового процесса.

Что касается каменного угля, то для его характеристики приводим здесь его анализ:

C максимум .....	92,32	H максимум .....	4,72
минимум .....	90,32	минимум .....	4,05
O : N максимум .....	5,46	Тепл. способность	
минимум .....	3,39	максимум .....	8824
Кокса максимум .....	86,61	минимум .....	8591
минимум .....	82,84	Летучих веществ от 14,16 до 16,35%	
Золы .....	4,79	$\text{H}_2\text{O}$ .....	0,75
S .....	0,63	N .....	1,10

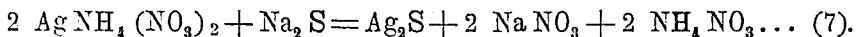
<sup>1)</sup> Основы химии, 8 изд. (1906), стр. 578 в доп. [340].

Соответственно приведенному составу нашего сульфата и каменного угля в количественные соотношения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$  в их смеси и соответственно в расчет выхода  $\text{Na}_2\text{S}$  вводилась поправка на чистоту.

4. Определения  $\text{Na}_2\text{S}$  в получаемых плавах производились по методу Лестеля (Lestelle). Основанием этого способа служит нерастворимость  $\text{Ag}_2\text{S}$  в аммиаке. Приготовление необходимого для титрования аммиачно-серебряного раствора предписывается следующим рецептом: 13,345 гр. чистого  $\text{Ag}$  растворить в чистой  $\text{HNO}_3$ , прибавить 250 куб. см. раствора аммиака и разбавить водой до 1 литра. Каждый куб. см. такого раствора соответствует 0,005 гр.  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Мы для приготовления аммиачно-серебряного раствора брали чистое  $\text{AgNO}_3$  в соответствующем по расчету количестве (21,006 гр.). Раствор сохранялся в закрытой склянке, одетой черной глянцевой бумагой. Весь обычный наш плав (из 4 гр. сульфата и 1 гр. угля) растворялся в 500 куб. см. воды.

Для титрования брали по 25 куб. см. раствора испытуемого плава, помещали в коническую колбу, нагревали до кипения, прибавляли аммиаку и приливали из бюретки по каплям аммиачно-серебряный раствор до тех пор, пока не прекращалось образование черного осадка  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Схему реакции титрования можно изобразить так:



Чтобы точнее заметить конец реакции, следует через короткие промежутки времени энергично взбалтывать титруемый раствор; мелкие частички образующегося  $\text{Ag}_2\text{S}$  собираются в черного цвета крупу, отчего раствор становится снова прозрачным, хотя и окрашен в желтоватый цвет. Конец титрования замечается отчетливо и при некотором навыке очень легко: от одной излишней капли раствор сразу приобретает (всегда после взбалтывания) фиолетово-коричневый оттенок, что свидетельствует о конце реакции образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ , т. е. еще одна-другая осторожно прилитая капля уже не изменяет окраски. Если раствор оказывается перетитрованным, то в этом нетрудно убедиться обратным титрованием, последствием чего обязательно снова должна появиться желтая окраска.

5. Предварительные опыты. Не имея никаких указаний относительно продолжительности и температурных условий плавления, мы первые опыты ставили с ориентировочной целью. Для опытов брали смесь нашего сульфата и угля в пропорции 4 : 1<sup>1)</sup>. Отвешенные части компонентов тщательно перемешивались и помещались в фарфоровые тигли с крышками. Все тигли одной емкости с одинаковыми зарядами (5 гр. смеси) подвергались прокаливанию и плавлению на бунзеновских горелках, тщательно подобранных по одинаковости силы их пламени, при чем каждый тигель был на огне разное время от 2½ до 6½ часов. Этот первый опыт нельзя считать удачным, но он дал ценные указания на то, что продолжительное стояние плава на огне не только не увеличивает выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ , но прямо сводит количество его к нулю. Причиной этого явления, по видимому, служит процесс окисления  $\text{Na}_2\text{S}$  и переход его в более устойчивые соединения— $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и др. Температура плавления в этом первом опыте не определялась, но предполагалось, что она была во всех случаях одинакова. Результаты определений и подсчетов выхода  $\text{Na}_2\text{S}$  сведены в таблицу I и, соответственно, на диаграмме изображены кривой I—I.

<sup>1)</sup> Теоретически по уравн. (1) на 4 части  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для сплавления требуется 0.7 части углерода, или по расчету 0.78 частей угля вышеприведенного состава. В соответствии с чистотой нашего сульфата (95.63%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в указанном соотношении вместо 4 частей нужно было бы брать 4.2 части. Некоторый избыток угля (напр., 1.00 часть вместо 0.78) практически необходим, т. к., несомненно, частью он сгорит, не успев восстановить  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $\text{Na}_2\text{S}$ , а частью просто не войдет в реакцию.

## Первый опыт.

Таблица I.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата (= 3,8 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 1 гр. угля.						
№№ плава.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.—серебр. раствора, пошедшего при титровании		Выход $\text{Na}_2\text{S}$		Темпер. плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, растворен. в 500 к. см. (вычислено по предыдущему).	в грам.	в %/о.	
1	2 ч. 30 м.	1.00 к. см.	20 к. см.	0.10	<b>4.78</b>	Не определена.
2	3 ч. 30 м.	2.65 >	53 >	0.265	<b>12.68</b>	
3	4 ч. 30 м.	1.90 >	38 >	0.19	<b>9.09</b>	
4	5 ч. 30 м.	0.10 >	2 >	0.01	<b>0.47</b>	
5	6 ч. 30 м.	0.00 >	0 >	0.00	<b>0.00</b>	

Теоретически из 4 гр. нашего сульфата (= 3.8 гр.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) должно получиться 2.69 гр.  $\text{Na}_2\text{S}$  (100%); наивысший выход, достигнутый здесь, составляет лишь 0.265 гр. (12.68%/о).

Так как жара бунзеновской горелки было очевидно не достаточно, чтобы прогреть и сплавить всю насадку тигля в короткий промежуток времени и б. или м. одновременно-равномерно (в тиглях первого опыта оставались очаги смеси сульфата и угля совершенно не прореагировавших), второй опыт с 10 тиглями и с насадкой того же состава был изменен в том смысле, что каждый тигель, простояв положенное время на бунзеновской горелке, и т. об. прогретый, подвергался еще дополнительному 15-минутному прокаливанию на горелке Теклю. Дополнительные тигли имели целью выяснить поведение плава в более короткие промежутки времени, начиная от одного часа и до четырех часов. Результаты этого опыта приводятся в таблице II и изображены на диаграмме кривой II—II.

## Второй опыт.

Таблица II.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата (= 3,8 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 1 гр. угля.						
№№ плава.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.—серебр. раствора, пошедшего при титровании		Выход $\text{Na}_2\text{S}$		Т-ра плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, растворен. в 500 к. см. (вычислено по предыдущему)	в гр.	в %/о.	
1	1 ч. —	11.3 к. см.	226 куб. см.	1.13	<b>54.06</b>	Т-ра, измеренная пирометром Лешанелье, были — а) в верхнем слое плава 370°, б) в среднем — 500-500°, в) еще ниже около 650-680° и у стенок тигля, очевидно, еще выше.
2	1 ч. 30 м.	13.0 >	260 >	1.30	<b>62.20</b>	
3	1 ч. 45 м.	10.9 >	218 >	1.09	<b>52.15</b>	
4	2 ч. —	8.75 >	175 >	0.875	<b>41.86</b>	
5	2 ч. 30 м.	7.8 >	156 >	0.78	<b>37.32</b>	
6	2 ч. 45 м.	5.2 >	104 >	0.52	<b>24.88</b>	
7	3 ч. —	4.31 >	86.2 >	0.431	<b>20.62</b>	
8	3 ч. 15 м.	2.85 >	57 >	0.285	<b>13.64</b>	
9	3 ч. 30 м.	2.5 >	50 >	0.25	<b>11.90</b>	
10	4 ч. —	2.0 >	40 >	0.20	<b>9.57</b>	



Все плавы были проделаны по два раза, а плавы 5, 6 и 7 по три раза. Вид плавов был различен; различно были окрашены и их растворы. Наибольший выход  $\text{Na}_2\text{S}$  был в плавах с красноватым оттенком, дававших при выщелачивании желтоватые растворы. В общем здесь можно было подметить такую последовательность: желтые растворы (из красноватых плавов) давали наивысший выход  $\text{Na}_2\text{S}$ ; далее следовали в убывающем порядке растворы — слабо-желтые, густо-зеленые, зеленые и слабо-зеленые. Все плавы второго опыта были мало пористы, хотя в этом отношении наилучшими были плавы № 1, 2 и 3, т. е. плавы с наивысшим содержанием в них  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Второй опыт уже дал в значительной мере удовлетворительный результат, так как выход  $\text{Na}_2\text{S}$  в тигле № 2 составляет 62,2% против 12,68% опыта первого. Из сопоставления результатов этих опытов и условий их воспроизведения явствует, что в тиглях первого опыта смесь сульфата с углем, прилегающая к стенкам тигля, успевала за 1 — 1½ часа нагреться до плавления, так что реакция восстановления в этой части плава проходила полно, но тепла бунзеновской горелки не было достаточно, чтобы проплавить всю массу, поэтому середина насадки едва лишь спекалась. При долгом стоянии на жару плав у стенок постепенно загустевал и начинал окисляться; таким образом — единственно прореагировавшая часть, которая и содержала  $\text{Na}_2\text{S}$ , в плавах, бывших на огне 5½ и 6 часов, уже не обнаруживала искомого продукта.

Тигли же второго опыта в этом отношении были в лучших условиях, особенно тот, который простоял на огне 1½ часа; 15-минутное прогревание на Теглю заставило массу прореагировать полнее, окисление же наружной части плава не успело произойти в полной мере в виду малого промежутка времени.

Третий опыт был поставлен в таких же условиях нагревания, как и второй, но смесь сульфата с углем была взята в отношении 5 частей первого на 2 части второго. Этот опыт должен был выяснить влияние на выход  $\text{Na}_2\text{S}$  избыточного количества угля. Результаты сведены в таблицу III и изображены кривой III—III.

## Третий опыт.

## Таблица III.

Пропорция смеси: 5 грам. сульфата (= 4.8 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) : 2 гр. угля.						
№№ плава.	Продолжит. плавл.	Число куб. см. ам.-серебр. раствора, помещенного при титровании		Выход $\text{Na}_2\text{S}$		Т-ра плавки.
		на 25 к. см.	всего плава, растворенного в 500 к. см. (вычислено по пред.)	в гр.	в %.	
1	1 ч. 15 м.	7.75 к. см.	155 куб. см.	0.775	<b>37.08</b>	Особо не определялась. См. опыт II.
2	1 ч. 45 м.	9.3 >	186 >	0.930	<b>44.20</b>	
3	2 ч. 15 м.	9.6 >	192 >	0.960	<b>45.90</b>	
4	3 ч. 40 м.	5.0 >	100 >	0.500	<b>23.92</b>	

Вывод, что повышение содержания угля в смеси ведет к понижению выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ , был бы неправилен, т. е. введение большего количества угля требует повышения температуры печи; мы же, увеличив количество угля в насадке, тепловых условий плавки не изменили, оставаясь при тех же горелках, что были и во втором опыте, а потому выход  $\text{Na}_2\text{S}$  у нас понижился. Опыт третий снова подтверждает, что долгое прокачивание ведет к понижению выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ . При выщелачивании плавов третьего опыта оказался большой остаток угля, не вошедшего в реакцию; кроме того характерно, что собственно плава, как такового, мы здесь не получили, а имели черную схватившуюся массу с ясно явным свободным углем. В виду явной невыгодности и ненужности взятого

в третьем опыте соотношения сульфата с углем (5:2), мы этот опыт возобновлять не стали, но предпривали с прежней смесью (4:1) новый опыт — *четвертый* — с плавлением в электрической печи, в которой, во—1-х, можно было точно измерять температуру печи и плава и, во—2-х, помещая фарфоровый тигель с насадкой в шамотовый тигель печи, предупреждать доступ воздуха к расплавленной реагирующей смеси. К сожалению, наша печь допускала загрузку лишь по 1 тиглю.

При нагревании плава № 1 спай пирометра, помещенный в печное пространство, показывал температуру в  $900^{\circ}$ , температура же плавящейся насадки была пирометром определена в  $790\text{—}800^{\circ}$ ; т. обр. скачек между температурой печного пространства и насадкой в  $100\text{—}110^{\circ}$  Ц, очевидно, прихотился на толстые стенки шамотового тигля. Плавление в тигле № 1 шло весьма бурно; плав получился чрезвычайно плотным и трудно выщелачивался даже горячей водой; тигель пропитался плавом на некоторую глубину, так что потребовалось вываривание его в течение продолжительного времени;— это в свою очередь ведет к уменьшению количества  $\text{Na}_2\text{S}$  и т. д., а посему и самое определение, а следов., и цифра содержания  $\text{Na}_2\text{S}$ , потеряли свой смысл.

Плавы № 2 и № 3 при температуре печного пространства в  $800^{\circ}$  Ц показали внутри себя температуру в  $700\text{—}720^{\circ}$ , при чем плавление шло очень спокойно и равномерно. Это наблюдение и определение температуры в плаве можно считать главным ценным результатом опыта четвертого. В виду невозможности в любое время дня пользоваться током и медленности работы с 1 тиглем пришлось от электрической печи отказаться и в дальнейшем вести работу по намеченным предварительными опытами путем в муфельной печи, дающей  $t \approx$  ру до  $1000^{\circ}$ , хотя и труднее регулируемой.

6. Главные опыты. Опыт *пятый* с шестью тиглями с принятой загрузкой в 5 гр. смеси (4 части сульфата : 1 часть кам. угля) был проведен в муфельной печи при температурах, колебавшихся от  $950$  до  $890^{\circ}$  С. Тигли помещались в муфель, когда в последнем температура достигала указанных выше пределов. Результаты сведены в таблицу IV и изображены на диаграмме кривой IV—IV.

Опыт пятый:

Таблица IV.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата (=3,8 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): 1 гр. угля.						
№ плав.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. ам.-серебр. раствора, пошедшего при титровании		Выход $\text{Na}_2\text{S}$ .		Т-ра плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава растворен. в 500 к. с. (вычислено по предыдущему).	в гр.	в %/о.	
1	37 мин.	16.4 куб. см.	328 куб. см.	1.64	<b>78. 5</b>	$950^{\circ}$ —
2	40 >	16.5 >	330 >	1.65	<b>78. 96</b>	— $890^{\circ}$
3	43 >	16.3 >	326 >	1.63	<b>78. 0</b>	—
4	44 >	15.7 >	314 >	1.57	<b>75. 2</b>	—
5	46 >	14.6 >	292 >	1.46	<b>69. 9</b>	—
6	49 >	14.2 >	284 >	1.42	<b>67. 95</b>	—

Как видно из приводимой таблицы, разница в продолжительности сидения плавов в печи была незначительна; это было сделано с целью точно определить перелом кривой, а затем убедиться в том, — заметно ли понижает пережог, даже в несколько минут, выход  $\text{Na}_2\text{S}$ . Особенности полученных плавов были таковы:

Плавы № 5 и № 6 имели почти черный цвет, хорошо проплавились и трудно выщелачивались горячей водой; плавы № 3 и № 4 были изчерна—желтого цвета и выщелачивались легче; наконец плавы № 2 и № 1—красновато-зеленого цвета, выщелачивались очень хорошо. Из таблицы видно, что наибольший выход отвечает 40-минутному пребыванию плава в муфеле; разница в продолжительности пребывания плавов в печи при температуре 950—890° в 9 минут влечет за собою потерю выхода  $\text{Na}_2\text{S}$  в 11% (1-Ср. плавы № 2 и № 6).

Выход, достигнутый в этом опыте в 78.96%  $\text{Na}_2\text{S}$ , представляется уже достаточно высоким и это повидимому объясняется равномерностью жара и восстановительной или, по крайней мере, нейтральной атмосферой печи (в муфеле лежали угли).

Так как в опыте с электрической печью было установлено, что плавление идет спокойнее при температуре плава в 720° С или, что тоже, при температуре печи в 780°, мы провели *шестой* опыт:

## Опыт шестой.

Таблица V.  
(См. кривую V—V.)

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата: 1 гр. угля.						
№ плава.	Продолж. плавки.	Расход амм.—серебр. раствора при титровании.		Выход $\text{Na}_2\text{S}$ .		Т-ра плавки.
		На 25 куб. см.	На весь плав.	В гр.	В %/о	
1	30 мин.	16.4 кб. см.	328 кб. см.	1.64	<b>78.47</b>	} Точно 780° С
2	45 >	16.65 >	333 >	1.67	<b>79.9</b>	
3	1 час.	15.4 >	308 >	1.54	<b>73.69</b>	

Из этого опыта следует, что понижение температуры в печи до 780° не влечет за собою понижения выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ . Из сопоставления результатов опыта пятого и шестого видно, что при более высокой температуре течение реакции идет быстрее и передержка плава в более высоком жару ведет к быстрому понижению выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ ; следовательно, практически вести плавку и регулировать время плавления при высоких температурах печи будет очень трудно. Кроме того плав № 2, давший выход  $\text{Na}_2\text{S}$  в 79.9%, легко выщелачивается и опять имеет красноватый цвет с зеленоватыми очагами.

Так как практически, в смысле сбережения топлива, выгоднее работать с возможно низкими температурами в печи, был поставлен *седьмой* опыт с печью, нагретой до 700° С.

## Опыт седьмой.

Таблица VI.  
(См. кривую VI—VI)

Пропорция смеси. 4 грамма сульфата: 1 гр. угля камен.						
	Продолж. плавки.	Расход амм.—серебр. раствора при титровании.		Выход $\text{Na}_2\text{S}$ .		Т-ра плавки.
		На 25 куб. см.	На весь плав.	В гр.	В %/о	
1	20 мин.	15.2	304	1.52	<b>72.73</b>	700°
2	30 >	16.35	327	1.64	<b>78.05</b>	700°
3	45 >	16.5	330	1.65	<b>78.95</b>	700°
4	1 час.	16.5	330	1.65	<b>78.95</b>	700°

Седьмой опыт, давший очень хорошие результаты, подтверждает, что выход  $\text{Na}_2\text{S}$  достигает максимума при стоянии плава в печи в среднем около 40—45 мин. (ср. опыты пятый, шестой и седьмой); до истечения этого промежутка времени высокая температура печи не сильно в отрицательном смысле влияет на выход, но зато после этого срока высокая температура (950—890°) сказывается заметнее в понижении выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ , чем температура в 700°, необходимая и достаточная для нашего плавления (ср. в опыте седьмом плавы № 2, 3 и 4).

Плавление смеси в тиглях седьмого опыта было очень спокойное; плавы выпечлачивались очень легко, но плав № 4 выпечлачивался уже несколько труднее и, совершенно очевидно, только потому, что против плава № 3 просидел в печи лишних 15 мин. при 700°, хотя и не понизил при этом в себе содержания  $\text{Na}_2\text{S}$ . Плавы № 2 и № 3 имели опять красноватый цвет с зеленоватыми местами, а плав № 4—коричневый, плав № 1—зеленовато—серый. Остаток непрореагировавшего угля был ничтожен.

7.—Эти опыты выяснили в достаточной мере картину восстановительного плавления сульфата с каменным углем. Далее были предприняты опыты плавления сульфата с древесным березовым углем. Здесь сразу же была отмечена интересная неожиданность: смесь сульфата с древесным углем (4:1), внесенная в тиглях в муфельную печь при 700° С по прошествии 20 мин. не начала плавиться, в то время как во всех предыдущих опытах плавление обычно начиналось через 8—10 минут от посадки тиглей в печь. Так как нельзя было предположить, что истекших 20 мин. времени было недостаточно, чтобы смесь успела прогреться,—нужно было допустить, что температура в 700° при древесном угле в смеси была недостаточна для плавления (вероятно по причине отсутствия плавней в древесном угле по сравнению с углем каменным, содержащим в себе больше минеральных веществ, Fe, S и пр.) Поэтому тигли были извлечены из печи; последняя была установлена на 890—900° С,—после чего тигли снова были внесены в муфель. Результаты этого *восьмого* опыта сведены в табл. VII, на диаграмме—кривая VII—VII.

Опыт восьмой.

Таблица VII.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата : 1 гр. древесного угля.							
	Продолжительность плавки.		Расход амм. серебр. раствора		Выход $\text{Na}_2\text{S}$ .		Т-ра плавки.
	При 700°.	при 900°.	на 25 кб. с.	на весь плав.	В гр.	В ‰.	
1	20 мин.	35 мин.	16.7	354	1.67	<b>80.0</b>	} около 900°.
2	20 >	50 >	17.4	348	1.74	<b>83.25</b>	
3	20 >	65 >	15.4	308	1.54	<b>73.68</b>	

Плав № 1—очень порист, красно-зеленого цвета. Плав № 2 внутри мяско-красного цвета, очень порист; снаружи желтого цвета, отстал от стенок тигля. Плав № 3—бурого цвета, не порист, сплавился полностью.

Девятый опыт (поверочный)

Таблица VIII.

(Смесь та же, что и в опыте восьмом).

(см. кривую VIII—VIII).

1	25 мин.	16.9	338	1.69	<b>80.9</b>	} 900°.
2	35 >	17.1	342	1.71	<b>81.82</b>	
3	50 >	17.4	346	1.74	<b>83.25</b>	

Этот опыт вполне подтверждает результат восьмого опыта, если их отнести к температуре  $900^{\circ}\text{C}$ , т. е., другими словами, нагревание в течение 20 мин. плавов в опыте восьмом при  $700^{\circ}\text{C}$  не имело на конечный результат никакого влияния, т. к. очевидно, что при  $700^{\circ}$  сплавление сульфата с древесным углем не происходит и даже не начинается частично.

Опыт *десятый*, проведенный при температуре  $880^{\circ}\text{C}$  дал результаты нацело совпадающие с результатами двух предыдущих: наивысший выход ( $= 83.22\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ ) был получен из плава, пробывшего в печи 50 минут.

Видоизменив соотношение сульфата к древесному углю в пропорции 4:0,8, мы поставили опыт *одиннадцатый* при  $800^{\circ}\text{C}$ . Результаты помещаем в таблице IX (см. также на диаграмме кривую IX—IX):

Одиннадцатый опыт.

Таблица IX.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата: 0,8 гр. др.в. угля.	Т-ра	№№	Продолжит.	Выход в	№№	Продолжит.	Выход в
		плава.	плавки.	%/о.	плава.	плавки.	%/о.
800° С.	плавки =	1	15 мин.	<b>76.08</b>	5	40 мин.	<b>76.53</b>
		2	20 >	<b>80.00</b>	6	50 >	<b>75.2</b>
		3	25 >	<b>81.1</b>	7	1 час.	<b>73.08</b>
		4	30 >	<b>82.3</b>			

Все плавы этого опыта—пористы. Плавы № 3 и № 4 снаружи зеленовато-желтого цвета, внутри—мясо-красного. Сравнивая результаты девятой и одиннадцатой плавки, мы видим, что понижение содержания древесного угля отразилось очень слабо на понижении выхода  $\text{Na}_2\text{S}$  (— на  $0.95\%$ ), но за то температура печи была понижена на  $80-100^{\circ}$ .

8. Заключение. Так как во всех опытах с пропорцией сульфата к углю  $= 4:1$  замечается в плаве часть непрореагировавшего угля, ясно, что избыток угля в смеси бесполезен и всегда убыточен, т. к. помимо непроизводительной затраты на него в смеси—влечет повышенный расход топлива и потерю времени на его выжигание; последнее, будучи связано с понижением выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ , будет делать избыток угля в смеси вредным. В лабораторных условиях работы рациональное соотношение сульфата к углю, очевидно, должно быть близко к  $4:0.8$  и во всяком случае не дальше  $4:0.9$ . В технических условиях работы, вследствие неизбежных потерь угля, такое соотношение, вероятно, будет близким к  $4:1$  и м. б. не ниже  $4:0.9$ .

Наибольшему выходу  $\text{Na}_2\text{S}$  из плава, определенному в вышеописанных опытах в  $83.25\%$ , всегда отвечает *пористость* плава и характерный мясо-красный цвет с зеленоватыми оазисами; эти признаки являются показателями доброкачества плава и, следов., могут быть использованы в техническом контроле производства.

Вышеописанные опыты вполне выяснили *скорость* хода реакции рассмотренного восстановительного плавления; а именно, мы видим, что 25-30—минутное нахождение смеси в пропорции 4:0.8 в нагретой печи или 45-50—минутное—для смеси 4:1—достаточно для окончания реакции, ибо дальше не только не наблюдается повышения выхода, но идет постепенное понижение содержания  $\text{Na}_2\text{S}$  в плаве. В технических условиях работы найденное здесь время наиболее выгодной плавки, вероятно, несколько изменится в зави-

сности от времени, потребного на подогрев насадки до начала плавления.— и, следов., будет находиться в зависимости от величины загружаемой в печь смеси, степени ее охлаждения (от времени года), размеров печи (ее теплоемкости) и т. п.

Что касается *оптимальной температуры* в условиях рассматриваемого восстановительного плавления, то найдена наимыгоднейшей температура печи 700—780° при плавке сульфата с каменным углем и 800—880° при плавке с древесным углем. Повышение содержания угля в смеси с сульфатом влечет за собою требование на повышение жара в печи: более низкая температура (на 100°) при работе с каменным углем в смеси, вероятно, зависит от присутствия в нем плавней, что облегчает плавление.

Для подтверждения всех наметившихся выводов был проделан опыт с большим количеством смеси, чем это допускали тигли. Смесь сульфата с древесным углем в пропорции 4 : 0.8 и в количестве 190 гр. (160 гр. сульфата + 32 гр. дрес. угля) была сразу в фарфоровой чашке с крышкой помещена в печь, нагретую до 810° С. Смесь была выдержана в печи 20 минут и затем вынута. Полученный плавл был *порист* и по цвету сходен с плавом № 4 в опыте одиннадцатом. Такой же опыт со смесью 4 : 1 в количестве 200 гр. (160 гр. сульфата + 40 гр. дрес. угля) дал прекрасные результаты при сидении в печи в течение 50 минут при температуре 850° (согласно данным опыта девятого).

При этих опытах, как и при всех предыдущих, наблюдается еще одно характерное явление, заслуживающее быть отмеченным: через 5—6 минут от посадки тиглей и чашек в печь, из-под крышек последних неизменно появлялись *язычки пламени*, которые гасли через определенный промежуток времени; из наблюдений было установлено, что этот момент соответствует высшему содержанию  $\text{Na}_2\text{S}$  в плаве и, следов., окончанию реакции восстановления. Со всею вероятностью можно полагать, что гореть здесь может СО да мельчайшие частички угля, увлекаемые током выделяющейся углекислоты (цвет огоньков—не синеватый, а желтый). Таким образом, весьма вероятно, что реакция идет несколько сложнее, чем это выражается уравнением 1). Вместе с тем очевидно, что наблюдаемое явление горения и момент прекращения его могут также служить признаками в контроле течения реакции, что важно в практике, ибо передержка плава в печи неизменно ведет к понижению выхода  $\text{Na}_2\text{S}$ .

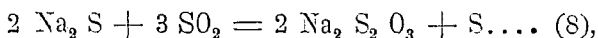
Что касается *выхода  $\text{Na}_2\text{S}$*  при описываемом восстановительном плавлении, то мы достигли в наших условиях *max.* 79.90% в плавке с каменным углем и 83.25%—с дрес. углем; как дело обстоит практически в заводской обстановке, мы точных сведений не имеем, но кажется, что выход обычно держится не выше 60—65%<sup>1)</sup>.

9. Дополнение. В дальнейшем работа сводилась к получению кристаллического  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и к изучению условий использования малочных щелочков (после кристаллизации указанной девятиводной соли) для получения  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В цикле содовой индустрии Леблановского типа, при утилизации серы из содовых отвалов, сернистые соединения— $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и др. занимают видное место. Наконец, при установлении производства соды по схеме Госсая (уравн. 6), утилизация S найдет свое место.

<sup>1)</sup> В «Техн. Химии» проф. Н. Н. Любавина, отличающейся общезвестной полнотой данных, в отделе о гипосульфите есть лишь *краткое* указание на получение  $\text{Na}_2\text{S}$ : «прокаливают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с углем в печи с восстановительным пламенем 6 часов и извлекают  $\text{Na}_2\text{S}$  водой. При этом, однако, получается немного полусернистого натрия, сульфгидрата натрия и сернокислого натра».—Данных о выходе  $\text{Na}_2\text{S}$  нет; продолжительность плавления (6 час) вряд-ли целесообразна...

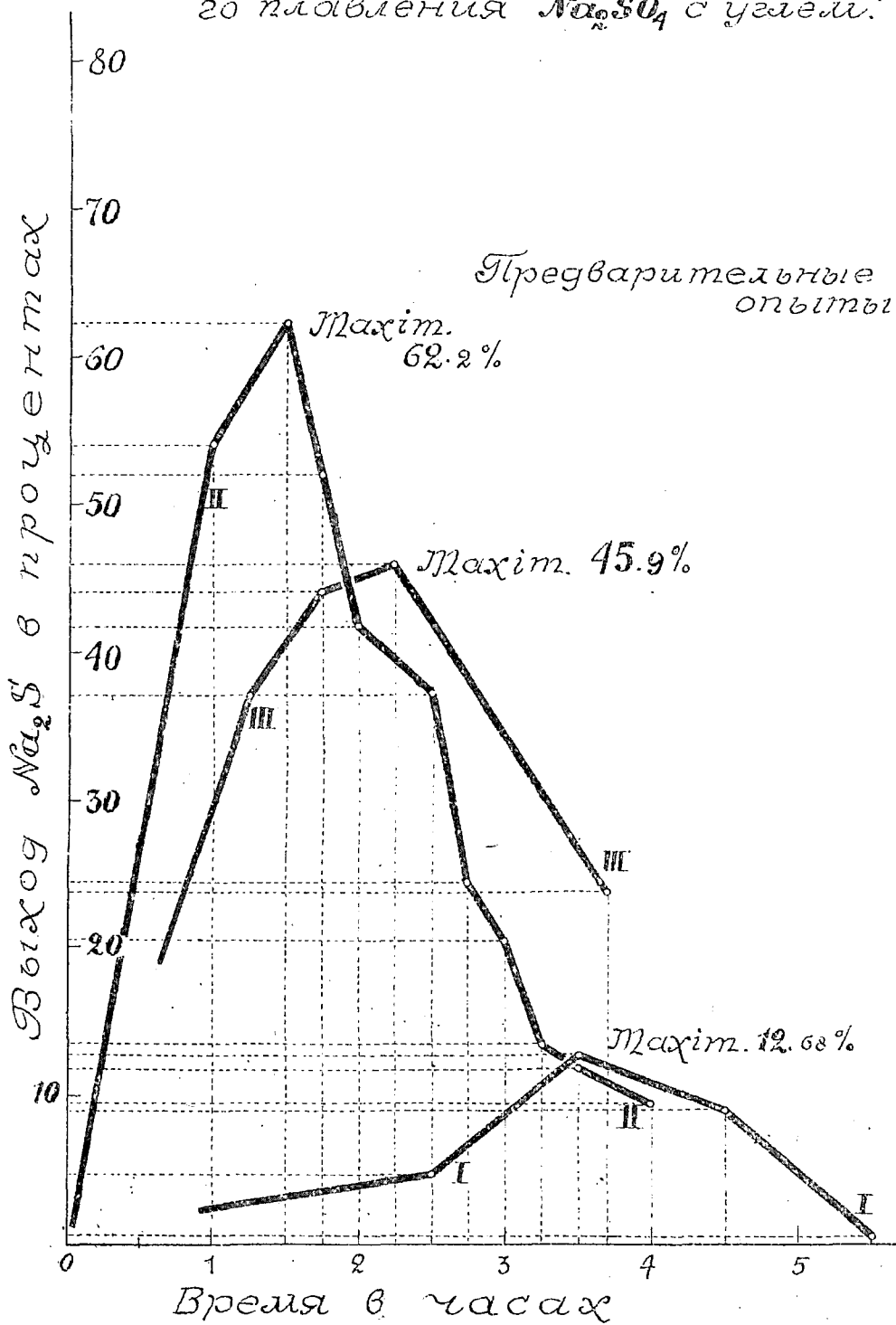
Получение серноватисто-натриевой соли идет так, как указано в литературе. Нужно лишь отметить, что, добившись нейтральной реакции, избегая избытка сернистой кислоты в реакции:



и удалив выпавшую серу, осветленный раствор следует концентрировать при температуре не выше  $70^\circ \text{C}$ , т. к. более высокая температура влечет разложение гипосульфита с выделением серы. Возникновение и рост мелких кристаллов идет быстро без вакуума. Полученный гипосульфит отвечал всем требованиям на чистоту: не содержал  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2 \text{S}$ , давал слабо-щелочной раствор и имел т. пл.  $48^\circ$  (по Даммеру—от  $45^\circ$  до  $50^\circ$ ).

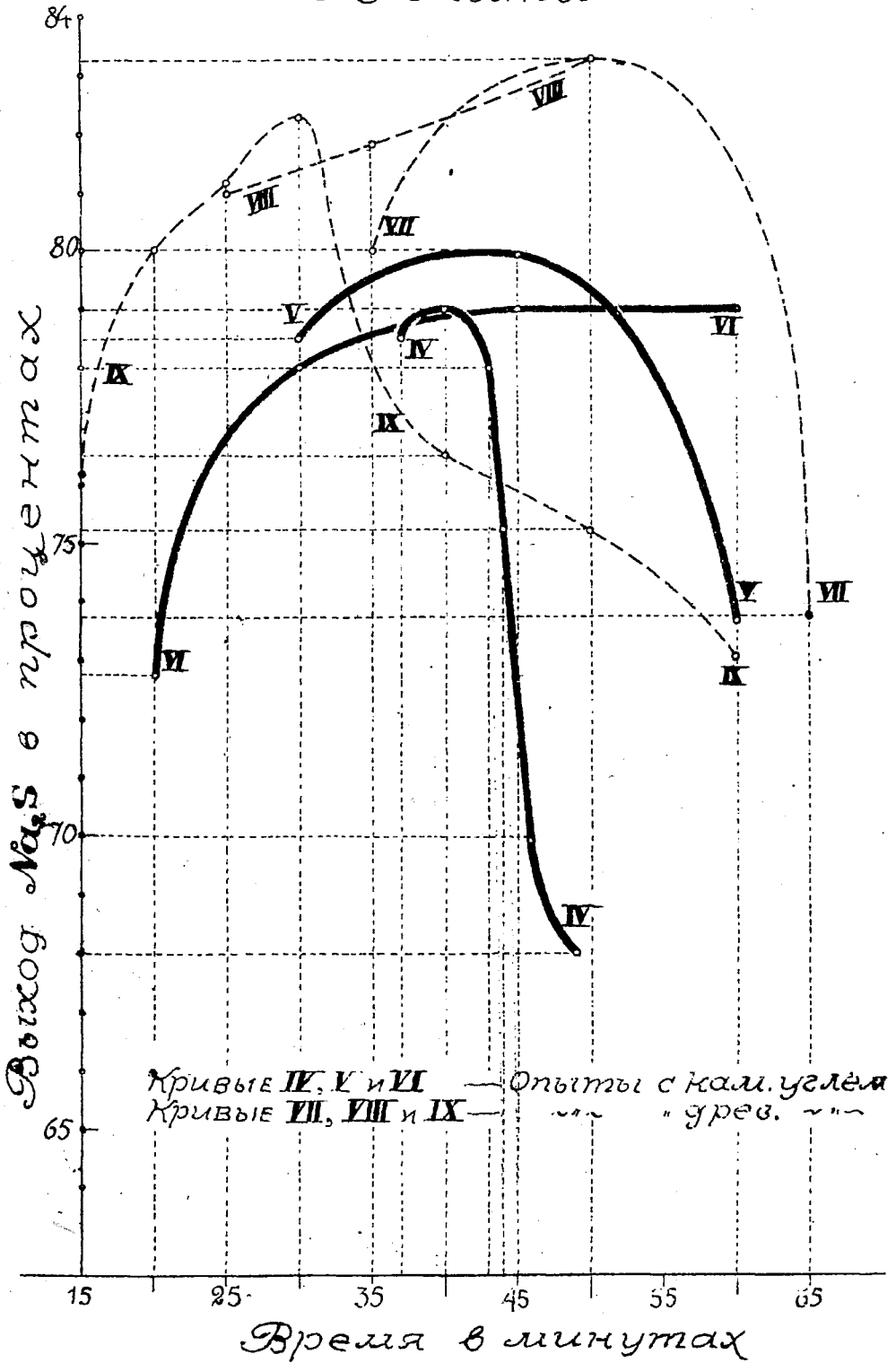
---

Минаев, В. П. Оптимум температуры и времени возстановительного плавления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с углем.





# Главные опыты



Проф. В. И. Минаев.

Адъюнкт химической технологии.

(Совместно со студентами Б. М. Фромбергом и П. И. Горетовским).

## К вопросу о методическом выщелачивании золы древесного топлива с целью извлечения поташа.

(Экспериментальное исследование: 1917—18).

«Сколько ценностей пропадает ежегодно для государства в виде неиспользованных отбросов, остатков или побочных продуктов, грязи и т. д.? Сколько убытков несет страна от несовершенных методов фабрикации и неполных химических реакций? Миллионы и миллионы».

«Можно прямо утверждать, что в химической промышленности каждое производство стоит тем выше, чем меньше в нем есть отбросов и остатков».

«Мы сильно нуждаемся в солях калия; частью они идут на удобрение полей, частью на изготовление взрывчатых веществ и т. д. В наших городах для отопления жилых помещений, на заводах и т. д. применяются теперь березовые дрова, оставляющие в виде „отбросов“ колоссальные количества золы, а эта зола содержит, между прочим, соли калия».

«При более бережном обращении с нашими «отбросами» мы могли бы производить ежегодно из ненужной золы на десятки миллионов рублей поташа, сократив, при этом, заграничный привоз. Хозяйство наших городов расширилось бы и получило бы новые источники доходов; наши города передавали бы этот поташ на заводы и в деревню для повышения плодородности полей, и неиспользуемый отброс—зола—превратился бы в столь ценный насущный хлеб!»

(Акад. П. И. Вальден).

**Введение.** Древесная зола, как источник для получения поташа, не является новостью в поташной промышленности. Наоборот, этот источник еще недавно был главным, если не единственным, сырым материалом для добывания поташа. Еще в начале семидесятых годов в России функционировало до 200 поташных заводов, перерабатывавших золу, и поташ, добываемый на этих заводах, был немаловажным предметом вывоза за границу. Но в том виде, в каком этот способ существовал раньше, когда для получения золы сжигались целые лесные площади, он не мог существовать долго. Являясь весьма характерным примером хищнического хозяйства, когда для получения поташа на 50—100 копеек требовалось сжечь целую кубическую сажень дров, этот источник поташа, естественно, должен был уступить место другому, лишь только таковой нашелся—(Леблановский способ получения поташа из стассфуртского хлористого калия).

Возвращаясь здесь к старому источнику поташа, древесной золе, мы видим достоинство его как раз в том, что раньше было его главным недостатком. Процесс добычи поташа, прежде—хищнический, теперь превращается в свою прямую противоположность, в процесс разумной экономии, ибо в данном случае мы имеем в виду золу, являющуюся обычно *отбросом*, золу древесного топлива.

В целях получения тепла Сибирь сжигает громадные количества леса, при чем зола, в лучшем случае, иногда находит некоторое весьма нецелесообразное применение в домашнем хозяйстве. Между тем разумно поставленный сбор золы, дал бы возможность создать промышленность, дающую ценный продукт.

Сказанного достаточно, чтобы понять те мотивы, которые побудили нас сделать попытку исследования технического извлечения поташа из золы древесного топлива.

Извлечение поташа из золы древесного топлива сводится к следующим операциям:

- 1) Выщелачиванию;
- 2) Увариванию щелока с дробной кристаллизацией;
- 3) Прокаливанию;
- 4) Очистке поташа.

Поэтому рассмотрение вопроса об извлечении сводится к изучению этих процессов с точки зрения наибольшего выхода и чистоты продукта.

**Выщелачивание.** По отношению к выщелачиванию прежде всего следует выбрать температуру воды, которой производится выщелачивание. Так как растворимость поташа, а также и примесей ( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2CO_3$ ), увеличивается с повышением температуры, то очевидно, что выщелачивание горячей водой пойдет быстрее, даст экономию в количестве расходуемой воды, в продолжительности процесса и, наконец, в количестве аппаратов. Но с другой стороны практика установила, что при холодном выщелачивании получается продукт лучших качеств.

Сравнивая дополнительный расход по нагреванию воды и, если бы понадобилось, по очистке получаемого поташа, с экономией в расходе воды и пр., можно установить сравнительную выгодность холодного и горячего выщелачивания. В этом отношении представляет интерес остановиться на трех температурах: комнатной —  $15^\circ C$ , далее  $50^\circ C$  и, наконец, температуре, близкой к точке кипения воды, т. е. — около  $100^\circ C$ .

Следующим фактором, характеризующим выщелачивание, является температура. У нас в России обычно применяются деревянные чаны с двойным дном, одно из которых, а именно — верхнее, делается дырчатым (лочное дно). Выщелачивание начинают слабым щелоком, полученным от предыдущих операций, в  $10—12^\circ Be$ , и оканчивают чистой водой. Для дальнейших операций пользуются щелоками в  $25^\circ Be$ .

Между тем имеются более совершенные приемы выщелачивания, основанные на принципе противотока и методичности, дающие возможность получать крепкие щелока и, при малом расходе воды, добиться полного выщелачивания. Это достигается тем, что в ряде последовательных операций, свежая масса выщелачивается крепкими щелоками, а почти уже выщелоченная масса обрабатывается свежей водой. Продукты же промежуточных качеств выщелачиваются соответственно промежуточными щелоками.

Займствуя эти способы методического выщелачивания из главы о фабрикации соды<sup>1)</sup>, мы можем их разделить на два вида отличающиеся друг от друга тем, что в одном случае циркулируют и выщелачиваемая масса и жидкость, в другом случае масса остается в покое, а циркулирует лишь жидкость. В последнем случае основной принцип методического выщелачивания (крепкие щелока — на свежую массу, свежая вода — на почти уже выщелоченную) достигается благодаря целесообразной коммуникации труб. Не останавливаясь на описании этих способов, укажем лишь, что первый способ осуществляется в аппарате Clements—Desormes'a, а второй — в аппарате Buff—Dunlop'a или Shanks'a, именем последнего который часто называют («ченкс»).

<sup>1)</sup> G. Lunge. Handbuch der Soda—Industrie, (1909). т. II, стр. 524 и след.

И если при выщелачивании соды несомненно надо отдать предпочтение аппарату—Shanks'a, как потому, что при выщелачивании в последнем не происходит окисления продукта, плав (ноздреватый, в кусках) сохраняет до конца свою форму и характер, так и вследствие экономии в рабочей силе, то при выщелачивании золы имеет значение лишь последнее обстоятельство.

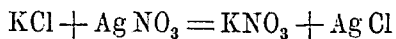
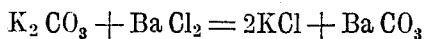
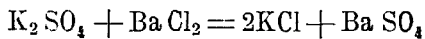
Наоборот пылевидный характер золы, обуславливающий слеживание продукта, а также сравнительно значительное содержание глинозема (из печей), благодаря которому пропускная для воды способность золы уменьшается, заставляет предполагать необходимость специальных мер к перемешиванию массы, что опять таки увеличивает затрату рабочей силы и легче для аппарата Clements—Desormes'a, чем для ченкса. С другой стороны небольшое содержание поташа в золе (около 12% для березовой золы), растворимого в воде и, следовательно, значительный нерастворимый остаток, ставит некоторые затруднения, как мы увидим далее, для методичности и непрерывности выщелачивания, во избежание чего приходится увеличивать расход воды. Но все же в первую очередь следует изучить процесс выщелачивания в аппарате Shanks'a, обладающем наибольшей производительностью при минимальном количестве рабочих рук.

В данном случае прежде всего необходимо выяснить число отделений в ченксе, необходимое и достаточное для того, чтобы выходящий щелок был крепостью приблизительно в  $25^{\circ} \text{Be}'$ , а щелок, вытекающий из ящика перед его новым зарядением, показывал бы, что выщелачивание произведено до предела, при котором дальнейшее выщелачивание уже не представляет выгоды.

Этот предел может быть найден из того условия, чтобы дополнительный расход пара (при горячем выщелачивании) и связанное с возможно полным извлечением увеличение количества ящиков в ченксе было бы покрыто ценностью поташа, который может быть извлечен за счет лишнего отделения в аппарате Shanks'a.

Кроме того имеет еще значение и состав последних выщелачиваемых солей. Можно предположить, что, благодаря более трудной растворимости хлористого калия и серно-кальевой соли сравнительно с растворимостью углекальной соли, последние щелока будут более богаты этими солями, и потому или должны собираться отдельно, или оставляться в подзоле, так как последний идет на удобрение.

По крайней мере при выщелачивании соды с этим обстоятельством иногда считаются и щелока крепостью  $1/3^{\circ} \text{Be}'$  собирают отдельно, ибо эти щелока оказываются богатыми сернистым натрием ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Впрочем и там существуют различные мнения по этому вопросу. Пределом выщелачивания для соды принимают щелок в  $0,5^{\circ} \text{Be}'$ . В нашей работе критерием для полноты выщелачивания нам служил химический анализ, проба щелока хлористым барием и азотнокислым серебром:



Само собой разумеется, что указанные выше условия не определяют еще количество отделений в ченксе, ибо можно получить в последнем отделении достаточно крепкий щелок, тогда как в первом—выщелачивание еще не будет закончено; наоборот, можно массу первого отделения совершенно выщелочить, а щелок, идущий на уваривание, может оказаться слишком слабым. Очевидно, чтобы получить вполне определенное решение, необходимы еще дополнительные данные.

Этими данными служат количество воды относительно загружаемой массы золы, а также время выщелачивания. Последнее, очевидно, стоит в связи со скоростью вытекания чистой воды на почти уже выщелоченную золу, ибо она обуславливает также скорость вытекания готового щелока, что следует из принципа, на котором сконструирован аппарат Shanks'a.

Резюмируя все вышесказанное о выщелачивании, можно наметить следующий порядок исследования:

1) Выяснить, какое количество воды идет на смачивание золы, так как, очевидно, эта вода является потерянной, будучи выброшена в отвал вместе с подзолом. Нужно иметь в виду при этом, что растворимых веществ в древесной золе сравнительно не много (для березовой золы, как сказано, около 12%).

2) Взяв произвольное количество золы (соответственно, разумеется, емкости сосуда, в котором производится выщелачивание), определить объем воды, достаточный для смачивания и для того, чтобы покрыть всю поверхность золы.

3) Получить установившийся процесс, т. е. подготовить ряд продуктов, различающихся между собой количеством щелоков, прошедших через них, начиная с продукта совершенно выщелоченного и кончая свежим, как это имеет место при установившемся процессе в ченксе.

4) Выбрать определенную скорость протекания, например, из расчета, чтобы течение 2—3—4 часов проциркулировало через каждое отделение ченкса количество жидкости, равное объему этого отделения. Очевидно, что чем медленнее протекание жидкости, тем большее время зола находится в общении со щелоком и тем концентрированнее будет готовый щелок, выходящий из последнего отделения ченкса. Вместе с тем уменьшается число ящичков ченкса.

Таким образом, имея ряд процессов, различающихся в результате друг от друга концентрацией конечного щелока и числом отделений ченкса, и выбрав тот из них, который дает конечный щелок в 25° Be, мы одновременно получаем и скорость протекания и число ящичков в аппарате Shanks'a.

5) Все эти операции провести при т° а) комнатной, в) 50° С, с) ∞ 100° С.

6) Для полной характеристики процесса.

а) Сделать химический количественный анализ щелоков в каждом отделении ченкса и конечного щелока. Результаты анализов сравнить между собой и с содержанием щелока, полученного простым выщелачиванием.

Как мы знаем, растворимая часть золы содержит, кроме  $K_2CO_3$ , еще  $K_2SO_4$ ,  $KCl$  и  $Na_2CO_3$ . Растворимость этих солей различна, при чем в этом отношении их можно расположить в следующий ряд:  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KNaCO_3$  и  $K_2CO_3$ ; из них первая является наиболее трудно растворимой, а последняя, поташ, обладает почти бесконечной растворимостью, так что расплывается уже на воздухе. Поэтому возможно предположить, что, по мере прохождения щелоков через ряд ящичков ченкса с золой, углекалиевая соль ( $K_2CO_3$ ) будет вытеснять из раствора труднорастворимые соли, и, таким образом, щелок будет обогащаться углекалиевой солью. Анализ щелоков в каждом отделении ченкса и укажет, верно ли это предположение или нет. В случае положительного ответа возможно это обстоятельство использовать для получения более чистого, а стало быть, и более ценного поташа.

в) Измеряя ареометром Боле концентрацию щелоков в каждом отделении ченкса, установить закон, по которому эта концентрация увеличивается.

Уваривание щелока и дробная кристаллизация. Следующей операцией, необходимой в процессе получения поташа, является уваривание полученного щелока для дальнейшего его прокаливания. У нас в России обычно ограничиваются выпариванием щелока и прокаливанием сырого поташа в пламенной печи. Но поташ, полученный таким способом, очевидно, содержит и все примеси солей, находящихся в золе и растворяющихся в воде. Так по анализам проф. Дементьева русский поташ из древесной золы содержит:

$K_2CO_3$	от 60,84% до 71,04%.
$Na_2CO_3$	» 1,81% » 8,09%.
$K_2SO_4$	» 16,50% » 24,87%.
KCl	» 1,48% » 4,74%.

Мы видим таким образом, что примеси достигают иногда значительных количеств, до 24,87% для  $K_2SO_4$ . Во многих случаях эти примеси являются лишним балластом, напр. в мыловарении, а при поташном обращении чилийской селитры они усложняют процесс выделения чистой конверсионной селитры и соды. Поэтому получение чистого поташа является вопросом не последней важности. Как уже было сказано, растворимость солей, содержащихся в щелоках, различна, а потому имеется полная возможность разделить их дробной кристаллизацией.

При этом, по Дементьеву, прежде всего выкристаллизовывается при выпаривании трудно растворимый в растворе поташа  $K_2SO_4$ , а затем при охлаждении KCl и  $Na_2CO_3$ . Под конец наступает обильная кристаллизация двойной соли  $KNaCO_3 \cdot 6H_2O$ . Отделенный от этих кристаллов щелок содержит главным образом  $K_2CO_3$ .

В данном случае задача исследования сводится к определению тех границ, при которых заканчивается выделение тех или иных компонентов. Эти границы можно характеризовать концентрацией раствора, пользуясь ареометром  $Be'$ . Конкретно вопрос разрешается анализом щелока и выпавших кристаллов через определенные интервалы градусов  $Be'$ .

Операция прокаливания не требует особого изучения. В данном случае интересно лишь сделать химический анализ продукта после прокаливания и определить степень его чистоты и выход в процентах относительно всего количества поташа, заключенного в золе.

Что касается вопроса об очистке полученного после прокаливания поташа, то необходимость в этой операции, а также и способ очистки зависят от тех данных, которые получатся в результате опытов дробной кристаллизации и прокаливания. Поэтому мы не будем останавливаться на этом вопросе.

Таковы объемы опытов, которые необходимо поставить, чтобы охарактеризовать весь процесс извлечения поташа из золы древесного топлива.

По условиям нашей работы мы могли выполнять лишь часть указанных выше опытов и мы остановились на исследовании процесса выщелачивания в аппарате Shanks'a, — процесса наиболее важного в ряду других. Но и здесь, не имея под руками ченкса, мы стремились лишь возможно точно приблизиться к процессу в том виде, как он происходит в аппарате Shanks'a. Рассматривая наши опыты, как предварительные, для получения некоторых основных данных, мы вели процесс только при комнатной температуре. С другой стороны, по тем же причинам, мы имели возможность провести выщелачивание лишь при одном интервале времени соприкосновения золы со щелоками, а

именно, мы избрали этот интервал, равный одному часу. Имея в распоряжении обыкновенную лабораторную посуду, мы воспользовались стаканами емкостью 1,5 литра, считая их за отделения ченкса. Перетекание жидкости, обусловливаемое в аппарате Shanks'a превышением уровня жидкости в одном из отделений сравнительно с другими, являющимися, все вместе, системой сообщающихся сосудов, и разделение щелоков благодаря разности их удельных весов, обуславливаемой в свою очередь разностью концентраций, мы осуществили тем, что зола была помещена в ряд стаканов, при чем жидкость через определенные промежутки времени (1 час) сливалась через фильтр из одного стакана в другой.

Чтобы характеризовать процесс выщелачивания в аппарате Shanks'a, как уже было сказано ранее, нужно было иметь установившийся процесс, т. е. необходимо было иметь с одной стороны ряд выщелачиваемых масс, от совершенно свежей золы до почти выщелоченной, с другой стороны ряд щелоков, от чистой воды до щелока предельной концентрации. Одновременно с этим нужно было установить число элементов цикла, т. е. число отделений в ченксе.

Для того, чтобы решить эту задачу, мы исходим из следующих соображений: предположим, что число отделений нами уже найдено. Пусть это число = 6. Берем шесть выСОких химических стаканов и загружаем их определенным и одинаковым количеством золы.

#### Схема № 1.

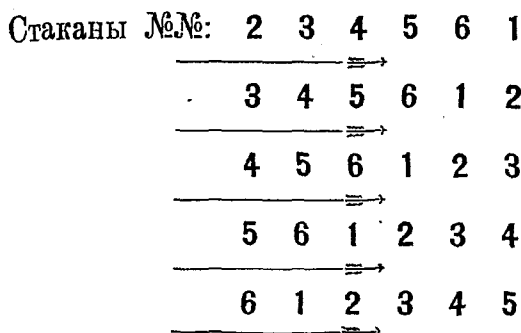
#### Стаканы №№: 1 2 3 4 5 6

Примем во внимание, что одно отделение ченкса всегда должно быть свободно для выгрузки отработанной золы и загрузки свежей. Заливаем золу в 1-ом стакане водой. Через час щелок из первого стакана переводим во 2-ой, а первый стакан заливаем чистой водой. Спустя еще час, щелок из 2-ого стакана поступает в 3-ий, щелок из 1-ого стакана поступает во 2-ой, а 1-ый стакан заливается чистой водой и т. д. Когда щелок из 4-ого стакана поступает в 5-ый со свежей золой, а промежуточные щелока в соответственно последующие стаканы, то зола в 1-ом должна быть уже почти выщелочена, так что, в дальнейшем, когда щелок из 5-ого стакана пойдет на уваривание, 1-ый стакан будет в последний раз залит чистой водой. В следующий затем момент времени в систему включается 6-ой стакан и щелок из 5-ого поступает в 6-ой, из 4-ого в 5-ый и т. д. Когда щелок из 1-ого стакана уйдет во 2-ой, 1-ый стакан освобождается от подзола и загружается вновь свежей золой. Если подсчитать количество щелоков, прошедших последовательно через разные стаканы, то получим следующие результаты: через золу в 1-ом стакане прошла чистая вода 6 раз, во втором стакане прошел щелок 5 раз, в третьем 4 раза, в четвертом—3 раза и т. д., в шестом, соответственно, щелок прошел только 1 раз. Мы видим, таким образом, что этим путем мы имеем возможность подготовить золу в такой ряд, какой приблизительно соответствует процессу выщелачивания в ченксе. Но лишь приблизительно, ибо оказывается, что масса первого стакана выщелачивалась все время чистой водой, и что концентрированный щелок проходил через свежую золу лишь в 6-ом стакане. Для того, чтобы считать процесс установившимся, необходимо продолжить операцию далее, поставив 1-ый стакан со вновь загруженной золой за 6-ым и начав заливание свежей водой во 2-ой стакан. Далее за первым стаканом должен занять место второй, за вторым—третий и т. д., пока мы не вернемся к исходному положению.

Все это ясно видно из следующей схемы № 2:

Схема № 2

(Расположение стаканов с выщелачиваемой золой по их нумерации).



Эта схема показывает, что указанным путем можно подготовить золу в требуемый ряд. В самом деле, в результате, каждый из стаканов последнего ряда будет залит, как крепкими щелочками, так и чистой водой, а так же всеми щелочками промежуточного характера. Следовательно, если теперь через подготовленную таким образом золу про-

пустить вновь, в вышеуказанном порядке, воду и щелока, то ими можно пользоваться для анализа и характеристики установившегося процесса выщелачивания в аппарате Shanks'a. Число отделений ченкса при этом определяется само собой, если поставим условием удовлетворение лишь одного из предъявленных выше требований, а именно, полное выщелачивание золы в 1-ом отделении (в нашем случае в первом стакане). В самом деле, ведя выщелачивание только что указанным путем и прекратив присоединение новых стаканов в тот момент, когда чистая вода, прошедшая через 1-ый стакан, показывает отсутствие в золе растворимых солей, мы количеством стаканов, находящихся в данный момент в работе, очевидно, определим число отделений.

Раньше уже говорилось, что для того, чтобы удовлетворить второму вышеставленному требованию, — концентрации готового щелока в 25° Вé, необходимо менять интервал времени выщелачивания и температуру.

Уже вначале поставленного таким образом опыта встретились серьезные затруднения, результатом которых явилось отсутствие непрерывности процесса выщелачивания. Причиной этого было слишком большое количество жидкости, трагящейся на смачивание золы, а именно: на каждые 500 гр. золы расходуется  $\approx$  50 куб. см. жидкости.

Ясно, что при таких условиях щелок рано или поздно должен завязнуть в одном из стаканов, какое бы количество воды ни было взято для выщелачивания. При двойном количестве воды, относительно жидкости, трагящейся на смачивание, щелок будет оставаться в каждом 2-ом стакане, при тройном — в каждом 3-ем и т. д. Практически это влечет за собой перерыв процесса, до тех пор, пока не подойдут новые щелока из задних рядов. Сообразуясь с емкостью стаканов и считая запас на смачивание 50 куб. см., мы загружаем в стаканы по 500 гр. золы и начинаем выщелачивание каждой новой порции свежей золы 800 куб. см. воды или щелока, в дальнейшем заливая в стаканы с уже смоченной золой лишь по 550 к. см. жидкости. Благодаря указанному выше смачиванию, после выщелачивания свежей порции золы мы могли извлекать лишь по 800—550 = 250 куб. см. щелока, который хранился нами в запасной колбе, пока следующая операция не давала нам еще 550 куб. см., что вместе с 250 куб. см. составляло 800 куб. см.

Нижеследующая схема № 3 первого опыта подготовки золы для установившегося процесса пояснит сказанное. Из нее видно, что количества щелочков, прошедших через каждый стакан в отдельности, выражаются цифрами 2:4:6:8:10:12:14:16:18:20; иначе говоря, в то время как через десятый



стакан прошло 2 щелока, через девятый прошло 4, через восьмой 6 и т. д. Эта же схема указывает, что число отделений ченкса найдено нами равным десяти.

Схема № 3 и таблица I<sup>1)</sup>.

Стаканы:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Число п рядок за ливанн раств ворителя.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	800	250 (2.0°)									
2	550										
3	550	800	250 (2.5°)								
4	550	550									
5	550	550	800	250 (3.0°)							
6	550	550	550								
7	550	550	550	800	250 (3.5°)						
8	550	550	550	550							
9	550	550	550	550	800	250 (4.0°)					
10	550	550	550	550	550						
11	550	550	550	550	550	800	250 (5.25°)				
12	550	550	550	550	550	550					
13	550	550	550	550	550	550	800	250 (7.0°)			
14	550	550	550	550	550	550	550				
15	550	550	550	550	550	550	550	800	250 (7.75°)		
16	550	550	550	550	550	550	550	550			
17	550	550	550	550	550	550	550	550	800	250 (8.25°)	
18	550	550	550	550	550	550	550	550	550		
19	550	550	550	550	550	550	550	550	550	800	250 (9.25°)
20	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	

Таким образом, влияние смачивания сказалось на том, что при десяти отделениях ченкса, число операций выщелачивания, приходящихся на каждое отделение, равно не 10, а более, в нашем случае, вдвое.

Отсюда надо сделать первый вывод, что, применяя аппарат Shanks'a к выщелачиванию золы, необходимо принять меры к тому, чтобы перерыва обусловленного вышеуказанными причинами, не было. Мы не будем останавливаться на результатах этого подготовительного опыта. Достаточно отметить,

<sup>1)</sup> Цифры в столбцах обозначают количество куб. см. растворителя, поступающего в стаканы: для 1-го стакана берется чистая вода, для всех последующих стаканов — щелока, оттекающие из предшествующих им стаканов.

Цифры «250», что стоит вправо от цифр «800» за ломаной линией, указывают место и количество (в куб. см.) отбора первых щелоков.

Цифры *курсивные в скобках* обозначают плотность первых оттекающих щелоков в градусах ареометра Боме.

что готовый щелок получился у нас крепостью  $10,75^\circ \text{Be}'$ , что указывает на то, что принятый интервал времени обжигания щелока с золой слишком мал. Впрочем в том же нас убеждает и слишком большое количество стаканов (десять). Обычное число отделений в ченксе не более шести.

Приведем еще график изменений концентраций щелоков, получаемых при выщелачивании золы чистой водой (стакан № 1). На диаграмме № 1 координаты числа выщелачиваний по абсциссе можно считать за координаты времени, ибо каждое новое выщелачивание соответствует интервалу времени в один час. Тогда мы имеем возможность отметить, что по мере обеднения золы растворимыми солями, выщелачивание замедляется. В дополнение к схеме № 3 приводим в нижеследующей таблице опытные данные, характеризующие падение концентраций оттекающих щелоков в каждом отдельном стакане и общее возрастание концентраций в направлении от первого стакана к десятому:

Таблица II.

Число и поряд- док засыпной растворителя.	Концентрации оттекающих щелоков в градусах Боме в стаканах №№:										1' нового ряда.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	2.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1.25	2.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1.00	1.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.00	1.50	3.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1.00	1.25	2.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0.50	1.00	2.50	3.50	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0.50	1.00	1.75	4.00	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0.50	0.50	1.75	3.50	4.00	—	—	—	—	—	—	—
10	0.50	0.50	1.50	2.75	5.00	—	—	—	—	—	—	—
11	0.50	0.50	1.00	2.50	4.25	5.25	—	—	—	—	—	—
12	0.50	0.50	1.00	2.25	3.50	5.25	—	—	—	—	—	—
13	0.50	0.50	1.00	2.00	3.00	4.75	7.00	—	—	—	—	—
14	0.25	0.50	1.00	1.75	2.75	4.50	6.00	—	—	—	—	—
15	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	3.75	5.00	7.75	—	—	—	—
16	0.25	0.25	1.00	1.25	2.00	3.00	4.75	6.75	—	—	—	—
17	0.25	0.25	1.00	1.50	2.50	2.75	3.75	5.75	8.25	—	—	—
18	0.25	0.25	0.75	1.25	2.00	2.75	3.50	5.50	7.50	—	—	—
19	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.50	3.75	5.00	7.00	9.25	—	—
20	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	2.50	3.50	4.50	6.00	8.75	—	10.75

Мы еще не имеем установившегося процесса. Данный момент характеризуется началом 1-ого ряда схемы № 2.

Дальнейшая подготовка золы, как мы знаем, должна заключаться в продолжении выщелачивания, при чем, время от времени, следует подставлять справа стакан со свежей золой, убирая слева стакан с выщелоченной уже золой. При этом, полученные при предыдущей операции щелока должны принять участие в процессе.

Для того, чтобы прийти к последнему ряду схемы № 2, онный должен быть поставлен следующим образом: 1)

1) В виду некоторых изменений в порядке выщелачивания, указанных далее, мы начали чистое выщелачивание 800 к. см. чистой воды.



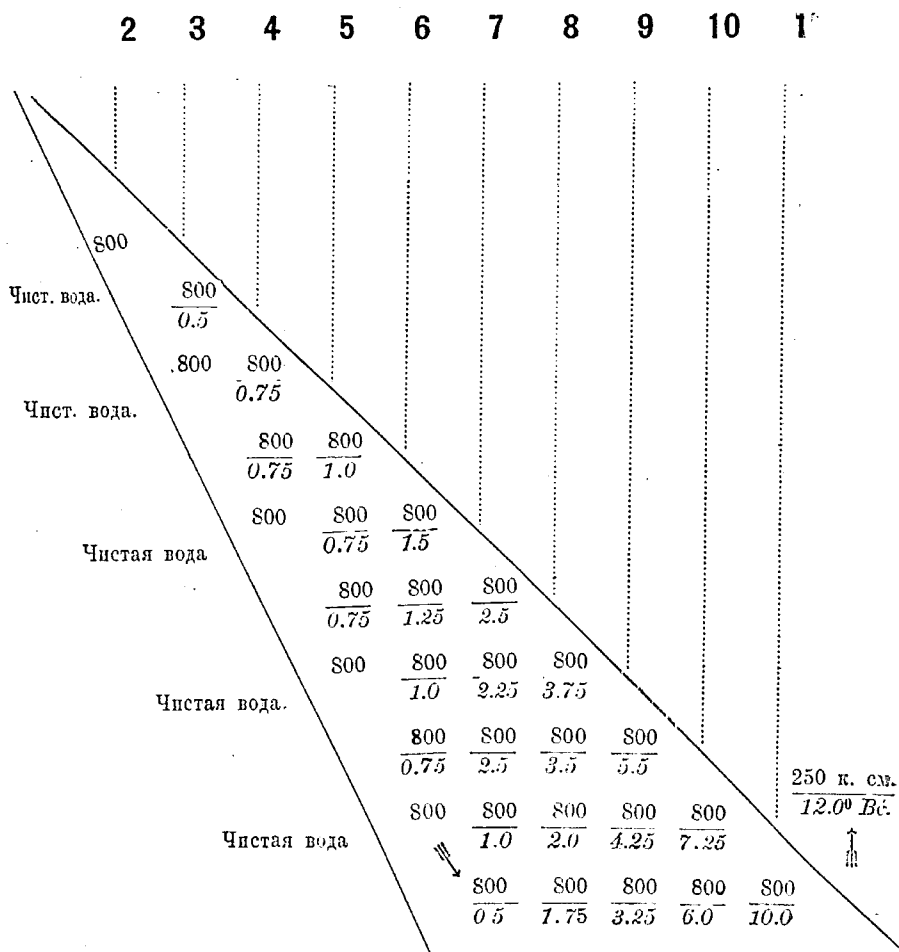
Как нетрудно подсчитать по схеме, количество жидкости, протекшей через отдельные стаканы, выражается отношением:

$$18 : 16 : 14 : 12 : 10 : 8 : 6 : 4 : 2 = 9 : 8 : 7 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1$$

С другой стороны и концентрации полученных щелоков, очевидно, характеризуются тем же отношением, но в обратном направлении, т. е. щелок, прошедший через стакан, подвергшийся наименьшему количеству выщелачиваний, является наиболее концентрированным и наоборот.—Если мы обратимся к схеме № 2, то заметим, что последний ряд ее как раз отвечает концу схемы № 4, следовательно указанным путем мы получим ряд вполне подготовленных в требуемом порядке масс золы.

Для того, чтобы получить щелока, соответствующие щелокам отделений ченкса при установившемся процессе, нам останется лишь пропустить через подготовленную таким образом золу воду и щелока, имеющиеся уже в нашем распоряжении, в определенном порядке. Но имея в виду, что принятый нами интервал времени не дает возможности получить конечный щелок требуемой концентрации, и что поэтому, а также и по другим причинам, наш опыт в целом можно рассматривать лишь, как предварительный, мы в дальнейшем можем поставить себе задачей воспользоваться полученными щелоками лишь для решения вопроса о сравнительном химическом составе их, ибо, как сказано выше, есть основание предполагать, что в результате подобного выщелачивания должно произойти обогащение щелока углекалиевой солью  $K_2CO_3$ ; это значит, что чем крепче щелок, тем больше в %-ном отношении должно быть в нем  $K_2CO_3$ . С этой точки зрения нас может интересовать не абсолютное химическое содержание щелоков, а лишь относительное; а последнее обстоятельство дает возможность значительно сократить работу выщелачивания, требующую, вообще говоря, весьма много времени, что видно из схемы. Имеется возможность, по нашему мнению—без ущерба для дела, выбросить ряд операций, находящихся на схеме № 4 вправо от ломаной линии. Практически это значит, что полученные нами в данный момент щелока должны быть отставлены в сторону, а операция должна быть начата с выщелачивания стакана № 2 чистой водой. Полученный при этом щелок направляется в стакан № 3, а стакан № 2 отставляется. В следующий затем момент щелока идут в порядке из № 3 в № 4, а № 3 заливается чистой водой и т. д. Как увидим далее, требуемое отношение между щелоками при этом сохраняется.

Порядок операций выщелачивания, произведенных нами в действительности, виден на схеме № 5.

Схема № 5 и таблица IV<sup>1)</sup>.

Мы видим, что в результате этой операции мы имеем в действии лишь пять стаканов. В конце выщелачивания, как будет видно из последующих схем, это количество стаканов будет непрерывно уменьшаться, но в силу высказанных положений, это обстоятельство не имеет значения, ибо наша задача заключается лишь в том, чтобы получить щелока, концентрация которых изменяется по определенному закону, что, как видно далее, и было достигнуто. Но нам важно, все таки, чтобы эти щелока прошли через золу, достаточно приближающуюся к действительному, происходящему в ченксе и установившемуся процессу, и потому мы продолжаем выщелачивание до тех пор, пока первые десять стаканов не будут вполне выщелочены.

Следующий опыт поэтому поставлен по схеме № 6.

<sup>1)</sup> Курсивные цифры под чертой означают плотности щелоков в градусах Боме.

Схема № 6 и таблица F.

	7	8	9	10	1'	2'	3'	4'	5'	
	800	$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{2.25}$	$\frac{800}{4.25}$	$\frac{800}{8.0}$					
Чист. вода		$\frac{800}{0.75}$	$\frac{800}{1.75}$	$\frac{800}{3.5}$	$\frac{800}{6.0}$	$\frac{800}{10.0}$				$\frac{250}{12.5}$
	800	$\frac{800}{1.25}$	$\frac{800}{2.5}$	$\frac{800}{4.25}$	$\frac{800}{7.75}$					
Чист. вода		$\frac{800}{0.75}$	$\frac{800}{1.75}$	$\frac{800}{3.5}$	$\frac{800}{5.75}$	$\frac{800}{10.0}$				$\frac{250}{12.0}$
	800	$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{2.0}$	$\frac{800}{5.0}$	$\frac{800}{7.75}$					
Чистая вода		$\frac{800}{0.5}$	$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{3.0}$	$\frac{800}{6.25}$	$\frac{800}{10.0}$				$\frac{250}{11.75}$
	800	$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{2.75}$	$\frac{800}{4.75}$	$\frac{800}{7.75}$					
Чистая вода		$\frac{800}{0.75}$	$\frac{800}{1.75}$	$\frac{800}{3.5}$	$\frac{800}{6.0}$	$\frac{800}{10.0}$				$\frac{250 \text{ к. см.}}{11.50 \text{ Вг}} (10)$

Мы имеем здесь тот момент, когда первые десять стаканов уже выщелочены совершенно. Теперь можно уже отбирать щелока для анализа. 250 с с, щелока, полученные в конце этой операции, являются самым крепким щелоком, который должен пойти на уваривание. Из схемы № 4 и № 5 мы видим, что этот щелок получился из чистой воды, которая начала выщелачивание почти уже выработанной золы в стакане № 6, а кончила стаканом № 5' со свежей золой, пройдя ряд стаканов с золой промежуточного характера. С другой стороны нетрудно убедиться, проследив за стрелками, что он принимал участие в десяти выщелачиваниях.

Нам остается теперь получить еще девять щелоков, содержание поташа в которых непрерывно убывает и пределом которых служит чистая вода. С другой стороны они должны удовлетворять выставленному требованию, как в смысле числа выщелачиваний, в которых они принимали участие, так и в смысле характера золы, через которую они проходили. Эти щелока были получены по следующей схеме № 7.

Схема № 7 и таблица VI.

	1'	2'	3'	4'	5'		№№ щелочов, взятых для анализа из столбца № 5' 1)
						$\Rightarrow$	$\frac{250}{11.5}$ (10)
Чистая вода	800	$\frac{800}{1.5}$	$\frac{800}{3.0}$	$\frac{800}{4.5}$	$\frac{800}{8.0}$	$\Rightarrow$	$\frac{800}{9.0}$ (9)
		$\frac{800}{1.25}$	$\frac{800}{2.25}$	$\frac{800}{4.0}$	$\frac{800}{6.75}$	$\Rightarrow$	$\frac{800}{8.5}$ (8)
Чистая вода	800	$\frac{800}{2.0}$	$\frac{800}{3.25}$	$\frac{800}{5.25}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{6.75}$ (7)
		$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{2.75}$	$\frac{800}{4.5}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{5.25}$ (6)
Чистая вода		800	$\frac{800}{1.75}$	$\frac{800}{3.25}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{4.0}$ (5)
			$\frac{800}{1.0}$	$\frac{800}{2.75}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{3.0}$ (4)
Чистая вода			800	$\frac{800}{2.0}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{2.75}$ (3)
				$\frac{800}{1.0}$		$\Rightarrow$	$\frac{800}{1.75}$ (2)
Чистая вода					800	$\Rightarrow$	$\frac{800}{1.0}$ (1)

Процесс выщелачивания закончен.

Не трудно убедиться, что полученные щелока удовлетворяют поставленным выше требованиям. Возьмем, например, щелок № 5. Проследив за стрелками, мы видим, что он участвовал в выщелачивании пять раз, исходя из чистой воды. Зола, через которую он прошел в последний раз, подвергалась до этого выщелачиванию также пять раз щелоками, концентрация которых изменялась по установленному нами закону. И если мы таким же образом проследим все щелока, то заметим, что по отношению к числу выщелачиваний, в которых они принимали участие, их можно характеризовать цифрами 10:9:8:7:6:5:4:3:2:1, т. е., именно так, как мы установили на стр. 33. Не трудно убедиться также в том, что и зола, во всех случаях, по отношению к числу щелочков, прошедших через нее, характеризуется тем же самым отношением, но в обратном порядке, т. е. 1:2:3:4:5:6:7:8:9:10.

Все сказанное показывает, что полученные нами щелока достаточно отвечают установившемуся процессу выщелачивания в аппарате Shanks'a.

1) Эта нумерация щелочков отвечает числу выщелачиваний, в которых щелок принимал участие.

Наша дальнейшая задача заключается в том, чтобы, во 1-ых, установить закон изменения концентраций щелоков, во 2-ых, определить химическим анализом содержание их и, в 3-их, полученные данные сравнить, как между собой, так и с результатами анализа золы, выщелоченной обыкновенным путем. Это даст нам возможность выяснить влияние методичности выщелачивания с одной стороны на скорость процесса, с другой—на качество готового продукта, поташа, в смысле обогащения или обеднения его углекислым калием ( $K_2CO_3$ ).

Плотность каждого щелока, получаемого нами, измерялась ареометром Вё; все данные, относящиеся сюда, были указаны выше (см. схемы № 5, № 6 и № 7—курсивные цифры под чертой). нас интересует лишь изменение концентраций щелоков, последовательно получаемых при выщелачивании в пяти последних стаканах, ибо зола в них, будучи выщелочена до конца, представляла собой ряд продуктов установившегося процесса.

Концентрация щелоков во всех пяти случаях изменялась совершенно закономерно, а имеющиеся отклонения объясняются, отчасти неточностью отсчетов ареометра Вё, отчасти тем, что наша работа, по необходимости, прерывалась на ночь. И хотя мы не оставляли на время перерыва щелоков в стаканах с золой, но, очевидно, всю жидкость из них извлечь было нельзя. а потому концентрация щелока, получаемого утром, показывала некоторый скачек вверх. Если же взять цифры, средние из пяти, то этим мы приблизимся к истинной картине изменений концентраций. Относящиеся сюда данные, а также средняя концентрация щелоков показаны в таблице VII.

Таблица VII.

№№ стаканов. Число выщелачиваний.	1'	2'	3'	4'	5'	Среднее.
	Плотность щелоков в градусах Вё.					
10	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
9	8,0	7,75	7,75	7,75	7,75	7,8
8	6,0	5,75	6,25	6,0	6,75	6,15
7	4,25	5,0	4,75	4,5	5,25	4,75
6	3,5	3,0	3,5	4,0	4,5	3,7
5	2,0	2,75	3,0	3,25	3,25	2,85
4	1,0	1,75	2,25	2,75	2,75	2,1
3	1,0	1,5	2,0	1,75	2,0	1,65
2	0,75	1,25	1,0	1,0	1,0	1,0
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Взяв за абсциссы номера щелоков (=число выщелачиваний), в которых щелок принимал участие и за ординаты—концентрации щелоков, выраженные в градусах Вё, мы графически получаем закон изменения концентраций, представленный на диаграмме № 2.

Эта диаграмма является характеристикой методического выщелачивания. Прежде всего мы видим здесь определенную закономерность, выражающуюся в плавности кривой. Ее характер (вогнутость) остается при этом неизменным. То небольшое отклонение, которое наблюдается в начале кривой (или, что тоже, в конце выщелачивания золы), есть, вероятно, случайное явление, возможно, результат ночного перерыва или неточности отсчетов ареометра Вё. В этом убеждает нас, с одной стороны, диаграмма № 3 концентраций щелоков, взятых для анализа, (ср. таблицу VI), в которой сказывается отсутствие среднего уравнивающего начала. В ней, как увидим, отклонение носит более



резкий характер. С другой стороны, диаграмма построенная на основании химического анализа, очевидно, дающего более точные данные, не дает никаких уклонений. Ниже мы приводим эти диаграммы, а также относящиеся к ним цифровые данные.

Переходя к результатам химического анализа, мы прежде всего должны сказать, "что качественный анализ не дал нам указаний, несмотря на концентрирование раствора, на присутствие натрия, что находится в противоречии с данными анализов проф. Деметьева.

Из катионов, кроме  $K^+$ , нами были найдены лишь  $Si^{+++}$  и  $Al^{+++}$ . Присутствие последнего в печной золе совершенно естественно, а в щелочном растворе он образует растворимый алюминат. Из анионов нами были найдены  $SO_4^{--}$ ,  $Cl^-$  и  $CO_3^{--}$ .

Содержание  $Si$  и  $Al$  в щелоках было настолько ничтожно, что мы сочли возможным, без ущерба для ценности результатов, ограничиться количественным определением  $SO_4^{--}$ ,  $Cl^-$  и  $CO_3^{--}$  связывая их при подсчете с  $K^+$ . Исключение было сделано лишь для конечного щелока № 10 и при анализе золы.

Определение  $K_2CO_3$  производилось титрованным раствором соляной кислоты ( $\infty \frac{1}{10}$  норм.). Определение  $KCl$  производилось по Фольгарду оттитровыванием излишка  $AgNO_3$  ( $\frac{1}{10}$  норм.) роданистым аммонием при железно-кальевых квасцах в качестве индикатора и в присутствии  $HNO_3$ . Определение  $K_2SO_4$  производилось весовым способом при помощи  $BaCl_2$ . Во всех случаях взяты средние цифровые результаты из двух сходных аналитических определений. Результаты количественного анализа щелоков №№ 1—10 (ср. схему № 7 и табл. VI сведены в нижеследующую таблицу VIII).

Таблица VIII.

№№ щелоков.	В граммах.				Сумма $K_2CO_3 + KCl + K_2SO_4$	В процентах.		
	$K_2CO_3$	$KCl$	$K_2SO_4$	$SiO_2 + Al_2O_3$		$K_2CO_3$	$KCl$	$K_2SO_4$
1	5.5216	0.0134	0.2576	—	5.7926	95.33	0.23	4.44
2	9.1224	0.0223	0.5325	—	9.6772	94.27	0.23	5.50
3	14.3369	0.0491	1.0007	—	15.3867	93.19	0.32	6.49
4	17.4574	0.0809	1.5623	—	19.1006	91.40	0.42	8.18
5	24.0922	0.0981	2.3397	—	26.5300	90.81	0.37	8.82
6	29.0800	0.1338	3.1007	—	32.3145	90.00	0.41	9.59
7	36.9539	0.1963	4.4808	—	41.6310	88.77	0.47	10.76
8	47.0550	0.2855	6.4359	—	53.7764	87.50	0.53	11.97
9	55.6190	0.3836	9.2857	—	65.2883	85.20	0.58	14.22
10	65.0488	0.5567	13.1101	—	78.7156	82.63	0.71	16.66
10 полный анализ	65.0488	0.5567	13.1101	$0.1024 + 0.2112$	79.0292 Ср. диаграмму № 4.	82.42 $+SiO_2 + Al_2O_3$	0.70	16.59 0.13% 0.36%

В этой таблице просуммированы количества солей  $K_2CO_3 + KCl - K_2SO_4$ ; пользуясь этими цифрами и взяв за ось абсцисс число выщелачиваний (=номера щелоков), за ось ординат содержание солей в щелоках, построим кривую; изображенную на диаграмме № 4.

Диаграммы №№ 2, 3 и 4 позволяют сделать заключение о скорости методического выщелачивания. Здесь имеют значение два фактора, действие которых взаимно противоположно. С одной стороны, по мере все большего и большего насыщения растворительная способность щелока уменьшается. С другой стороны, переходя из отделения в отделение, щелок встречает золу все менее и менее выработанную, благодаря чему скорость насыщения его увеличивается. Все три последние диаграммы показывают, что второй фактор является преобладающим, т. к. несмотря на возрастающее насыщение щелока солями, показатель изменения концентрации возрастает.

Мы уже указывали, что нами был сделан полный анализ щелока № 10 в растворимой части золы. Этим мы имели в виду с одной стороны выяснить влияние методического выщелачивания на качество получаемого продукта; с другой стороны, так как для анализа зола выщелачивалась горячей водой, то мы хотели выяснить, в чем заключается преимущество холодного выщелачивания перед горячим, ибо практика показывает, как говорит К. Г. Дементьев, что в первом случае получается продукт лучших качеств, чем во втором.

Анализ растворимой части золы. 100 гр. исследуемой золы от березовых дров выщелочены горячей водой; растворы сконцентрированы до 1000 к. см. Всего из 100 гр. золы растворимых веществ извлечено 15.5730 гр. или, что тоже, 15.57%; из этого числа 13.6146 гр. (13.61%) приходится на долю  $K_2CO_3$ .

Результаты анализа золы в сопоставлении с данными полного анализа щелока № 10 сведены в таблицу IX:¹)

Таблица IX.

	$K_2CO_3$	KCl	$K_2SO_4$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	Сумма	$K_2CO_3$	KCl	$K_2SO_4$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
	гр.	гр.	гр.	гр.	гр.	гр.	%.	%.	%.	%.	%.
Щелок № 10 . .	65.0488	0.5567	13.1101	0.1023	0.2112	79.0292	82.42	0.70	16.59	0.13	0.36
Зола . .	13.6146	0.1695	1.7229	0.049	0.017	15.5730	87.43	1.08	11.07	0.31	0.11

Таблица IX не дает указаний на преимущество того или иного, горячего или холодного, выщелачивания; хотя в отношении  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  мы наблюдаем, что сумма их при холодном выщелачивании больше, но, очевидно здесь имеет значение высокая концентрация щелока № 10. Во всяком случае содержание этих примесей в щелоке № 10 и в растворимой части золы настолько незначительно, что едвали это обстоятельство может служить серьезным препятствием для применения более выгодного горячего выщелачивания.

Правда мы наблюдаем здесь также, что поташ из щелока № 10 значительно беднее углекалиевой солью ( $K_2CO_3$ ) и, наоборот, богаче примесями, чем то отвечает содержанию их в золе, но, как увидим далее, это не стоит в связи с температурой выщелачивающей воды, а является результатом методи-

¹) Во всех случаях взяты средние цифровые результаты из двух сходных аналитических определений.—Попытка определить плотные остатки не дала точных результатов вследствие гигроскопичности поташа. Поэтому все цифровые результаты отнесены в процентах к сумме солей, найденных нами при анализе.

ческого выщелачивания. В этом убеждает нас сравнительный анализ десяти вышеупомянутых щелоков, полученных холодным способом и различающихся лишь по концентрации.

Ниже приводятся результаты этих анализов в процентах (таблица X), а также даются диаграммы № 5, № 6 и № 7, координатными осями которых служат с одной стороны содержание солей в ‰, с другой стороны числа выщелачиваний, в которых щелока принимали участие.

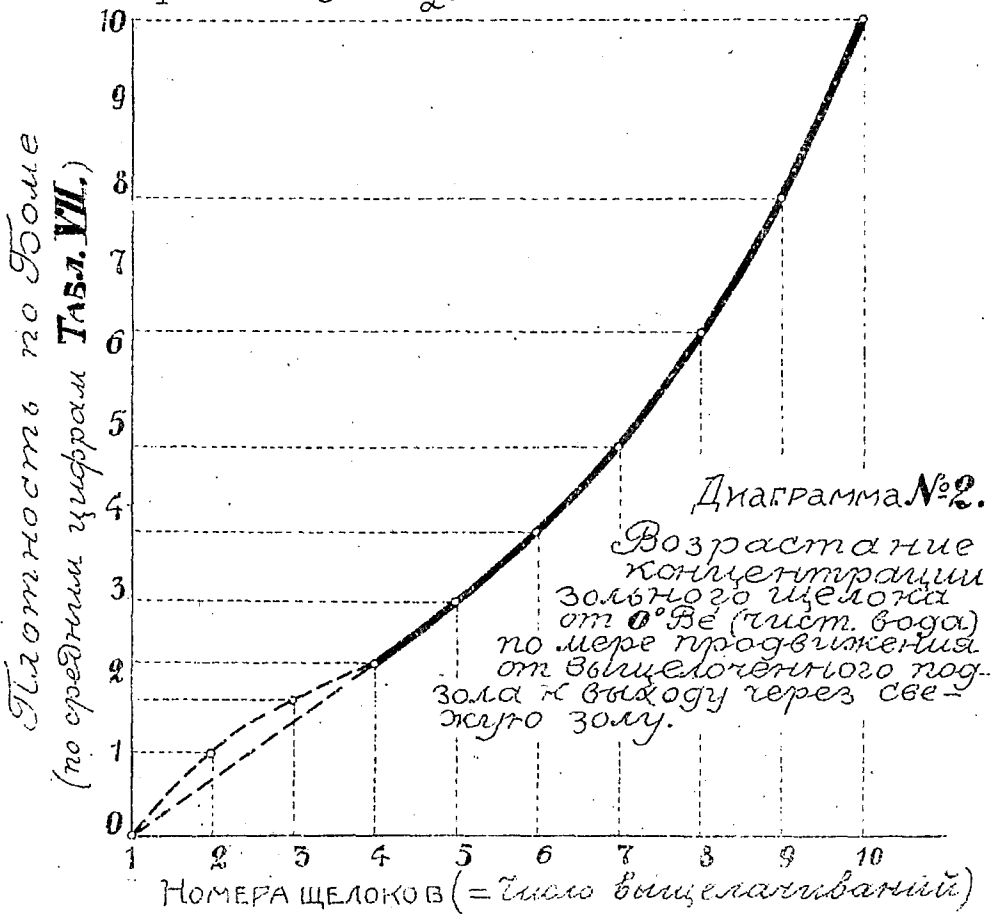
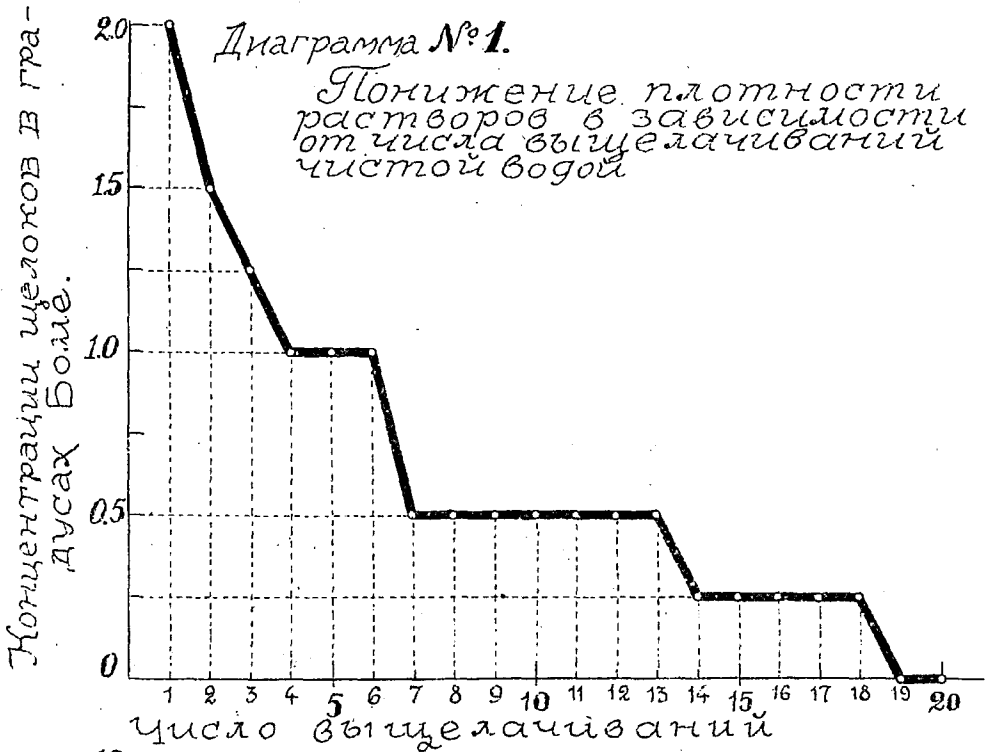
Таблица X.

№№ щелоков.	$K_2CO_3$ ‰.	KCl ‰.	$K_2SO_4$ ‰.
1	95,33	0,23	4,41
2	94,27	0,23	5,50
3	93,19	0,32	6,49
4	91,40	0,42	8,18
5	90,81	0,37	8,82
6	90,00	0,41	9,59
7	88,77	0,47	10,76
8	87,50	0,53	11,97
9	85,20	0,58	14,22
10	82,63	0,71	16,66

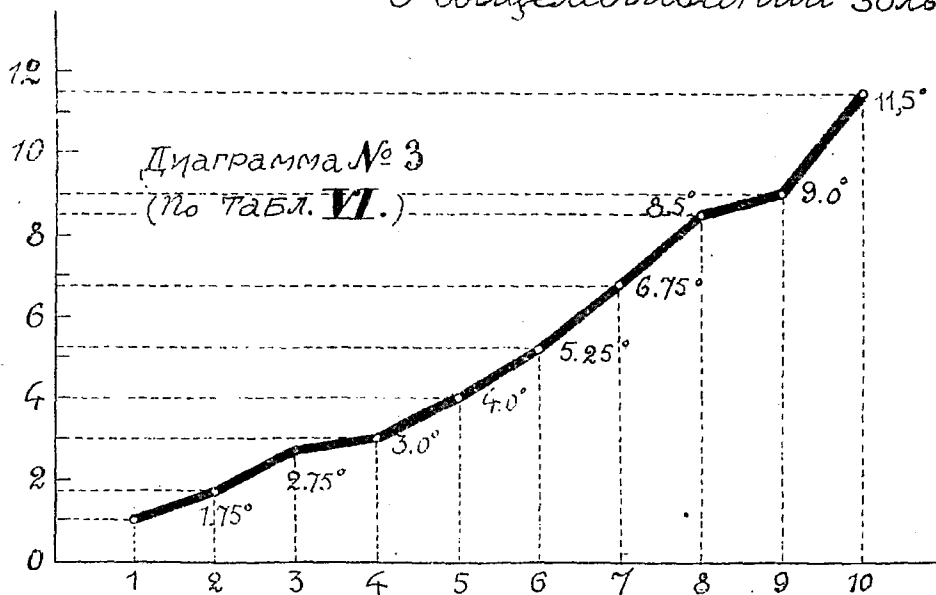
Из рассмотрения этих диаграмм видно, что результаты анализа приводят нас к выводам, совершенно противоположным тем, что можно было ожидать. Мы предполагали, как это указывалось ранее, что по мере прохождения щелоков через ряд стаканов с золой и по мере, следовательно, увеличения их концентраций, содержание  $K_2CO_3$  должно относительно увеличиваться, наоборот, процентное содержание KCl и  $K_2SO_4$  должно уменьшаться;—это вытекает из растворимости этих солей. Мы надеялись благодаря этому получить в результате щелок, идущий на уваривание, обогащенный углекислым калием  $K_2CO_3$ , иначе говоря, мы думали, что аппарат Shanks'a даст нам еще одно преимущество, более чистый, а, стало быть, и более ценный поташ. Действительность показала иное. Самый крепкий щелок, который и должен дать готовый поташ, оказался самым бедным по отношению к  $K_2CO_3$  и самым богатым примесями KCl и  $K_2SO_4$ . Наоборот, чистая вода, выщелачивающая остатки, дает щелок в процентном отношении наиболее богатый углекислой солью и с наименьшим содержанием примесей. Все промежуточные щелока показывают, что это не случайность, и проявляют в этом отношении определенную закономерность. В результате, как мы видели, конечный продукт оказывается худших качеств, чем то отвечает содержанию солей в золе.

**Заключение.** Сводя все вышесказанное, мы можем сделать следующие выводы:

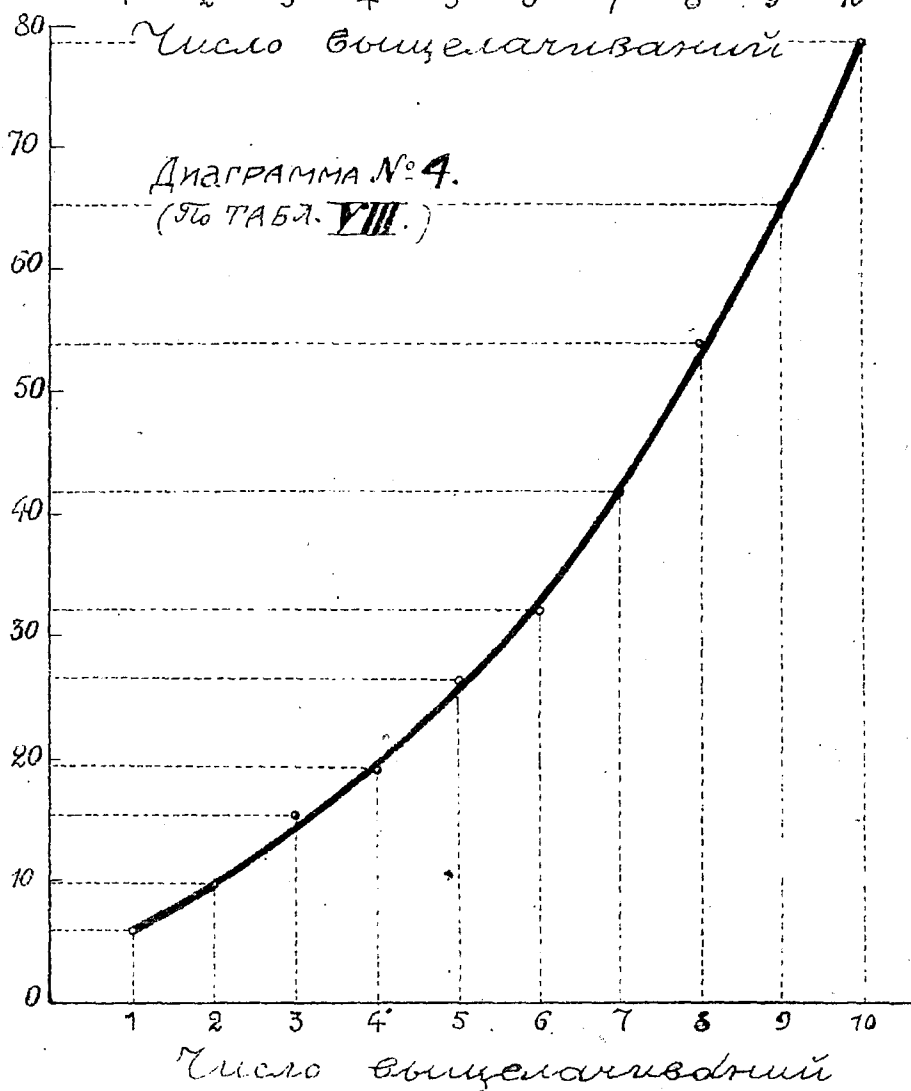
1) Выбранный нами интервал времени обихвения щелоков с золой, равный одному часу (в случае работы с ченксом это соответствует скорости протекания жидкости)—слишком мал (скорость протекания велика), ибо концентрация конечного щелока далека от необходимой концентрации в 25° Вё.



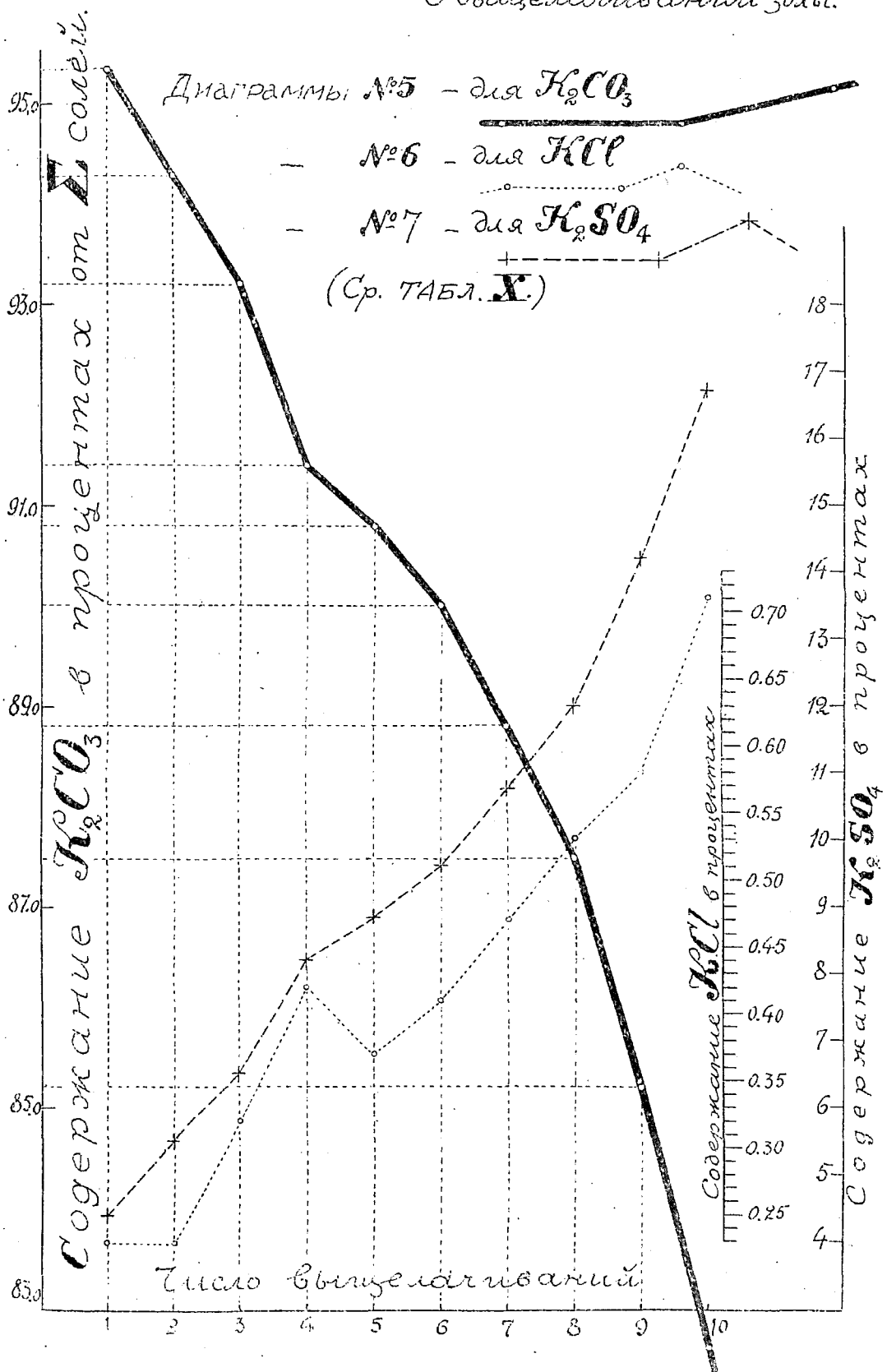
Плотность по Боме



Содержание солей в граммах



Минаев, В. П.  
 О выщелачивании золы.



2) В процессе методического выщелачивания шелока обогащаются примесями, что нужно отнести к недостаткам этого способа выщелачивания.

3) Исследование не дало указаний на те преимущества холодного выщелачивания перед горячим, что отмечены в технической литературе.

4) Благодаря большому расходу воды на смачивание золы в процессе происходит перерыв, который необходимо устранить.

В виду важности последнего вопроса, остановимся на нем подробнее и попытаемся найти способ избежать перерыва в работе. Для этого рассмотрим процесс, как он происходит при выщелачивании соды. Пусть мы имеем ченкс из шести отделений. Одно из них должно быть выключено из схемы, ибо оно подготавливается к следующей операции. Пусть это отделение будет 6-м. Мы берем, далее, тот момент, когда 1-ое отделение должно подвергнуться выщелачиванию в последний раз, а 5-ое только что загружено свежим плавом соды. Чистая вода, поступаая в 1-ое отделение, вытесняет из него щелок во 2-ое, щелок же из 2-ого отделения поступает в 3-е и т. д. В результате щелок из 4-ого отделения поступает в 5-ое на свежий плав. В следующий затем момент щелок из 5-го отделения, как готовый, должен пойти на уваривание; в тоже время щелок из 1-го отделения должен освободить его, чтобы можно было 1-ое отделение загрузить свежим плавом. Это достигается перекачиванием шелока во 2-ое отделение помощью насоса. Тогда к моменту включения в схему отделения 6-го, 1-ое свободно, а чистая вода поступает во 2-ое отделение. Дальше процесс повторяется. В данном случае мы не имеем никаких препятствий в операции перекачивания, ибо масса 1-ого отделения, уже выщелоченная, дает небольшой остаток, следовательно почти все отделение занято жидкостью.

Другое дело—при выщелачивании золы. Растворимых солей в золе (березовой) всего лишь 15,5%. Следовательно 84,5% всей массы остается в ченксе, связывая смачиванием большую часть воды. Очевидно, перекачиванием можно извлечь лишь небольшое количество жидкости, совершенно недостаточной для вытеснения конечного шелока из последнего отделения ченкса. В результате должен явиться тот перерыв, который и наблюдается в нашей работе.

Это затруднение, по нашему мнению, однакоже, легко обойти. Стоит лишь заменить перекачивание самого слабого шелока вытеснением его новой порцией чистой воды. Очевидно, тогда весь застрявший в 1-ом отделении щелок перейдет во 2-ое отделение, вытеснив в конце концов готовый щелок из последнего отделения. Чистую воду, заменяющую в данном случае насос, можно затем спустить через нижний край, благодаря чему 1-ое отделение будет свободно от воды. Таким образом разница в процессе выщелачивания золы и содового плава заключается в том, что в первом случае через 1-ое отделение пропускается чистая вода два раза, при чем большая часть второй порции воды не может быть использована, оставаясь в смоченной золе. Иначе говоря, при выщелачивании золы расход воды будет значительно больше, чем при выщелачивании соды.

В заключение скажем еще несколько слов относительно постановки опыта. Не имея ченкса мы заменили его рядом стаканов и стремились при помощи их поставить процесс, приближающийся к процессу выщелачивания в аппарате Shanks'a. Это нам удалось. Но операции сливания и подготовки золы и шелоков требуют так много времени, что будет гораздо экономнее пользоваться при работе ченксом, хотя бы небольшого объема. Размеры его, однакож, должны быть достаточны, чтобы отбирание для исследования небольших порций шелоков не отражалось на процессе выщелачивания.

## Стеклообразное состояние и расстекловывание.

### I. Два состояния вещества.

Вещества при переходе из расплавленного жидкого состояния в твердое образуют или кристаллы, или аморфную массу в зависимости от свойства вещества и от условий перехода из одной фазы в другую.

При кристаллизации частички вещества занимают в воображаемой нами пространственной решетке строго определенные места—получается *кристаллическое* строение вещества. Частички распределены в пространстве в определенном порядке и *не равномерно* по всем направлениям. Вследствие неравномерного распределения частичек свойства вещества: спеление, теплопроводность, электропроводность, лучепреломление и др. в различных направлениях различны, напр., кварц, сера, алмаз, метафосфорная кислота— $\text{HPO}_3$ , мышьяковистый ангидрид— $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и т. п.

Когда же вещество при остывании дает аморфную, твердую массу, то частички заполняют все пространство *равномерно*, оставаясь в таком же положении, в каком они находились в жидком состоянии. Поэтому свойства вещества во всех направлениях одинаковы; напр., кварцевое стекло, стекловидная модификация метафосфорной кислоты и мышьяковистого ангидрида<sup>1)</sup>, ангидрид борной кислоты— $\text{B}_2\text{O}_3$  и много других веществ, которые при остывании образуют *стекло*.

Таким образом твердые агрегатные состояния можно разделить на 2 группы:

I *изотропное*—аморфное состояние и

II *анизотропное*—кристаллическое.

Изотропное состояние отличается от анизотропного тем, что все свойства изотропного вещества не зависят от направления в веществе—эти свойства *скалярны*. Часть свойств у кристаллического вещества зависят от направления—они *векториальны*.

Изучению стеклообразного состояния уделяется мало внимания сравнительно с другими работами в области изучения свойств твердого тела, которые, впрочем, также не многочисленны<sup>2)</sup>. Препятствием служит трудность исследований в области стекол и неопределенность понятия—*что такое стекло*.

### II. Стекло.

Обыкновенно стеклом называют сплав, застывший в аморфном состоянии. Другие свойства стекла: раковистый излом, хрупкость, прозрачность, блеск и поверхностные свойства—не являются такими характерными, как *аморфное строение стекла*. Однако не все вещества с аморфным строением являются стеклами. Типичными аморфными веществами являются также *студни*, которые обладают некоторыми свойствами, общими со стеклами, но отличаются от них по содержанию воды и по структуре—ячистой, губкообразной и т. п.<sup>3)</sup>

Характерными свойствами стекла являются:

1) способность к переохлаждению, 2) вязкость, 3) постепенный переход из жидкой фазы в твердую и обратно, 4) большой запас энергии, чем у веществ кристаллических: а) удельный объем выше, удельный вес ниже, в) теплоемкость больше, с) теплота растворения больше.

<sup>1)</sup> Д. И. Менделеев.—Основы химии (1906 г.) стр. 683 и 688.

<sup>2)</sup> В. П. Вейнберг.—Задача физики твердого тела. Ж. Р. Ф. X. О. (1913). XLV. Физ. отд. Вып. 2 стр. 67.

<sup>3)</sup> J. M. van Bemmelen. Zeiff. f. anorg. Chemie 18, 14, 23, 85, 30, 279.



Кроме обычного стекла, которое состоит из кремнезема, сплавленного с различными окислами, имеется ряд других соединений, которые находятся в стеклообразном состоянии: ангидрид борной кислоты —  $B_2O_3$  и соли борной кислоты — бораты, фосфорная кислота и соли ее — фосфаты, серная кислота при низкой температуре <sup>1)</sup>, ряд органических соединений: бетол, пиперин, смолы, клей, канифоль, канадский бальзам и др.

Г. Тамманн исследовал 153 вещества и из них 59 веществ или 38% можно было получить в стеклообразном состоянии <sup>2)</sup>.

#### Зависимость от химического состава.

Большую склонность образовать стекло имеют вещества, обладающие *высокой валентностью*, как анионы, так и катионы. Стекло дают преимущественно следующие анионы:

силикаты . . . . .	$SiO_3^{IV}$ ,	фосфаты . . . . .	$PO_3^{IV}$ ,
бораты . . . . .	$BO_3^{III}$ ,	ванадинаты . . . . .	$VO_4^{III}$ ,

В солях наблюдается такая зависимость: с повышением валентности катиона и аниона увеличивается склонность к переохлаждению и к образованию стекла. Так, метабораты K и Na легко кристаллизуются; метабораты Ca и других двувалентных металлов дают стекло. Силикаты двувалентных металлов кристаллизуются легко, напр. волластонит —  $CaSiO_3$ , авгит —  $(CaMg)SiO_3$  а силикаты глинозема кристаллизуются гораздо труднее.

Для органических соединений Тамманн <sup>3)</sup> наблюдал следующую зависимость:

1) присутствие гидроксильных групп благоприятствует образованию стекол, и с увеличением числа OH увеличивается склонность к образованию стекла,

2) Среди ароматических соединений склонность к переохлаждению идет в такой последовательности: больше всего у мета-соединений, затем у орто-соединений и меньше всего у пара-соединений.

*Металлы* не удается сохранять долгое время ниже температуры плавления в жидком состоянии; количество ядер, образующихся при переохлаждении очень велико; тоже наблюдается и у металлических сплавов; поэтому не удалось осуществить металл в стеклообразном состоянии. Только один металл удалось получить в аморфном состоянии, но он не был вполне чистым. Это — так называемая гремучая сурьма, которая выделяется из раствора  $SbBr_3$  при электролизе и содержит несколько процентов брома. Кроме этого не известно среди металлов ни одного, который получался бы в аморфном состоянии в виде компактной массы. Но в 1908 г. Cahen и Olie доказали, что этот взгляд Herard'a на аморфность сурьмы неправилен <sup>4)</sup>.

Отличие стеклообразного состояния от кристаллического

В зависимости от того, находится ли вещество в стеклообразном (анизотропном) состоянии или в кристаллическом (изотропном), это вещество при одном и том же химическом составе имеет *различный запас энергии* и занимает в пространстве при одинаковой массе различные *объемы*, т. е. удельные веса данного вещества в обоих состояниях различны <sup>5)</sup>.

Эти свойства выражены кривыми *изотермой* (черт. 1) и *изобарой* (черт. 2.); на этих кривых кристаллическое состояние отмечено сплошной линией, а стеклообразное пунктирной. Изобара ясно рисует тот процесс, который происходит с веществом при охлаждении, когда вещество из жидкой фазы переходит в твердую. Если при таком переходе из одной фазы в другую образуются *кристаллы*, то при температуре кристаллизации наблюдается резкий скачок

<sup>1)</sup> Е. В. Бирон. Ж. Р. Ф. Х. О. XXXI. 1899, стр. 171.

<sup>2)</sup> Г. Тамманн. Ж. Р. Ф. Х. О. 1902, часть фив. XXXIV, отд. I стр. 83.  
> > Kristallisieren u. Schmelzen 155.

<sup>3)</sup> Tamman Zeit. f. Elektrochemie 1904 X. s. 537.

<sup>4)</sup> W. Guertler Metallographie s. 134.

<sup>5)</sup> Хвольсон. Физика III. стр. 316. Тамманн. Kristallisieren und Schmelzen. 9, 12.

в свойствах: кристаллы занимают меньший объем, чем жидкость; это сопровождается уменьшением запаса энергии, что выражается выделением «скрытого» тепла плавления». Если образуется стекло, то свойства вещества изменяются непрерывно и поэтому кривая для стекла идет выше, чем для кристаллов. Но эти кривые пересекаются в области более низких температур, и после этой точки пересечения кривых плотность стекла может быть больше чем плотность кристаллов.

Штейн, <sup>1)</sup> изучая удельные веса силикатов, наблюдал оба случая, что выражено в следующей таблице:

Удельные веса:		При обыкновенной температуре плотность Кристаллических метасиликатов выше плотности стеклообразных, исключая Zn SiO <sub>3</sub> ; у него наоборот. Такое же явление наблюдается и у метаборатов:
кристаллов	стекла	
Ca SiO <sub>3</sub> . . . . .	2,92	2,90
Mn SiO <sub>3</sub> . . . . .	3,58	3,36
Zn SiO <sub>3</sub> . . . . .	3,42	3,86
Ba SiO <sub>3</sub> . . . . .	3,77	3,74

Запас энергии вещества может быть измерен по теплоемкости и по теплу растворения.

а) Теплоемкость вещества в аморфном состоянии —  $C'$  выше, чем в кристаллическом —  $C''$ .

$$C' > C''$$

что было проверено на следующих веществах:

	Теплоемкость:	
	аморфный	кристаллический.
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	0,197	0,191
микроклин . . . . .	0,197	0,185.

в) Тепло растворения у вещества в аморфном состоянии больше, чем у этого же вещества в кристаллическом состоянии, что видно из след. таблицы где приведены также и удельные веса <sup>2)</sup>.

	Тепло растворения в кал.		Удельный вес	
	аморфн.	кристалл.	аморфн.	крист.
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	666	631	4,15	4,6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	106,5	12,9	3,682	4,15
Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> . . . . .	+ 22,0	— 10,2	2,496	2,669.

Этим можно объяснить тот факт, что стекло легче растворяется, чем кристаллы. Это было проверено на силикатах; Лемберг еще указывал на значение этого свойства силикатов для геологии. Измерить скорость растворимости вещества в изотропном состоянии трудно, т. к. это явление протекает иначе, чем у кристаллов; оно похоже на то, как переходят в раствор разбухающие вещества—коллоиды.

### III. Условия образования стекол.

Для получения вещества в стеклообразном состоянии необходимо, чтобы оно обладало следующими свойствами:

1. большой склонностью к переохлаждению.
2. большой вязкостью,

<sup>1)</sup> Stein. Darstellung einiger Silikate [Zeit. f. anorg Chemie 55. (1907) s. 157]

<sup>2)</sup> Gammann. Kristallisieren und Schmelzen s. 61.

3. малой самопроизвольной способностью кристаллизации,

4. малой скоростью кристаллизации.

Разсмотрим, как влияет на образование стекла каждое из этих свойств.

### 1. Переохлаждение.

Охлаждающаяся жидкость при переохлаждении делается непрерывно все гуще и гуще и, наконец, становится твердой, переходя в аморфное твердое тело,—образуя *стекло*. При таком переходе скачков не наблюдается; этот переход жидкости в стекло можно сравнить с тем, как при критической температуре газ и жидкость без перерыва переходят друг в друга, т. е. без изменения объема и без поглощения теплоты<sup>1)</sup>.

Поэтому на кривой охлаждения стекол нет остановок, которые соответствуют постоянной температуре кристаллизации, как это имеет место у веществ кристаллических (черт. 3, кривая 1—1). Если кристаллизующееся вещество имеет склонность к переохлаждению, но только до некоторой температуры, а потом начинается кристаллизация, то кривая будет иметь мешкообразное понижение перед горизонтальным участком (кривая 2—2), напр., сурьма легко переохлаждается и дает такую кривую.

Если при отвердевании вещества не выделяется достаточно теплоты, чтобы повысить температуру сплава и поддерживать эту температуру все время до тех пор, пока не образуется последний кристалл, то на кривой охлаждения видны два перегиба *a* и *b* (кривая 3—3): верхний перегиб *a* соответствует температуре начала отвердевания—началу кристаллизации; нижний перегиб *b* соответствует температуре конца отвердевания.

Наконец, кривая остывания стекол [кривая (4—4)] имеет *плавный* вид; на ней нет ни остановок, ни переломов, потому что в этом случае при переходе из жидкого состояния в твердое молекулы вещества не занимают в пространстве того определенного расположения, которое присуще их кристаллической форме. При этом переходе не выделяется того количества теплоты, которое должно выделяться при перегруппировке молекул, которое является теплотой кристаллизации и выражается на кривой охлаждения горизонтальным участком.

Молекулы в стекле не имеют того устойчивого положения, какое имеется у молекул в кристаллическом веществе. Они застыли в том положении, в каком они находились в жидкости. Стекло является необыкновенно сильно *переохлажденной жидкостью*, у которой вязкость так возросла, что по своей числовой величине это является уже не вязкостью, а твердостью. Поэтому стекло называют *застывшей жидкостью* или даже твердой жидкостью. Твердое стекло имеет свойства, аналогичные свойствам жидкости, что ясно видно из черт. 1 и 2, где кривая стеклообразного состояния является продолжением кривой жидкого состояния.

Такие *кривые охлаждения* были получены многими исследователями силикатов. Эти кривые обыкновенно и были причиной прекращения дальнейшего изучения силикатных систем при помощи кривых плавкости. По полученным кривым охлаждения, можно было сказать только то, что получается *стекло*; никаких данных, характеризующих изучаемое вещество нельзя было извлечь от этих *плавных* кривых. Пришлось искать другие методы для изучения стекла; метод термического анализа оказался непригодным.

### 2. Вязкость.

С увеличением переохлаждения жидкости увеличивается вязкость. Кривая вязкости поднимается довольно быстро и имеет непрерывный вид.

Кривая вязкости имеет большое значение для технологии стекла. По ней можно судить о качествах стекла—пригодно ли оно для дутья. Для выдува-

<sup>1)</sup> Хвольсон. физика III. стр. 456.

ния стекло должно иметь определенную вязкость. Положим, что на нашей диаграмме эта область величин вязкости лежит между линиями *aa* и *bb*. — Точки пересечения кривых вязкости с линиями *aa* — *bb* укажут между какими температурами возможна выработка стекла. Кривая (1—1) имеющая меньший температурный интервал  $t_3 - t_1$  показывает, что это стекло будет хуже для выработки, чем стекло, вязкость которого выражена кривой 2—2 с интервалом  $t_1 - t_2$ ; мастеру будет труднее уловить малый интервал, чтобы закончить все операции, которые необходимы при производстве стеклянных изделий.

### 3. Самопроизвольная способность кристаллизации.

Наблюдая образование кристаллов при остывании вещества, мы легко можем заметить, что кристаллизация идет *не сразу по всей массе*. Первые кристаллы появляются *в отдельных точках массы*. И из этих точек идет рост кристаллов, которые затем выполняют весь объем нашего вещества. Такое самопроизвольное зарождение кристаллов зависит от температуры жидкой фазы нашего вещества, зависит от  $t^\circ$  переохлаждения, т. е. выше температуры плавления зарождения кристаллов быть не может.

В некоторых случаях это свойство можно измерить и выразить числом. Тамманн предложил такой способ измерения. Вещество, находящееся в узенькой стеклянной трубке с тонкими стенками, нагревают до определенной температуры выше  $t^\circ$  плавления и быстро переносят в ванну с температурой ниже  $t^\circ$  плавления. В остывающем веществе появляются отдельные кристаллики, которые разрастаются в сферолиты. По образовавшимся зафиксированным сферолитам, или ядрам, как их называет Тамманн, можно сосчитать число образовавшихся центров кристаллизации.

В ванне, где зарождаются кристаллы, трубку держат определенное время, напр., 2 минуты, и затем быстро переносят трубку в другую ванну с низкой  $t^\circ$ , при которой центры кристаллизации уже не образуются, а вся оставшаяся жидкость застывает в прозрачное стекло.

Если менять температуру ванны, где зарождаются кристаллы, то можно построить кривую числа ядер. При этих определениях постоянными остаются: *время*, в течение которого происходит зарождение кристаллов, и температура до которой нагревается жидкость перед погружением в первую ванну. Получаемые числа относим к единице времени — 1 мин. и к единице объема — 1 куб. сант. Откладывая на оси абсцисс  $t^\circ$  ванны, где образуются центры кристаллизации — *температуру переохлаждения*, и на оси ординат *количество ядер*, образовавшихся в 1 мин. в 1 куб. см. испытуемого вещества, получаем *кривую числа ядер*. По этой кривой видно, что число ядер растет с  $t^\circ$  переохлаждения до определенного максимума и затем быстро падает, приближаясь к нулю<sup>1)</sup>.

Количеством ядер можно пользоваться как мерой *устойчивости* переохлажденной жидкости.

Чем больше число ядер, тем больше склонно вещество к перемене своего агрегатного состояния. Согласно кривой числа ядер можно сделать такой вывод, что с повышением переохлаждения устойчивость вещества сначала уменьшается, а потом при дальнейшем переохлаждении значительно повышается.

Возможно, по мнению Тамманна, что значительно ниже точки плавления некоторые вещества более устойчивы в аморфном состоянии, чем в кристаллическом; это на изобаре (черт. 2) выражается тем, что кривая стеклообразного состояния может в твердой фазе иметь точку пересечения с кривой кристаллического состояния и затем идти ниже этой кривой, т. е. объем стекла будет меньше, чем кристалла.

<sup>1)</sup> Для силикатов С Doelter, Physikalisch chemische Mineralogie. s. 105 — 108 — 112.

## 4. Скорость кристаллизации.

Это свойство вещества, также как и способность кристаллизации, проявляется при температурах ниже точки плавления и в зависимости от переохлаждения, выражается кривой, приведенной на черт. 6.

При температуре плавления скорость кристаллизации  $= 0$ ; затем при охлаждении вещества скорость кристаллизации увеличивается, достигая максимума, который на некотором интервале температур остается постоянным, и потом быстро падает, так что в очень переохлажденном веществе скорость кристаллизации практически  $= 0$ .

Для определения скорости кристаллизации измеряют в миллиметрах рост кристаллов в одну минуту. Для хорошо кристаллизующихся веществ скорость кристаллизации  $> 3$  м.м. в минуту и кривая скорости кристаллизации имеет горизонтальный участок, как показано на черт. 6. Если же скорость кристаллизации  $< 3$  м.м. в минуту, то выделяющееся при кристаллизации тепло так мало, что этот горизонтальный участок на кривой (черт. 6) может превратиться в точку.

Работы Киттеля <sup>1)</sup> над скоростью кристаллизации силикатов подтвердили это. Он брал минералы: оливин, лейцит, волластонит, диопсид, гиперстен, нефелин. Кривые скорости кристаллизации получились с острым максимумом. Наибольшее значение у гиперстена было  $= 2,5$  м.м. в минуту; наименьшее — у нефелина  $= 0,4$  м.м. в минуту.

Для *стекол* эти величины не определялись. Можно подсчитать приблизительно «среднюю» скорость кристаллизации стекла за тот промежуток времени, когда при соответствующих температурах в течение охлаждения стекла оно кристаллизовалось. Возьмем для примера обычное известково-натровое стекло, близкое по составу к формуле



Такое стекло часто варят на заводах для производства оконного стекла и посуды; в виде небольшой примеси в таком стекле имеются  $\text{FeO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в сумме около 2%.<sup>2)</sup>

Стекло, выпущенное из ванны в яму, стынет около 3-х суток. Можно допустить, что область температур, когда происходила кристаллизация, длилась около 50 часов, т. е.  $50 \times 60 = 3000$  минут. За это время из центров кристаллизации вырастают сферолиты, радиусом в 5—10 м/м.

Отсюда скорость кристаллизации стекла приблизительно  $= \frac{5}{3000} - \frac{10}{3000}$ , т. е. от 0,0017 до 0,0033 м.м./мин.

Как образуется стекло? На черт. 7 представлены кривыми условия, когда при охлаждении из сплава мы получаем кристаллы, и когда — стекло. Если максимум самопроизвольной способности кристаллизации на кривой 3—3 лежит в одной области температур с максимумом кривой скорости кристаллизации 2—2 и совпадает с областью малых вязкостей, что видно по кривой 1—1, то образуются *кристаллы*.

Если же кривая самопроизвольной способности кристаллизации 4—4 имеет слабо развитый максимум и пересекает кривую скорости кристаллизации в ее минимальных значениях, то при достаточно быстром охлаждении не образуются центры кристаллизации, и мы получаем *стекло*.

Возможность появления кристаллов и их роста лежат при таких температурах, при которых вязкость, изображенная кривой 1—1, быстро достигает очень больших значений — вещество становится твердым; а в твердом состоянии кристаллизация не возможна при обычных условиях.

<sup>1)</sup> E. Kittl—Zeit. f. anorg chemie. 77. s. 347 (1912).

#### IV. Метод принудительной кристаллизации стекла.

При рассмотрении условий образования стекол ясно видно, как велики трудности при термическом анализе веществ, дающих при застывании стекло.

Отыскивание этой наиболее выгодной температуры появления центров кристаллизации и их роста чрезвычайно утомительно — необходимо сделать много испытаний. Пробовали прививать кристаллы стеклу, чтобы ускорить его кристаллизацию; и это мало облегчает.

В Геофизическом Институте Карнеги (Вашингтон) была проделана громадная работа по кристаллизации стекол с целью исследования таких систем.

Разработанный мною метод очень упрощает нахождение этой наиболее выгодной температуры и дает возможность, поэтому, исследовать системы, дающие при застывании стекло.

Печь, применяемая для этого, изображена на черт. 8; она также, как и самый метод, очень проста. Делают ее из асбестового картона, который слепляется замазкой из жидкого стекла с глиной. В передней стенке печи делается отверстие, через которое вставляется пробирка из тугоплавкого стекла, покоящаяся на полочках из асбестового картона. В пробирку вставляется платиновая лодочка, в которую вливают предварительно расплавленное вещество.

Платиновая лодочка нагревается газовой горелкой с одного конца так, что в этом конце температура выше температуры плавления исследуемого вещества, а в холодном конце вещество застывает в стекло; и в таком состоянии находится лодочка во все время опыта.

Вдоль лодочки *устанавливается постоянное падение температур*, что выражено кривой *a* на чертеже 9. Таким образом, в лодочке сама собой осуществляется та наиболее выгодная для кристаллизации температура, которая с таким трудом отыскивается по методу заделки или иным путем.

Появляются центры кристаллизации, и образовавшиеся затем ядра растут по направлению к своим концам лодочки с находящимся в ней веществом. На холодной стороне рост кристаллов прекращается там, где с понижением температуры скорость кристаллизации быстро падает и становится совершенно незаметной. По направлению к горячему концу лодочки кристаллы растут в этой вязкой сиропобразной жидкости до тех пор, пока не достигнут области с температурой, соответствующей *равновесию между кристаллами и сплавом*; и затем резко образовавшаяся граница между закристаллизовавшейся частью и жидкостью не передвигается более. Можно укоротить время достижения этой границы. Для этого передвигаем газовую горелку ближе к кристаллам, или вдвигаем вглубь платиновую лодочку с веществом. Часть образовавшихся кристаллов плавится, и через короткое время — достаточно 15 минут — граница равновесия между жидкой и кристаллической фазами снова устанавливается. Спускаем спай термоэлемента в жидкость на границе кристаллов и измеряем температуру, которая, как температура равновесия между жидкой и кристаллической фазами, является *температурой плавления* нашего вещества.

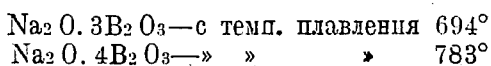
Метод принудительной кристаллизации был проверен на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  по кривой охлаждения, о чем сказано более подробно в моей работе «*Кислые бораты натрия*». [Ж. Р. Ф. Х. О-ва XLIX. 1917 год; вып. 3—4 стр. 235]. После этого были обследованы следующие системы, дающие стекло.

#### V. Исследование систем.

##### 1. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ .

На этой системе впервые был применен описанный метод принудительной кристаллизации стекол. Полученные данные температур плавления промежуточных между бурой и ангидридом борной кислоты смесей выражены на

кривой плавкости (черт. 10) Два максимума С и Е на этой кривой соответствуют двум открытым таким способом химическим соединениям.



Между ними, бурой и  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеются три минимума.

В—	с темп. плавления	$580^\circ$
Д—	»	$658^\circ$
Е—	»	$582^\circ$

Температура плавления одного компонента этой системы—*бурь* была довольно точно установлена по принудительному способу кристаллизации и на основании кривой охлаждения; она  $= 732^\circ$ . Температуры плавления  $\text{B}_2\text{O}_3$  установить пока не удалось, потому что смеси с высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  требовали большое количество времени на достижение границы равновесия между кристаллами и жидкой фазой, так напр. для последней смеси с 64,5% избыточного  $\text{B}_2\text{O}_3$  потребовалось непрерывно нагревать в течение суток, а появление первого ядра наблюдалось через 10 часов, в то время как для бурь первое ядро появлялось через 15 минут, а через 50 минут устанавливалась граница.

Смесь с 90% избыточного  $\text{B}_2\text{O}_3$  нагревали непрерывно в течение 3-х недель; в вязкой части сплава образовались кристаллы. Чрезвычайно интересно отметить, что  $\text{B}_2\text{O}_3$  не удавалось до сих пор закристаллизовать, но по этому методу можно было подойти очень близко к кристаллизации  $\text{B}_2\text{O}_3$ , т. к. полученные кристаллы содержали, вероятно, всего лишь 3%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Таким образом, прежнее мнение, что ангидрид борной кислоты не может быть получен в кристаллическом состоянии можно считать опровергнутым. По способу принудительной кристаллизации можно закристаллизовать всякое стекло; разница будет только во времени, в течение которого придется подвергнуть нагреву стекло.

Образовавшиеся кристаллы были подвергнуты микроскопическому обследованию. Чистая бора кристаллизовалась в звездчатых сферолитах. Сплавы с 5 до 10% избыточного  $\text{B}_2\text{O}_3$  кристаллизовались в виде табличек с насаженной пирамидой (черт. 11, а). Сплавы, соответствующие ветви ВСД на кривой равновесия (черт. 10), кристаллизуются также в виде табличек, с заостренными краями (*—e*); сплавы, соответствующие ветви ДЕЕ, выделяли кристаллы с грубообразной формой—*с*.

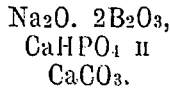
Сопоставляя эти данные, делаем заключение, что в разбираемой системе мы имеем непрерывный ряд смешанных кристаллов. На кривой равновесия имеются два ясно выраженных максимума; состав смесей при этих максимумах соответствует закону простых кратных отношений между компонентами, так что эти оба вида кристаллов *e* и *с* можно рассматривать как принадлежащие двум различным соединениям. Кривая в минимумах имеет плавный переход, что соответствует смешанным кристаллам, а не острый излом, характерный для эвтектики.

## 2. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \text{—} 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ .

Первая система явилась началом ряда исследований в области сплавов, которые дают при остывании стекла. Работа была проделана в лаборатории проф. Таммана в Геттингене.

В Томске удалось приступить к исследованию намеченных систем с целью выяснить вопрос, что такое стекло.

Исходными материалами для данной системы служили кальбаумовские препараты:



Из них были приготовлены 4 смеси, которые, согласно стехиометрического расчета, давали после сплавления следующие точки для системы:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		Температура плавления
	100% / 0%	732°
1 . . . . .	95% / + 5%	655°
2 . . . . .	90% / + 10%	475°
3 . . . . .	85% / + 15%	575°
4 . . . . .	80% / + 20%	640°

Смеси были расплавлены в платиновом тигле и были вылиты в платиновую лодочку, которую поместили в печь, так что нагревался пламенем газовой горелки только один конец этой лодочки.

Порядок смешивания, обыкновенно был таков: в расплавленную бурю высыпали  $\text{CaCO}_3$  и, после окончания выделения пузырьков  $\text{CO}_2$  добавляли  $\text{CaHPO}_4$ . Фосфат растворяется медленно; смеси плавилась 3—4 часа, пока не исчезали последние белые крупинки  $\text{CaHPO}_4$ .

Получающееся стекло 2-х первых смесей было довольно жидким—легко выливалось из тигля. Стекло было молочно белого цвета, и цвет был гуще с увеличением содержания  $\text{CaHPO}_4$ .

Температура плавления измерялась термоэлементом после того, как была достигнута резко образовавшаяся граница между кристаллами и жидкой фазой.

Центры кристаллизации появились довольно быстро через  $1/2$ — $3/4$  часа у первых 2-х смесей:

с 95% буры и  
90% „

а граница между жидкой фазой и кристаллами достигалась в течение 4—5 часов. Для смесей с большим содержанием  $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  требовалось 8—10 часов нагрева, и сплавы этих смесей имели гораздо большую вязкость.

Кривая плавкости системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  дает резкий и очень интересный минимум (черт. 12). При сплавлении 90% буры, которая имеет температуру плавления 732°, с 10% трехкальциевого фосфата, температура плавления, которого не определялась, но, вероятно, высока, образовалась смесь с темпер. плавления 475°; на 275° понизилась температура плавления при добавке высокоплавящегося компонента.

Коэффициент расширения получающихся стекол не высок, потому что эти стекла, остывая на платиновой крышке в виде тонкого слоя, почти не давали трещин даже при быстром охлаждении. Это вполне согласуется с данными Винкельмана и Шотта, которые выразили определенными числами зависимость между коэффициентом расширения и химическим составом стекла:

$$\begin{aligned} \text{B}_2\text{O}_3 &= 0,1 \\ \text{P}_2\text{O}_5 &= 2,0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O} &= 10,0 \\ \text{CaO} &= 5,0 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Полученные результаты имеют большой интерес для глазурей и в особенности для разрешения вопроса о бессвинцовых глазурях. Свинцовые глазури ядовиты, в особенности; в том виде, как их применяют при производстве гончарных изделий, которые являются обычно кухонной посудой. Свинцовая глазурь от



действия различных органических кислот растворяется; свинец, переходя в пищу, производит медленное отравление организма, что сказывается не скоро. Свинцовому вопросу в керамике посвящена большая литература. В некоторых странах были выработаны законы, регулирующие применение свинца в глазурах.

К исследованным смесям прибавляли небольшие количества  $\text{SiO}_2$ . От этой добавки значительно повышалась вязкость сплава и температура плавления.

### 3. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Смеси буры и глинозема (кальбаумовские препараты) сплавляли в платиновом тигле до полного растворения. Полученный жидкий сплав выливали в платиновую лодочку около 12 сант. длиной; вставляли лодочку в печь, и подвергали нагреванию по описанному выше методу.

В сплавах с небольшим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллизация начиналась довольно быстро—через 2—3 часа; образование резкой границы между расплавленной частью и закристаллизовавшейся достигалась через 6—8 часов нагревания; после чего измеряли температуру термоэлементом обычным путем, как описано в методе принудительной кристаллизации стекол.

Полученные данные приведены в таблице и выражены кривой плавкости (черт. 13), где на оси ординат отложены измеренные температуры равновесия между закристаллизовавшейся частью и расплавленной, а на оси абсцисс—молекулярные % % компонентов глинозема и буры.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ молекулярные %	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ % , 0
0 . . . . .	100
2 . . . . .	98
5 . . . . .	95
7 . . . . .	93
10 . . . . .	90
12 . . . . .	88
15 . . . . .	85

Температура  
плавления.

732°
545
400
618
640
540
490

На полученной кривой мы имеем 1 минимум и 1 максимум. Особенно интересен первый минимум при 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с температурой плавления = 400°, на 33° ниже температуры плавления растворителя—буры—от прибавления такого тугоплавкого вещества, как глинозем.

Кроме этих сплавов был еще приготовлен сплав с 50% (молекулярными)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , следовательно по составу соответствующей формуле:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для получения однородного сплава потребовалось очень длительное нагревание—больше 20 часов. Получилось после остывания прозрачное блестящее стекло, которое имело такой небольшой коэффициент расширения, что стекло при многократном расплавлении на паяльной горелке и очень быстром остывании в платиновом тигле *не давало трещин*, как будто, обладая одинаковым коэффициентом расширения, как и платина.

Стекло является довольно стойким по отношению к воде и кислотам и представляет большие затруднения при удалении со стенок платиновой посуды, даже если стекло имеет тонкий слой—напр., когда застывает растекаясь по стенке капли сплава.

Подготовка сплавов и измерения температур были произведены К. Б. Поплавским.

## VI. Расстекловывание или кристаллизация стекла.

При медленном охлаждении расплавленного стекла из него выделяются кристаллы. Это явление в технике носит название *зарухания* стекла.

Зарухание стекла было предметом исследования многих ученых. Верцелиус определял его как процесс физического изменения в состоянии стекла, подобно тому, как ангидрид мышьяковистой кислоты из стекловидной массы переходит

дит со временем в непрозрачную белую. Пелуз (Pelouse) держится такого же мнения на основании своих анализов, которые показали, что большой разницы между выделившимися из стекла кристаллами и остальной массой нет.

Дюма (1830 г.) допускал образование в стекле *определенных силикатов*, температура плавления которых выше, чем у окружающей аморфной массы стекла. По составу эти силикаты отличаются от остальной массы. На основании своих анализов Дюма нашел, что кристаллы зарухшего стекла содержат менее щелочей, чем незарухшая часть. Поэтому выделение кристаллов Дюма пытался объяснить улетучиванием при плавке стекла щелочей—видя в этом условии, благоприятствующее переустройству стеклянного сплава.

Дальнейшие исследования расстекловывания были основаны на изучении плавкости силикатных систем, применяя правило фаз. Но исследования в этом направлении значительно затруднены тем, что в стекле мы имеем дело с много-компонентной системой; а в большинстве изученных систем число компонентов редко превышает три.

Кроме того, самым главным препятствием являются основные свойства стекла.—1) резко выраженная способность к переохлаждению, 2) слабо выраженная способность самопроизвольной кристаллизации и 3) очень малая величина скорости кристаллизации. Поэтому кристаллизация стекла происходит обычно только *при очень медленном остывании*, что и имеет место, когда стгнут большие массы стекла.

Если стекло при выработке или при повторном нагревании выделяет кристаллы, мы имеем дело с плохим стеклом. В то короткое время, когда идет выработка стекла и его закалка, охлаждение, не должно появляться видимых центров кристаллизации. Этому требованию в особенности должно удовлетворять *оптическое* стекло, которое подвергается очень медленному охлаждению иногда в течение недели. Другие сорта стекол за это время зарухают, что и происходит, когда гасят печь и выпускают стекло из ванны, или из горшков. При таком медленном охлаждении вместе с переохлаждением увеличивается скорость кристаллизации, что выражено кривой (рис. 6)—Температура максимальной способности кристаллизации лежит у стекол ниже, чем область температур с наибольшей скоростью кристаллизации,—что изображено на черт. 7.

Переходя постепенно от высоких  $t^{\circ}$  к низким, мы попадаем сначала в область с малым количеством образовавшихся самопроизвольно центров кристаллизации, из которых и начинают расти кристаллы, пока скорость кристаллизации имеет достаточную величину. При низких  $t^{\circ}$  образуются новые центры кристаллизации, но скорость кристаллизации так мала, что кристаллы не растут—их не видно. Поэтому при расстекловывании наблюдается такая картина: из отдельных немногих мест в стекле лучеобразно растут кристаллы; эти агрегаты в виде шаров называются сферолитами, они иногда достигают большой величины—до 6 см. Поэтому верхние слои выпущечного стекла застывают в прозрачное стекло, а чем глубже, тем больше сферолитов, и самые низкие слои застывают в сплошную массу.

При переходе стекла в кристаллическое состояние увеличивается удельный вес. Напр., по определениям:

Kersten'a	уд. в. стекла—2.66,	уд. в кристаллов—2.77
Terreil'я	„ „ „ 2.724	„ „ „ 2.824.

Геологи полагали, что при расплавлении силикатов происходит уменьшение объема. Это видимо не соответствует действительности <sup>1)</sup>. Кристаллы имеют большую твердость, чем стекло и они устойчивее по отношению к химическим реагентам, чем стекло. Кристаллы размягчаются при  $t^{\circ}$  значительно

<sup>1)</sup> Tammann. Kristallisieren u Schmelzen. s. 48.

более высокой, чем стекло. Силикатные системы чаще всего дают смешанные кристаллы; которые по составу мало отличаются от некристаллической части. Это подтверждается следующими анализами:

	I		II		III		IV	
	крист.	стекло	крист.	стекло	крист.	стекло	крист.	стекло
SiO <sub>2</sub> . . . . .	55.85	56.84	58.65	59.33	63.79	64.39	62.3	62.5
CaO . . . . .	24.14	21.15	15.18	14.13	13.38	12.81	22.7	21.3
MgO . . . . .	7.63	6.37	0.31	0.35	0.61	0.73	8.4 (?)	5.6
Na <sub>2</sub> O . . . . .	8.47	8.69	9.97	9.70	9.76	9.78	} 0.9 (?)	5.5
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.68	0.40	1.03	1.36	1.52	1.45		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.22	3.64	7.22	7.69	7.73	7.42	2.5	2.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1.06	2.59	2.63	1.89	1.39	1.39	3.2	3.0

I — Terrell—Dinglers Polytechn. Journ 148. 58.

II — Schwarz. — " " 205. 422.

III — Groger. — " " 142. 297.

IV — Peligot.—Bulletin de la Societé d'Encouragement. 1874. p. 342.

Из приведенных анализов видно, что выделяется не простое соединение, а в продукт расстекловывания входят все компоненты стекла. Эти продукты расстекловывания технических стекол представляют из себя смешанные кристаллы, по составу почти не отличающиеся от стекла. Принимая во внимание свойство смешанных кристаллов—как твердого раствора—однообразное смешение составных частей, можно предположить, что лучшими стеклами являются те, которые при расстекловывании дают кристаллы, не отличающиеся по составу от остальной массы.

Очень интересными являются кристаллические выпеления при расстекловывании стекла из ванны на Знаменском заводе. В стекле образуются призматические шестигранные пластинки с правильными и резкими очертаниями контуров (черт. 14.). На других заводах в Европейской России мне приходилось наблюдать только *сферолиты*, образованные из иглообразных кристаллов. По своему составу стекло Знаменского завода относится к разряду обычных стекол, выражаемых формулой Na<sub>2</sub>O. CaO. 6SiO<sub>2</sub>.

20 марта 1921 г. я применил способ принудительной кристаллизации стекла в заводском масштабе, поставив кристаллизоваться стекло из ванны. Через 24 часа было уже замечено появление кристаллов. Через 48 часов опыт был кончен. Стекло остудили в закалочной печи. В стекле образовались слои таких же шестигранных призм, как при остывании выпущенного стекла, только менее резко выраженных и мелких. Волнообразное распространение этих кристаллов зависит как будто оттого, что стекло, которое брали из ванны, будучи вязким, в виде волн распределялось в лодочке. Стекло Знаменского завода отличается от других тем, что для варки беретя не мел, а мрамор. Возможно, что и песок имеет значительное влияние, т. е. имеет примеси. Так как химический анализ сырых материалов на Знаменском заводе не производится, то далее приводится приблизительный расчет состава стекла из ванной печи упомянутого завода.

Состав: песка	25 пуд.	100	— SiO <sub>2</sub>
Мрамора	7 »	28	— CaCO <sub>3</sub>
Сульфата	9½ »	38	— Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Опшлок	1½ »	166	

$$\text{SiO}_2 = 100 = 100 = 75.6\% \quad \text{весовых}$$

$$\text{CaO} = 28 \cdot \frac{56}{100} = 15.7 = 11.8\% \quad \text{»}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 38 \cdot \frac{43.7}{100} = \frac{16.6}{132.3} = \frac{12.6\%}{100.0\%} \quad \text{»}$$

$$\text{SiO}_2 = 75.6/60 = 1.26 \cdot 4.75 = 6$$

$$\text{CaO} = 11.8/56 = 0.212 \cdot 4.75 = 1$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 12.6/62 = 0.203 \cdot 4.75 = 0.965, \text{ итак}$$

$$0.965 \text{ Na}_2\text{O}, \text{ CaO}, 6\text{SiO}_2.$$

Для исследования условий образования кристаллов необходимо:

I произвести химический анализ стекла и кристаллов. Чтобы отделить кристаллы от стекла можно действовать HF, которая будет быстрее растворять стекло — кристаллы останутся:

II определить удельный вес стекла и кристаллов.

III обратить внимание на сросшиеся ветви кристаллов, которые имеют определенное направление.

Ле-Шателье <sup>1)</sup> указывает любопытный случай расстекловывания хрусталя, который произошел во время германского нашествия в Вассарат. В это время в печах была оставлена при 1350° патронная смесь, для приготовления хрусталя, называемая «quinquet», предназначенная для осветления.

Во время 20-ти дневной оккупации немцами <sup>t°</sup> спустили до 800°. Но после ухода немцев заметили, что надо остановить печь для ремонта и остудили ее совершенно. Хрусталь оказался расстеклованным. Образовались кристаллы SiO<sub>2</sub> низкого уд. веса, — тридимит, в виде гексагональных табличек необычных размеров.

Это впервые наблюдаемое расстекловывание хрусталя. Раньше расстекловывание наблюдали только у известных стекол, предполагая что выделяется волластонит.

Попытки воспроизвести этот опыт были безуспешны; он требует особых условий медленного охлаждения при низкой <sup>t°</sup>.

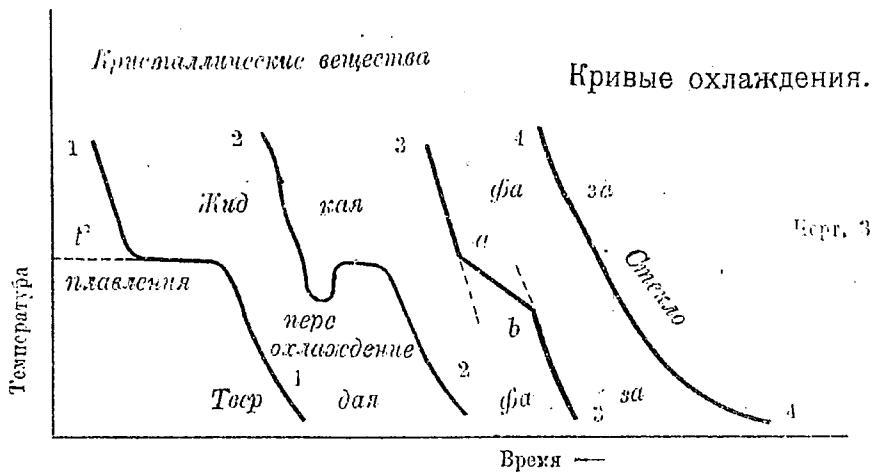
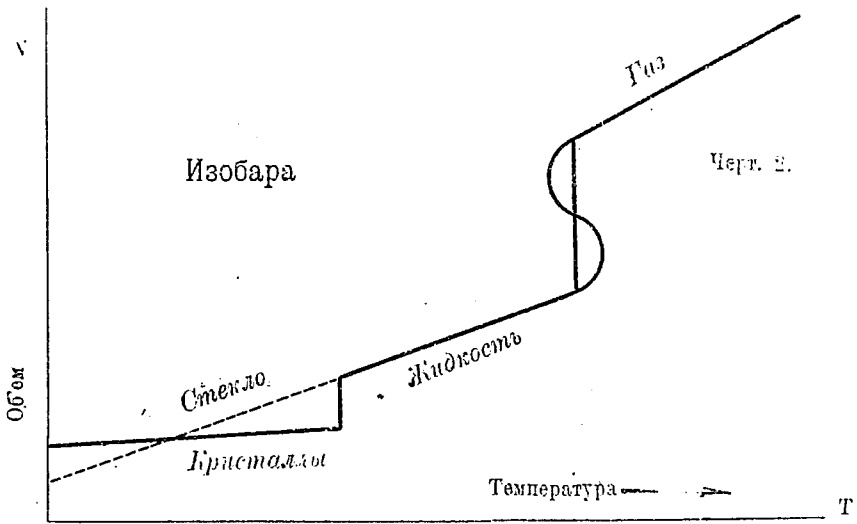
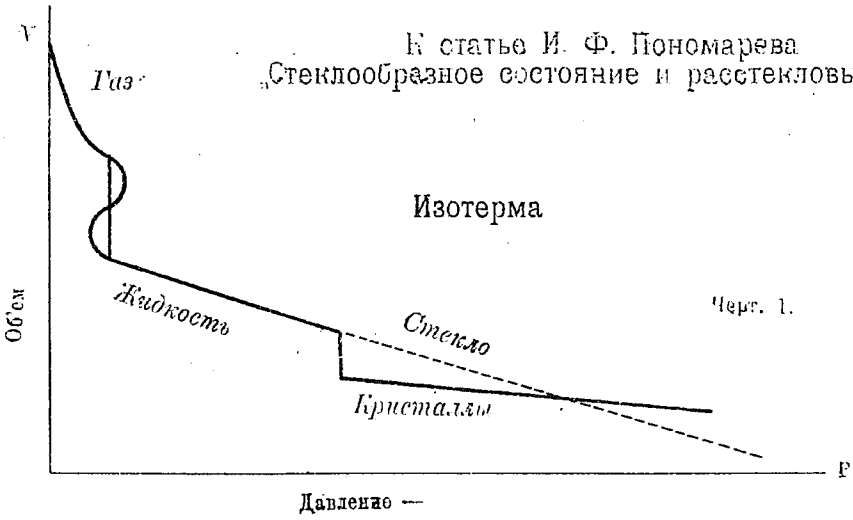
Следует заметить, что тридимит образовался в Na — хрустале. В K — хрустале он не образовался. С Li кристаллизация идет еще легче. Здесь видна зависимость кристаллизационной способности от атомного веса. Li = 7.03, Na = 23.05, K = 39.15.

Этот опыт указывает еще на то, что выше 800° устойчив тридимит, ниже 800° — кварц, а кристобалит имеет только временную устойчивость.

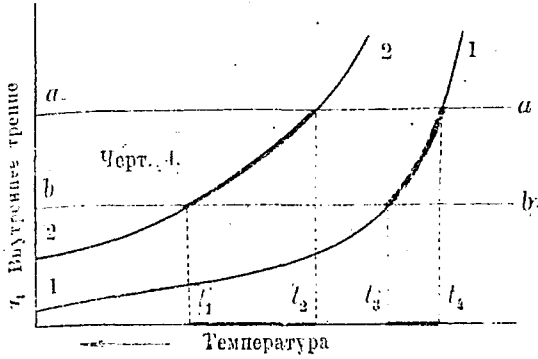
## VII. Теория стекла.

Основываясь на изложенных физико-химических определениях я считаю, что стеклом следует назвать такое вещество, не зависимо от химического состава, которое, кристаллизуясь из расплавленной массы, даст кристаллы такого же химического состава как и масса. Если при выделении кристаллов, как напр. в металлах, многих солях происходит разделение вещества на кристаллы одного состава и массу другого состава, то мы имеем дело не со

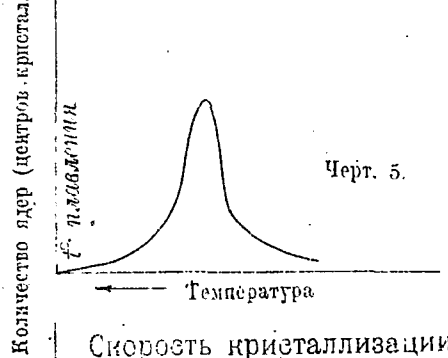
<sup>1)</sup> Academie des Sciences. Séance du 5 juin 1916



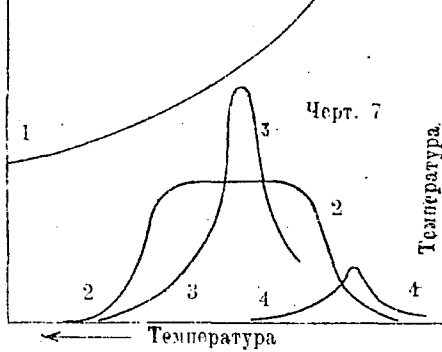
Кривые вязкости стекла



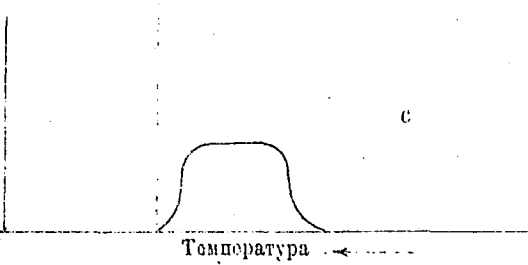
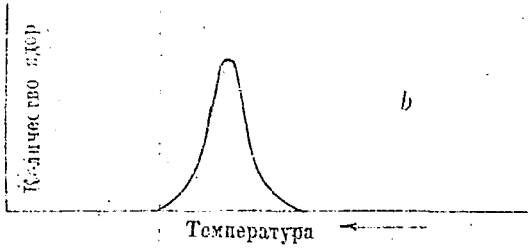
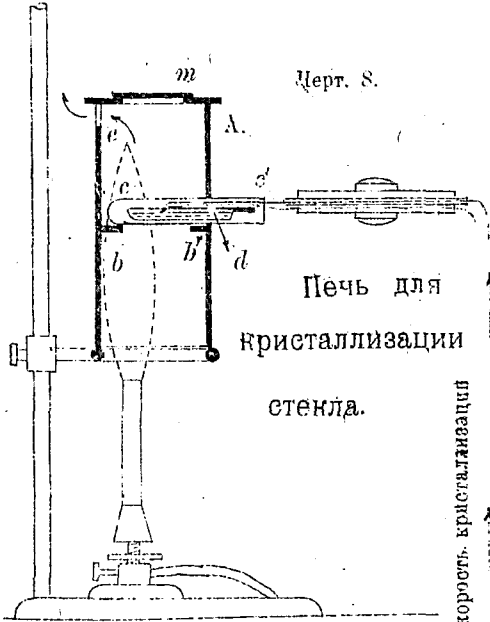
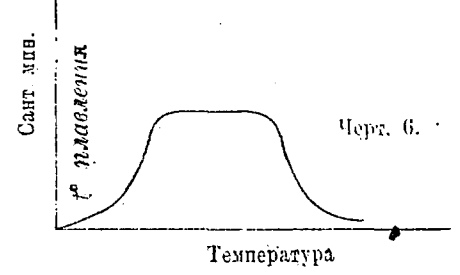
Самопроизвольная способность кристаллизации

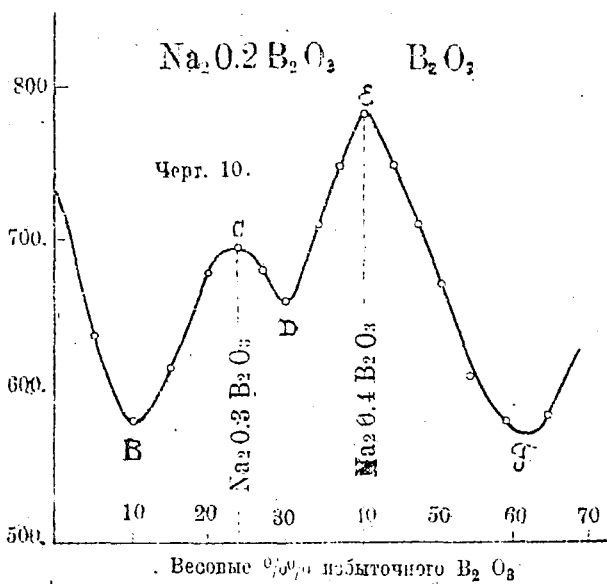


1 — вязкость  
 2 — скорость кристаллизации.  
 3 и 4 — число центров кристаллизации.

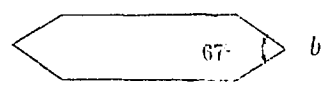
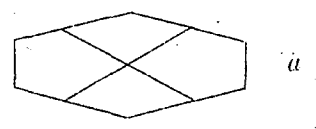
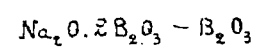


Скорость кристаллизации

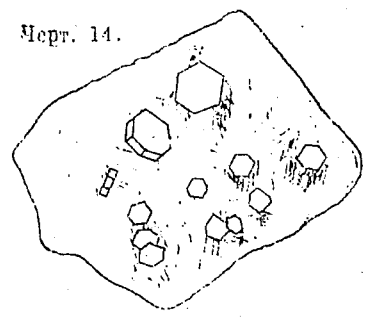
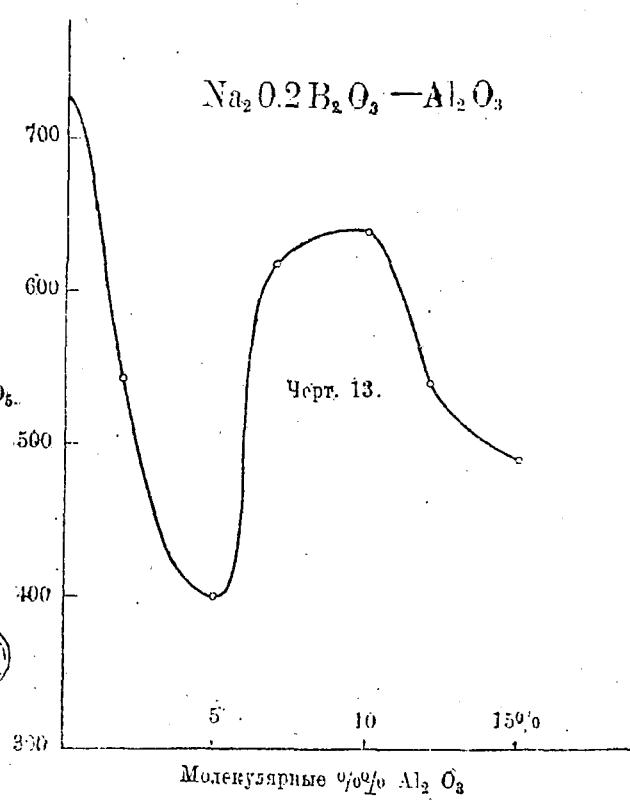
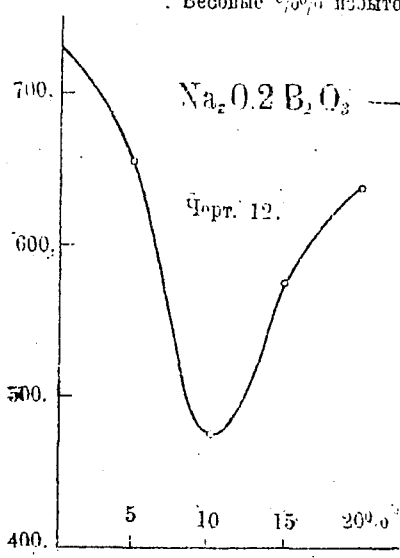
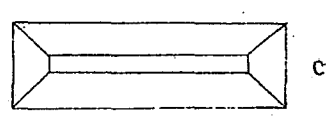




КРИСТАЛЛЫ СИСТЕМ



Черт. 11



стеклом, хотя бы внешние признаки его были похожи на стекло. Такие вещества правильнее называть *стекло-подобными*.

К такому теоретическому определению я подошел, основываясь главным образом на следующих свойствах:

1. Состав выделяющихся кристаллов при стекле одинаков с остальной расплавленной массой.

2. Температура плавления выделяющихся кристаллов с изменением состава массы изменяется; если бы составы кристаллов и стекла были разные и кристаллы, как в металлических сплавах, выделялись бы одного и того же состава из разных смесей, принадлежащих к одной ветви кривой плавкости, то температура плавления кристаллов этих смесей должна была быть *одинакова*.

Считая это теоретическое определение первым приближением к точной, научной характеристике стекла, до сих пор отсутствовавшего, надеюсь, что дальнейшие работы внесут еще большую определенность в эту весьма интересную и важную для техники область.

---



## Цианирование теллуридов золота.

(Из Металлургической Лаборатории I Томского Технологического Института).

Среди золотосодержащих руд, после колчеданистых, весьма важное значение в металлургии золота имеют теллуристые руды, в которых золото связано химически с теллуром в виде, так наз., теллуридов, каковы калаверит, силванит, креннерит и другие. Если принять установленным факт, что почти во всех известных нам золотосодержащих минералах и горных породах золото заключается в свободном, металлическом виде, то теллуриды золота являются пока единственными распространенными химическими соединениями золота в природе.

При большом химическом сходстве между селеном и теллуром не исключена возможность существования, подобно теллуридам, и селенидов золота, но последние до сих пор не выделены в свободном и чистом виде, кроме того, селенистые месторождения весьма редки. Хотя селен находится в заметных количествах в теллуристых рудах Goldfield'a и в некоторых серебро—и золотосодержащих рудах на Суматре, но весьма вероятно, что в этих рудах селен ассоциирован с теллуридами золота или другими компонентами<sup>1)</sup>.

Теллуриды золота мы находим в россыпных и жильных месторождениях, где они связаны, как с основными, так и с кислыми породами и особенно часто с сульфидами, образуя месторождения сульфотеллуридов золота. В обзоре золотосодержащих теллуристых руд Кемп<sup>2)</sup> дает богатый библиографический указатель месторождений последних и говорит, что теллур гораздо более распространен в природе и является более частым спутником золота, чем это обычно полагают. Теллуриды золота и серебра так часто ассоциированы с висмутом и его сульфотеллуридом, тетрадимитом  $\text{Bi}_2(\text{STe})_3$ , что последний служит указателем присутствия в данном месторождении теллуридов благородных металлов. О весьма частой ассоциации трех элементов: золота, висмута и теллура в рудах свидетельствуют также R. Pearse<sup>3)</sup> и Sharwood<sup>4)</sup>. Последний специально изучал месторождения золотосодержащих теллуристых руд и дополняет список Кемп'a рядом новых месторождений. Среди последних заслуживают внимания «несколько месторождений» на Урале, точное местонахождение которых Sharwood, к сожалению, не указывает. В статье «О некоторых естественных спутниках золота» Lincoln<sup>5)</sup> говорит, что золото в жилах ассоциировано более, чем со 173 минералами; если из этого числа исключить неметаллические минералы и два обычных сульфида, пирит и галенит, то оказывается, что все остальные минералы—спутники золота содержат следующие элементы: мышьяк, висмут, теллур и селен, элементы весьма близкие друг к другу в периодической системе, но весьма удаленные от золота.

Месторождения золотосодержащих теллуристых руд известны во многих штатах Сев. Америки и в Австралии.

Особенно большое промышленное значение имеют месторождения в Sipple-Creek в штате Колорадо в С. Ш. Сев. Америки, Kalgoorlie и Coolgardie в Западной Австралии. Насколько значительны последние мест-ция видно из того, что золотой промысел Австралии, дающий 12% мирового золота, основан, главным образом, на обработке теллуристых руд, из которых добывается половина всего австралийского золота<sup>6)</sup>.

Недостаток более подробных сведений о степени распространенности теллура в золотосодержащих рудах объясняется, во первых, весьма малым содержанием теллура в подобных рудах и, во вторых, отсутствием достаточно чувствительных и надежных методов для обнаружения этого элемента. А меж-

ду тем, благодаря тому, что теллуриды золота и происходящее при их разрушении губчатое, бурое золото крайне трудно поддается извлечению помощью обычных металлургических процессов, упорный характер некоторых руд может быть обусловлен присутствием в них теллура и при выборе способа обработки таких рефракторных руд исследование вопроса о наличии в них теллура могло бы оказаться весьма важным.

Возьмем для примера богатую теллуристую руду, содержащую одну унцию золота в тонне или 13,17 золотн. в 100 пудах. При предположении, что все золото связано с теллуrom в виде, хотя бы калаверита,  $\text{Au Te}_2$ , количества золота и теллура в подобной богатой руде выразятся для золота лишь 0,00343%, для теллура—0,0044%, хотя в действительности количество теллура в теллуристых рудах обыкновенно значительно больше того, что требуется для связывания всего золота в виде того или иного теллурида, так как часть теллура находится в соединении с другими элементами, напр., с серебром, висмутом, свинцом, железом, но все же содержание теллура в рудах измеряется обыкновенно сотыми или десятими долями процента. Так, напр., в типичных теллуристых рудах Kalgoorlie содержится 0,03 до 0,1% Te, в рудах Sterple-Creek <sup>7)</sup>—0,02—0,2%, в рудах Юж. Дакоты <sup>8)</sup>—0,012—0,024% Te при 0,3—0,5 унции золота в тонне.

Если по отношению к золоту методы пробирного анализа позволяют определять содержание его в рудах с точностью до 0,00003% (11 доль в 100 п.), то сотые доли процента теллура при обычном анализе руд совершенно ускользают от количественного определения. Не лучше обстоит дело и с качественным анализом. Благодаря чрезвычайной чувствительности реакции на золото, присутствие последнего можно еще ясно установить при содержании 1 в. ч. Au в 5 до 100 миллионов в. ч. раствора <sup>9)</sup>. Для теллура же у нас не имеется особенно чувствительных реакций, благодаря чему сотые и десятые доли процента теллура могут и не дать ясных указаний на присутствие этого элемента в рудах.

Для испытания минералов на теллур пользуются пробой с серной кислотой. При нагревании тонко измельченного теллурида с концентрированной серной кислотой до появления белых паров теллур растворяется с образованием карминово-красного соединения,  $\text{TeSO}_3$ , что и служит реакцией на теллур. Но надежность этой единственно чувствительной реакции ограничена рядом условий <sup>10)</sup>. Реакция пригодна лишь для чистых, неокисленных теллуридов, не применима для проб, содержащих окисленные соединения теллура, много посторонних сульфидов, особенно, пирита или соединений марганца. Последние при аналогичной обработке дают ту же реакцию, благодаря образованию марганцевой кислоты. Соединение  $\text{TeSO}_3$  образуется лишь в ограниченном пределе температур. Все эти обстоятельства сильно ослабляют надежность метода. Лучшие результаты дает следующее видоизменение способа. Навеску в 50—100 гр. руды с присадкой серебра подвергают тигельной плавке на золоте с флегом, обычными флюсами и восстановителем. При этом, благодаря большой растворимости теллура в свинце и серебре, почти весь теллур собирается в веркблее и при купелировании последнего обнаруживает свое присутствие в особых резко выраженных явлениях. Теллур <sup>10-a)</sup> уменьшает поверхностное натяжение свинца, отчего последний под конец купелирования не бликует, а расплывается по капели и разбивается на мельчайшие корольки с матовой поверхностью; большие из этих корольков имеют вид замерзших проб и окружены фиолетовым кольцом. Holloway <sup>11)</sup> предложил следующий метод. Веркблей от тигельной плавки растворяют в азотной кислоте, разбавляют раствор водой и, осадив теллур на свинцовой фольге, испытывают полученный осадок на теллур по реакции с серной кислотой. По сравнению с точностью и чувствительностью качественной и количественной пробы на золото, аналитиче-

ские методы по отношению к теллуру и другим аналогичным редким элементам, встречающимся в золотосодержащих рудах в виде, так наз., следов крайне не совершенны. Благодаря этому обстоятельству указанные элементы часто вовсе не определяются или ускользают от определения, а между тем этих «следов» элементов бывает вполне достаточно для связывания всего золота в данной руде, количество которого при дисперсности золота выражается обычно отношением 1 в. ч. золота в 100 или 500 тысячах в. ч. породы. Следами редких элементов очень часто могут быть обусловлены, как рефракторный характер руд, так и богатство хвостов от переработки последних.

При металлургической обработке руд заключающиеся в них в виде следов редкие элементы постепенно концентрируются и обнаруживают себя в заметных количествах в конечных продуктах.

Р. Pease<sup>12)</sup> сообщает следующие факты. Сульфидные руды Leadville'a отличались большой чистотой, представляя почти чистый пирит; в них не было и следов висмута и теллура; однако эти элементы были обнаружены при металлургической обработке указанных руд. Почти чистый золотосодержащий кварц из одного калифорнийского месторождения плохо отдавал золото при амальгамации. Лишь при обогащении руды в концентратах были найдены висмут и теллур, обуславливавшие по мнению Pease'a упорный характер этой руды.

В. O'Brien<sup>13)</sup>, занимавшийся исследованием руд Южной Дакоты, приводит следующие интересные данные о составе, как самих руд., так и цинковых осадков из экстракторов от цианирования этих руд.

	% Te	% Se
Руды Golden Reward . . . . .	0,006	следы
в цинковых осадках от этих руд . . . . .	0,407	0,107
Руда Dakota . . . . .		с л е д ы
в цинковых осадках от руды . . . . .	0,239	0,061

Содержание селена в наших Уральских медистых пиритах так мало, что вряд ли в нескольких килограммах пирита можно найти более, чем следы селена. При плавке этих пиритов селен в значительной части концентрируется в меди и при электролитическом рафинировании последней переходит в анодный шлак. В настоящее время анодный шлак от электролитического рафинирования меди на многих заводах является исходным материалом для получения селена и теллура. Другим интересным примером распространенности редких элементов в рудах может служить присутствие галлия, индия и германия в виде следов в цинковых рудах района Jorlin в Штате Миссури. Богатые цинковые обманки этого района отличаются большой чистотой. Лишь при спектроскопическом исследовании 64 образцов обманки из различных месторождений района Urbain<sup>14)</sup> обнаружил в 59 образцах присутствие Ga, в 41 образце—In и в 38 образцах—Ge. При рафинировании металлического цинка, выплавленного из этих руд, в свинцовых остатках от вторичной пергонки был найден сплав галлия с индием.

Наиболее важными из естественных теллуридов золота являются следующие:

калаверит,  $AuTe_2$   
 сальванит,  $AuAgTe_4$   
 креннерит,  $AuTe_2$ , часть Au замещена Ag  
 петцит,  $(AgAu)_2Te$

Нагиагит-сульфотеллурид свинца, золота и серебра переменного состава.

В нижеследующей таблице приведены анализы золотосодержащих теллуридов<sup>15)</sup>.

Анализы золотосодержащих теллуридов.

%	A	B	C	D	E	F
Au	38,95	34,77	29,35	25,16	23,69	28
Ag	3,21	5,87	11,74	41,87	41,06	16
Cu	—	—	0,34	—	—	—
Fe	—	—	0,59	—	—	—
Te	57,27	58,60	58,91	33,21	32,0	56
Mo	—	—	—	0,08	—	—
Sb	—	0,65	—	—	—	—
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	—	—	—	—	—
Нераствор.	0,33	—	—	—	—	—
Сумма	99,88	99,89	100,93	100,32	96,75	100

A — Калаверит из Crepple Creek, Colorado

B — Креннерит » Nagyag, Венгрия

C — Сильванит » Boulder County, Colorado

D — Петцит » Calaveras County, California

E — Петцит » Ontario, Канада, по Smth'y<sup>16)</sup>

F — Сильванит » Crepple Creek по T. Rickard'y<sup>17)</sup>

Характерной особенностью естественных теллуридов золота являются сложность и непостоянство их состава, сильно варьирующего даже в чистых образцах одного и того же минерала. Так, напр., калаверит, наиболее близко отвечающий формуле AuTe<sub>2</sub>, содержит от 40,6 до 42,70% золота и от 0,4 до 3% серебра; теоретическому составу AuTe<sub>2</sub> отвечает 43,68% золота. В сильваните и петците мы встречаем сильно варьирующее отношение Au:Au и т. п.

Руды, содержащие теллуриды золота, принадлежат к категории упорных, так как наиболее употребительные способы извлечения золота к ним непосредственно не применимы, либо дают весьма малое извлечение. Так, благодаря чрезвычайной хрупкости теллуридов золота отделение их от породы путем обогащения руды связано часто с большими потерями в шлак, с которыми уплывает часть теллуридов. Непосредственная амальгамация также не пригодна, так как теллуриды золота не смачиваются ртутью, вызывают пензование последней и уходят в хвосты от амальгамации. Все способы обыкновенного планирования этих руд дают по общему мнению весьма малое извлечение золота, так как последнее химически связано с теллуром, не растворяющимся в цианистом калии<sup>18)</sup>. В виду указанных обстоятельств для извлечения золота из теллуристых руд пользовались на практике разнообразными процессами, из которых наиболее экономичными и нашедшими широкое распространение в центрах обработки теллуристых руд оказались до настоящего времени лишь два процесса: сухой и мокрый. Сухой процесс, называемый также процессом Maggner'a<sup>19)</sup>, состоит в предварительном обжиге измельченной руды намертво и дальнейшем извлечении золота из обожженной руды помощью амальгамации или планирования, или обоих процессов последовательно. Обжиг теллуристых руд, как и в случае сульфидных, имеет целью разрушить теллуриды золота.

удалить теллур в виде летучего теллуристого ангидрида, освободить золото от его связи с теллуrom и сделать его доступным действию ртути и цианистого калия. Сухой процесс нашел применение, главным образом, в Америке в районе Стерпле—Сгек, где, благодаря дешевизне топлива и введению больших механических обжигательных печей, стоимость обжига доведена до незначительной величины при высоком проценте извлечения золота<sup>20</sup>). Тот же процесс мы встречаем на некоторых заводах в Австралии.

Мокрый процесс состоит в непосредственной обработке измельченной руды смесью растворов цианистого калия и бромистого циана, как реактива окисляющего и ускоряющего растворение золота. Существует несколько вариантов мокрого процесса. Так, напр., в схему операций вводят амальгамацию, концентрацию и классификацию. Наиболее распространенным в Западной Австралии вариантом является процесс Diehl'я<sup>21 и 22</sup>). Типичный процесс Diehl'я включает следующие операции. Руда подвергается мокрому измельчению и амальгамации. Пульпу классифицируют и концентрируют. Концентраты, как наиболее богатый и упорный материал, обжигают намертво, измельчают вторично и цианируют. Освобожденную от концентратов руду превращают либо нацело в ил и агитируют последний со смесью цианистого калия и бромистого циана, либо пульпу после концентрации подвергают классификации на песок и ил и бромочианируют каждый из продуктов порознь: песок поступает в перколяцию, ил агитируют и фильтруют помощью фильтр-прессов или вакуум-фильтров.

Как сухому, так и мокрому процессу присущи свои преимущества и недостатки и выбор того или другого процесса определяется, как рядом технических условий, так и, главным образом, экономическими соображениями.

При сухом способе наиболее дорогой операцией является обжиг руды, который должен быть произведен намертво. Поэтому способ выгоден лишь при дешевом топливе и для предприятий крупного масштаба, при котором возможно сооружение механических обжигательных печей с большой производительностью.

Весьма важную роль играет и самый состав руд. Руды, богатые карбонатами, приобретают после обжига свойство схватывать, подобно цементу, что является большим затруднением при дальнейшей обработке. Такие руды, особенно характерные для месторождения в Kalgoolie, имеют следующий состав:

по Knutsen'y <sup>22</sup> )	
Si O <sub>2</sub>	50 — 76%
Fe CO <sub>3</sub>	10 — 30%
Ca CO <sub>3</sub>	9 — 38%
Au	1 — 3 oz. в тонне.

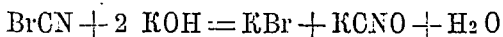
по James'y <sup>19</sup> )		} в виде карбонатов
Si O <sub>2</sub>	50%	
Ca CO <sub>3</sub>	6 — 17%	
Fe	10	
Mg	1 — 5%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 — 20%	
S	3 — 7%	

Обоженная руда для предотвращения схватывания подвергается мокрому измельчению и амальгамации в чашах и лишь хвосты от амальгамации цианируются. Повторное измельчение и предварительная амальгамация, вообще, необходимы, так как теллуриды золота весьма легкоплавки, благодаря чему при обжиге легко ливнируют и дают крупные агрегаты золота в виде комьев или коволокков, в каковой форме золото трудно амальгамируется и весьма медленно растворяется в цианистом калии. Так, по Rose<sup>23</sup>) тем-ра плавления теллуридов золота, содержащих до 60% Au, лежит ниже 688°, напр., калаверит с 43,59% Au плавится при 452°. Имеются также указания, что образующийся при обжиге теллуристых руд Te O<sub>2</sub> дает с окислами железа соответствующие соли [Fe Te O<sub>4</sub> или Fe<sub>2</sub> (Te O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], остающиеся частью в руде в виде пленок на золоте, что является серьезным препятствием для извлечения золота по способу перколяции<sup>24</sup>).

При введении мокрого процесса в Западной Австралии для руд, богатых карбонатами, Diehl имел целью удешевить процесс, обойти обжиг и все связанные с ним неудобства и затруднения. Для руд же Sterple-Creek'a, в которых преобладают  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а кальцит и другие карбонаты почти отсутствуют, сухой способ оказался более выгодным.

Мокрый процесс имеет также свои преимущества. Во-первых, растворение золота ускоряется и не требуется участия кислорода, почему аэрация в какой-бы то ни было форме излишня, во 2-х, при процессе не образуется свободной щелочи, которая легко реагирует с сульфидами, находящимися в рудах, и дает соединения, способные разрушить цианистый калий, в 3-х, не требуется предварительный обжиг руд, что значительно удешевляет процесс и в некоторых случаях, напр., при рудах, богатых карбонатами, имеет, как указано выше, особое преимущество.

Но бромцианированию свойственны и отрицательные стороны. Во 1-х, бромистый циан дорог и поэтому он может найти применение, как и всякий вспомогательный реактив, лишь в том случае, если дополнительные расходы на реактив компенсируются понижением траты цианистого калия, сокращением продолжительности обработки руды или повышением процентного извлечения золота. Далее, бромистый циан крайне чувствителен ко многим веществам, находящимся в руде или в растворах. Так, бромистый циан разлагается щелочами, при чем образуется циановокислый калий, не являющийся растворителем золота.



Поэтому при бромцианировании допускается лишь весьма незначительное содержание свободной щелочи в растворе, примерно 0,01% и даже меньше. Процесс проводят в две стадии. Сначала руду агитируют с раствором цианистого калия в присутствии требуемого количества свободной щелочи до перевода в раствор той части золота, которая растворима в цианистом калии; затем свободную щелочь нейтрализуют серной кислотой, прибавляют требуемое количество бромистого циана и продолжают агитацию до получения максимального при данных условиях извлечения, или ил агитируют сначала с раствором цианистого калия, затем продолжают агитацию с бромистым цианом, а щелочь прибавляют под конец агитации не задолго до фильтрации пульпы<sup>25</sup>). Далее, бромистый циан быстро реагирует с пиритом и металлическим железом, что ведет к бесполезной трате дорогого реактива. Пирит и, в особенности, металлическое железо редко отсутствуют в рудах, подвергшихся измельчению.

При сухом способе получают один продукт, обожженную руду, которая цианируется обычным способом; при мокром способе получают два или три продукта (концентраты, песок, ил), что связано с необходимостью применять два или три отдельных процесса.

Все эти обстоятельства усложняют бромцианирование и проведение этого процесса требует много внимания и опыта, что, понятно, удорожает самый процесс. Поэтому в настоящее время на большинстве заводов, перерабатывающих теллуристые руды, пришли к выводу, что сухой способ в конечном итоге дешевле мокрого.

Там, где большая часть золота связана с теллуром, применяют сухое измельчение и полный обжиг. Там, где уже установлен мокрый способ, все же до бромцианирования руду подвергают тщательной концентрации; отделенные концентраты обжигают и подвергают обыкновенному цианированию, хвосты же перемалывают в ил и цианируют с прибавлением бромистого циана.

В предыдущем было указано, что главной причиной изыскания новых способов извлечения золота из теллуристых руд был упорный характер теллуридов золота по отношению к цианистому калию. Об этом мы встречаем

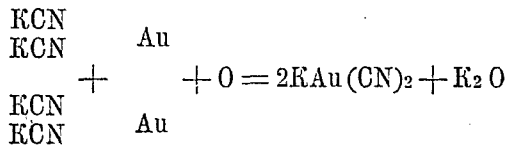
в литературе самые противоречивые данные. По утверждению большинства металлургов теллуриды золота вовсе не растворяются в цианистом калии или эта растворимость весьма мала.<sup>26)</sup> F. Smith<sup>27)</sup> утверждает, что цианистый калий растворяет, как золото, так теллур в теллуридах золота. В одной из последних своих статей о цианировании на заводах Nipissing в Канаде G. Clevenger<sup>28)</sup> говорит, что данные опытов и заводской практики показывают, что установившееся мнение о нерастворимости теллуридов золота и серебра в цианистом калии не совсем верно.

Вопросом о растворимости чистых соединений золота, в частности, теллуридов в цианистом калии занимался только Christy<sup>29)</sup>. Так, по его наблюдениям свежесажденное сернистое золото,  $Au_2S_2$ , чрезвычайно легко растворяется в цианистом калии и в отсутствии кислорода по реакции:



так как золото обладает большим сродством к циану, а калий к сере.

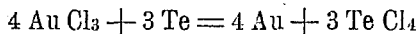
В то же время теллуриды золота, полученные сплавлением теллура с золотом, чрезвычайно трудно растворяются в цианистом калии даже в присутствии кислорода. Christy объясняет это явление тем, что сродство иона K из KCN к теллуру в теллуриде золота гораздо слабее, чем к иону серы в сернистом золоте. Кроме того, при своем стремлении окислиться в  $TeO_2$  теллур поглощает кислород, замедляя тем окисление калия, а, следовательно, растворение золота; для перевода же золота в присутствии цианистого калия в растворимый комплекс необходимо окислить калий в одной молекуле цианистого калия по схеме:



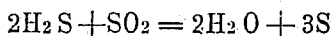
С другой стороны, некоторые явления в процессе образования теллуридов и свойства последних вызывают сомнения в том, являются ли теллуриды золота действительно прочными химическими соединениями теллура с золотом, или последнее не связано химически, а находится в смеси или в сплаве с теллуrom<sup>15)</sup>.

1) Так, в природных теллуридах золота мы не наблюдаем ни постоянства состава, ни соответствия последнего химическим формулам, как это мы имеем в аналогичных сульфидах большинства металлов, напр., меди, свинца, цинка и др. Колебания в составе природных теллуридов весьма велики и отклонения от состава нормальных соединений весьма значительны даже в наиболее чистых образцах минералов.

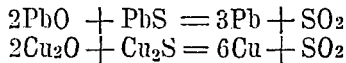
2) По исследованиям V. Lenher'a,<sup>30)</sup> как элементарный теллур, так и естественные и искусственные теллуриды золота количественно осаждают металлическое золото из раствора хлорного золота по реакции:



По мнению Lenher'a возникает вопрос, может ли настоящее химическое соединение осаждать один из своих компонентов из раствора того же соединения? Sharwood<sup>31)</sup> не усматривает в этой реакции доказательств того, что теллуриды золота не являются настоящими соединениями, так как, хотя случаи осаждения, выражаемые уравнением:  $AB + AC = 2A + BC$  и не особенно часты, но мы знаем не мало примеров подобных реакций. Напр., при смешивании влажных  $SO_2$  и  $H_2S$  выделяется сера:

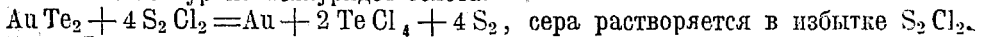


При металлургических процессах мы знаем много примеров восстановления металла при взаимодействии двух его соединений. Таковы, напр., все реакции между сульфидами и окислами меди и свинца, имеющие место при реакционной плавке:



Эти возражения Sharwood'a правильны, поскольку дело идет о реакциях, протекающих при высоких тем—рах; при обыкновенной тем—ре и в водных растворах реакции, аналогичные осаждению золота из раствора хлорного золота теллуридами, представляют все же исключение. Во всяком случае было бы правильное положение, что при этой реакции осадителем металлического золота из его раствора являются не теллуриды золота, а теллур и мы имеем в данном случае цементацию золотых растворов теллуром, подобно цементации медных и серебряных растворов металлическими железом и медью. При такой цементации и при избытке осадителя (Te) осажденное золото будет содержать свободный теллур в большем или меньшем количестве. Возможно, что в природе по отношению к золотосодержащим растворам теллур и теллуриды играют роль минерализаторов и этим, может быть, объясняется варьирующий состав естественных теллуридов, являющихся, своего рода, цементным золотом, осевшим в массе теллуридов или на их поверхности. И действительно, Lenher нередко наблюдал образцы самородного золота на ряду с теллуридами и золотую инкрустацию в виде пленки на поверхности кристаллов естественных теллуридов.

3. Теллуриды золота крайне не прочные соединения. Уже на холоду слабая азотная кислота нацело растворяет теллур в теллуридах, при чем в осадке остается чистое золото. Такой слабый растворитель, как  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  количественно извлекает теллур из теллуридов золота:



4. Lenher пытался приготовить теллурид золота  $\text{AuTe}_2$ , как наиболее близко отвечающий химическому соединению, сухим и мокрым путем. При нагревании смеси золота с избытком теллура в струе углекислого газа теллур постепенно отгонялся в количестве, зависевшем от тем—ры и продолжительности нагревания. В остатке получалась смесь металлического золота и сплава золота с теллуром, состав которого зависел от условий опыта. При действии теллуристого водорода на хлорное золото осаждается лишь металлическое золото. Равным образом, оказалось невозможным получить теллуриды золота одновременным осаждением обоих элементов из смеси растворов хлорного золота и четыреххлористого теллура посредством сернистого газа. Сначала осаждалось чистое золото, затем теллур. Все эти факты трудно совместимы с представлением о теллуридах золота, как о химических соединениях.

В виду изложенного представлялось заслуживающим интереса выяснение вопроса о влиянии теллура на растворимость золота в цианистом калии, тем более, что количественная сторона вопроса до сих пор никем еще не затрагивалась. Мы располагаем богатым материалом из заводской практики, где действию раствора цианистого калия подвергают теллуристые руды, т. е., сложные системы, при которых на растворимость золота влияют, как многие компоненты руд, так и условия работы. Возможно, что этими обстоятельствами объясняются те крайние противоречия, которые мы встречаем в заключениях металлургов о растворимости теллуридов золота в цианистом калии. Так как в моем распоряжении не было образцов естественных теллуридов золота в достаточном для опытов количестве, то пришлось обратиться к исследованию сплавов золота с теллуром.

Система Au:Te изучена Rose<sup>23)</sup> термически и микроскопически. Rose сплавлял чистые элементы в различных пропорциях в шамотовом тигле под слоем угля, снимал кривые замерзания сплавов и изучал их структуру под



микроскопом. На рис. 1 воспроизведена диаграмма состояния системы Au:Te в пределе концентрации от 0 до 100% каждого из компонентов. Из диаграммы видно, что золото образует с теллуром лишь одно химическое соединение  $AuTe_2$ , содержащее 43,59% Au с температурой плавления  $452^\circ$  и две эвтектики с 20 и 60% Au с температурой плавления  $397^\circ$  и  $432^\circ$ ; по составу первой эвтектики соответствует формула  $AuTe_6$ , второй —  $AuTe$ . В сплавах, содержащих до 43,53% Au, свободным структурным компонентом является теллур, в сплавах более богатых золотом — металлическое золото. Температура плавления чистого теллура определена Rose в  $440^\circ$ . Все сплавы, содержащие до 60% Au, плавятся в пределе температур  $397-452^\circ$ . Наличие эвтектики прослежена в сплавах с содержанием до 0,45% Te. Таким образом, помощью термического анализа Rose мог установить в системе Au:Te только одно определенное химическое соединение  $AuTe_2$ , которому по составу соответствуют минералы селванит или калавернит; в последнюю часть Au бывает часто замещена серебром. Существование в системе других соединений, кои отвечали бы минералам петциту  $Ag_2Te$ , культурдиту,  $Me_2Te_3$ , или кальгурдиту,  $Me_5Te_3$ ,  $Me_3Te_2$ , — термический анализ не мог подтвердить.

Состав природных теллуридов золота лежит в левой части диаграммы до соединения  $AuTe_2$  включительно. Мною была изучена растворимость в цианистом калии двух серий сплавов, содержащих от 0 до 1% и от 30 до 90% Te. В сплавах первой серии по диаграмме Rose теллур-содержащим компонентом является эвтектика  $AuTe_2: Au$ ; в сплавах второй серии с содержанием до 43,59% Au у нас нет свободного золота; свободным компонентом в них является теллур; в сплавах от 43,59% Au и выше свободным компонентом является золото.

Необходимость включить в программу исследования изучение растворимости сплавов с содержанием до 1% Te диктовалась тем обстоятельством, что обыкновенно даже минимальные примеси некоторых элементов резким образом влияют на физические и механические свойства чистых металлов. Здесь сказывается влияние следов на массы и это влияние примесей тем сильнее, чем больше их атомный объем. Многочисленные примеры этому мы имеем в меди, цинке, свинце, серебре, золоте, и др. металлах. Так, 0,05% Pb или 0,03% Bi вызывают в передравленной меди (лишенной кислорода) краснотомкость; 0,05% Bi делают медь хладноломкой; 0,0013% As или 0,0071% Sb понижают электропроводность меди на 1%<sup>32</sup>). В случае золота Bi, Te и Pb сильно уменьшают прочность и вязкость золота, повышая его твердость и хрупкость. Так, 0,01% и менее свинца делает стандартное золото хрупким и непригодным для чеканки. Особенно сильно влияние Bi и Te; 0,05% Bi и 0,05—0,1% Te вызывают заметную хрупкость золота<sup>33</sup>); при 0,5% Te золото с трудом прокатывается. Это сильное и одинаковое влияние Te и Bi отчасти понятно, если сравнить атомные объемы золота, теллура и висмута. Эти объемы относятся, как 10,2 : 20,48 : 21,32; последние два элемента, Te и Bi, обладая близкими атомными объемами, должны оказывать на золото аналогичное влияние.

В виду столь резкого влияния незначительного количества примесей посторонних элементов на золото казалось не исключенным такое же влияние этих примесей и на химические свойства золота, в частности, на его растворимость в цианистом калии.

### Экспериментальная часть.

#### 1. Растворимость сплавов золота с 0—1% теллура в цианистом калии.

Исходными материалами для приготовления этих сплавов служили химически чистое золото и теллур от Кальбаума. Золото было получено осаждением чистого раствора  $AuCl_3$  щавелевой кислотой и переплавкой осадка в графитовой пробирке в электрической криптольной печи. Чистота теллура была про-

верена анализом. Для этого, навески в 0,3—0,5 гр. теллура растворялись в азотной кислоте (уд. в. 1, 2), раствор выпаривался сначала до суха, а затем дважды с конц. соляной кислотой с прибавлением NaCl до полного удаления  $\text{HNO}_3$ . Остаток растворялся в HCl уд. в. 1,175 и горячий раствор осаждался сернистым газом.

При этих условиях выпадает селен, но такового не оказалось. Раствор разбавлялся после этого равным объемом горячей воды и при кипячении насыщался  $\text{SO}_2$  до полного пресветления раствора над хлопьевидным осадком теллура. Последний промывался в тигле Goosch'a водой до удаления HCl, затем спиртом и высушивался при  $105^\circ$  до постоянного веса. Препарат оказался 100%-ым.

Введение незначительных количеств, обыкновенно 100—200 mgr., порошкообразного теллура в перегретое расплавленное золото для получения сплавов с содержанием до 1% Te, благодаря низкой тем-ре плавления, легкой окисляемости и летучести теллура было бы сопряжено со значительным угаром последнего. Поэтому был приготовлен предварительно сплав золота с 40% Te и рассчитанные количества этого сплава в виде порошка вводились в расплавленное золото, которое перемешивалась после введения теллура угольной палочкой. Описанный прием дал весьма удовлетворительные результаты, как показал анализ приготовленных сплавов. Сплавы прокатывались без отжига в пластинки в 0,1 м.м. толщины. Уже 0,3% Te делали сплав твердым и на краях пластинки появлялись трещины; при 0,5% Te надо было прокатывать крайне осторожно, лишь весьма медленно уменьшая толщину пластинки, ибо последняя рвалась и показывала большую хрупкость. Содержание теллура в сплавах определялось путем опробования. Навеска стружки сплава в 150 mgr. вместе с 600 mgr. чистого серебра погружалась в 40 гр. пробирного свинца, расплавленного на шербере. Шерберование производилось при светло-красном калении и весьма медленно дабы, по возможности, окислить весь теллур. Верхней купелировался и королек серебряного золота подвергался разделению обочным путем. Параллельно с пробами для определения потерь золота две навески чистого золота были подвергнуты всем описанным выше операциям. Содержание Te определялось по потере в весе сплава и учету корректуры на золото. На 150 mgr. чистого золота средняя потеря составляла 0,045 mgr.

В приготовленных сплавах по анализу оказались следующие количества теллура : 0,11, 0,57 и 1,14%.

Из средней части пластинки каждого сплава вырубались кружки диаметром в 16,1 м.м. помощью стальной трубки с заостренным краем. Края кружков обтачивались на наждачной бумаге, в каждом кружке у края пробивалось иглою отверстие и кружки подвешивались на стеклянных крючках, припаянных к стеклянным палочкам. Системы помещались в эрленмейровские стаканы с раствором KCN. Для каждого сплава ставились две пробы. В виду того, что на растворение золота влияли, кроме величины поверхности кружков, количество и крепость раствора, относительное положение кружков в растворе и температура, то все эти условия при каждой серии опытов поддерживались, по возможности, идентичными. До погружения в растворы кружки были промываны в конц. HCl, промыты водой и спиртом, высушены при  $110^\circ$  и взвешены на золотых весах с точностью до 0,025 mgr.. По прошествии определенного времени кружки извлекались из растворов, промывались водой, спиртом и эфиром, высушивались при  $110^\circ$  и взвешивались.

Количество перешедшего в раствор золота определялось по потере в весе кружков, а при некоторых опытах непосредственным осаждением золота из растворов. Обычно эти результаты хорошо совпадали. От действия раствора цианистого калия кружки сплавов темнели и степень потемнения усиливалась с увеличением содержания в сплаве теллура. На поверхности кружков появлялись черные пятна. На кружках сплавов с 0,58 и 1,14% Te заметна

была тончайшая сетка из элементарного теллура, которая отставала от кружка и смывалась водой. Для этих сплавов растворимость золота определялась по количеству последнего в растворах.

Параллельно, для сравнения в каждую серию проб включались по две пробы чистого золота. Все опыты были произведены с одним и тем же комплектом кружков. Результаты опытов приведены в нижеследующих таблицах; в них NN сплавов показывают содержание теллура в соответствующих сплавах; так Au<sub>1</sub> и Au<sub>2</sub>—чистое золото; 0,37a первая, 0,37b вторая проба с 0,37% Те и т. д.

Таблица 1.

I Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,24% KCN Продолжительность опыта 14 ч.			II Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,11% KCN Продолжительность опыта 14 ч.	
№ сплава.	Вес кружка мгр.	Мгр. Au в растворе.	Вес кружка мгр.	Мгр. Au в растворе
Au <sub>1</sub>	177,6	15,05	151,4	12,95
Au <sub>2</sub>	160,3	16,85	135,1	12,50
0,11a	165,0	14,25	138,35	13,30
0,11b	172,0	14,35	143,9	13,50
0,37a	196,9	14,0	169,25	13,10
0,37b	252,9	12,9	219,8	12,85
0,57a	181,1	12,81	153,3	12,02
0,57b	175,64	13,67	148,65	12,97
1,14a	197,2	12,45	175,2	12,01
1,14b	172,4	15,20	143,7	12,80
III Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,11% KCN Продолжительность опыта 22 ч.			IV. Серия. Количество раствора 200 к. с. Крепость раствора 0,24% KCN Продолжительность опыта 20 ч.	
Au <sub>1</sub>	138,15	20,70	117,45	17,90
Au <sub>2</sub>	122,05	20,25	102,0	15,95
0,11a	—	—	125,05	15,95
0,11b	—	—	133,70	14,70
0,37a	—	—	157,60	15,0
0,37b	—	—	211,40	14,90
0,57a	143,15	19,70	125,05	15,70
0,57b	137,80	20,20	117,60	15,60
1,14a	161,6	19,45	144,20	15,60
1,14b	129,4	19,55	133,0	15,10

Из таблицы мы видим, что теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии. Последняя при одинаковых условиях возрастает лишь с увеличением продолжительности опытов.

Так как при этих опытах количество золота, могущего раствориться, определяется лишь двумя факторами: величиной поверхности кружков и содержанием теллура в сплавах и так как погруженная в раствор поверхность кружков почти одинакова для всех сплавов, то влияние теллура на растворимость золота явнее скажется, если мы сравним между собою цифры, выражающие количество золота, растворившегося с единицы поверхности, напр., с одного кв. сантиметра кружков с различным содержанием Те в одинаковый проме-

жуток времени, напр., в 10 часов. Если пренебречь весьма малой боковой поверхностью кружков в виду их незначительной толщины (около 0,1 м.м.), то погруженная поверхность каждого кружка при диаметре в 1,61 см. составит 4,0716 кв. см. Разделив на эту величину общее количество золота, перешедшего в раствор с каждого кружка, мы получим относительную растворимость с 1 кв. см. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

№ сплава.	Начальный вес кружка мгр.	Конечный вес кружка мгр.	Общее колич. растворивш. золота мгр.	Продолжительно-опытов час.	Растворилось золота с 1 кв. см.	
					мгр.	за 10 час. мгр.
Au <sub>1</sub>	177,6	99,55	66,60	70	16,36	2,34
Au <sub>2</sub>	160,3	86,05	65,55	70	16,10	2,30
0,11a	165,0	109,10	43,50	48	10,68	2,23
0,11b	172,90	119,0	42,55	48	10,45	2,18
0,37a	196,90	142,60	42,10	48	10,34	2,15
0,37b	252,90	196,50	40,65	48	9,98	2,08
0,57a	181,10	109,35	60,22	70	14,79	2,11
0,57b	175,64	102,0	62,44	70	15,34	2,19
1,14a	197,20	128,60	59,51	70	14,62	2,09
1,14b	172,40	97,90	62,65	70	15,38	2,19

Сравнение цифр последнего столбца табл. 2 показывает достаточно ясно, что в сплавах с золотом теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии. Понятно, при этих опытах золото находилось в условиях весьма неблагоприятных для растворения. Вокруг кружков сплавов образовывался слой с большой концентрацией золота и последнее могло переходить в окружающую среду благодаря диффузии. От скорости диффузии и зависело абсолютное количество золота, которое могло бы раствориться, так как в растворах всегда имелся большой избыток цианистого калия. Но так как растворение протекало в идентичных условиях, то указанное выше обстоятельство могло влиять лишь на абсолютные, а не относительные количества растворившегося золота, на основании которых мы могли делать выводы о влиянии теллура на растворимость золота в цианистом калии.

## 2. Извлечение золота из теллуридов, содержащих от 10 до 70% золота.

Теллуриды для этих опытов готовились сплавлением рассчитанных количеств измельченного теллура и стружек чистого золота в пробирках из боросиликатного стекла. Сначала смесь нагревалась на небольшом пламени бунзеновской горелки до начала плавления, затем сплав перекрывался слоем сахарного угля, перегревался приблизительно до 600° и тщательно перемешивался тонкой угольной палочкой. При этих условиях удавалось получать сплавы почти рассчитанного состава с минимальным угаром теллура. Все теллуриды до соединения AuTe<sub>2</sub> (43,59% Au) были весьма хрупки и легко измельчались в агатовой ступке в тонкие порошки. Хрупкость сплавов возрастала с увеличением содержания теллура. По мере увеличения содержания золота, темносерый цвет сплавов становился светлее, сплавы делались тверже, проявляя заметную ковкость. При исследовании под микроскопом в сплавах с содержанием до 43,59% Au не наблюдалось выделения последнего и измельченные сплавы нацело проходили через сито 150 системы Tyler (величина от-

верстия сита 0,104 мм.). В сплавах, содержавших более 43,59% Au, ясно видно было выделение мелких королек золота.

При измельчении и просеивании сплава, соответствовавшего эвтектике В (60% Au) через сито 150, были получены следующие результаты: 489,9 мгр. сплава дали 38,8 мгр. ковкого продукта + 150, не поддавшегося дальнейшему измельчению. Этот продукт содержал 82,99% Au, а материал—150 содержал 59,33% Au.

В виду крайне ограниченного количества материалов, особенно теллура, бывших в моем распоряжении, приходилось работать с возможно малыми количествами препаратов, готовить каждый раз сплавы весом 1—2 гр. и поэтому исключена была возможность проверить кривую затвердевания системы Au:Te, данную Rose.

Но микроскопическое изучение излома сплавов и их отношение при измельчении отчасти подтверждают данные Rose.

Анализ сплавов производился сухим и мокрым способом. При сухом способе навеска порошка сплава в 25—50 мгр. завертывалась в свинцовую фольгу и спускалась в 40 гр. пробирного свинца, расплавленного на шербере. По закрытии глаза верклеил с присадкой 200 мгр. серебра купелировался и золото определялось обычным путем. При мокром способе навеска сплава в 25—50 мгр. смачивалась в фарфоровом тигле водой и разлагалась разбавленной азотной кислотой. Растворение начиналось на холоду, проба подогревалась до полного растворения теллура, золото тщательно промывалось горячей водой, высушивалось и взвешивалось.

Оба способа анализа дают, как то указывает и Rose, идентичные результаты. Так, напр.,

	сухой способ		мокрый способ	
сплав D	20,6 20,7	} 20,65% Au	20,6 20,6	} 20,6% Au
B	60,3 60,0		} 60,15% »	
AuTe <sub>2</sub>	41,90 41,70	} 41,8% »		41,8 41,8

При тщательной работе мокрый способ дает для нескольких проб почти всегда совпадающие результаты, благодаря тому, что потери золота при нем в виду ограниченного числа манипуляций меньше и менее возможны, чем при сухом способе. Так как, кроме того, выполнение способа отличается большой простотой и быстротой, то в дальнейшем при опробовании всех сплавов применялся только мокрый способ.

Для выяснения влияния теллура на растворимость золота в цианистом калии были выбраны теллуриды с содержанием золота в 10, 20 (эвтектика D), 30, 43 (химич. соед. AuTe<sub>2</sub>), 50, 60 (эвтектика B) и 70%. Исследованию подвергался только материал, прошедший через сито 150. Так как важно было установить относительное извлечение золота из различных теллуридов помощью цианистого калия, то опыты производились при одинаковых условиях в смысле величины зерна теллуридов, количества и крепости растворов, продолжительности обработки, температуры и общего содержания золота в отдельных пробах, для чего брались навески сплавов, содержавшие одинаковое количество золота.

Параллельно ставились пробы чистого порошкообразного золота, которое было получено протиранием золота, осажденного павелевой кислотой, через сито 150 помощью мягкой кисточки.

Критерием для определения степени извлечения золота из теллуридов служит скорость растворения золота, а поэтому единственным переменным фактором при опытах была продолжительность растворения.

Для опытов навеска сплава помещалась в эрленмейеровскую колбу с раствором цианистого калия. Колба закрывалась пробкой, через которую была пропущена стеклянная мешалка с четырех-лопастным пропеллером. Мешалка поддерживалась в стеклянном подшипнике и помощью насаженного шкивка приводилась во вращение от калорического мотора.

По истечении определенного промежутка времени осадок отфильтровывался и промывался через предварительно высушенный и взвешенный фильтр. Осадок с фильтром высушивался и взвешивался. Как в растворе, так и в осадке определялось золото и по этим данным рассчитывалось извлечение золота и теллура. Для определения золота в нерастворившемся остатке последний сожигался вместе с фильтром на подсыпке из мелкого кварца на шербер в устье муфеля. Затем осадок сожигался до полного удаления паров  $\text{TeO}_2$ , шерберовался с 40 гр. пробирного свинца и 0,5 гр. буры. Полученный веркблей купелировался с присадкой 200 mgr. серебра и королек серебристого золота подвергался разделению. Из цианистого раствора золото осаждалось цинковой пылью. Так как вместе с золотом осаждался теллур, то осадок  $\text{Au} + \text{Te} + \text{Pb}$  предварительно шерберовался с присадкой пробирного свинца. Для каждого сплава производилось 3-4 извлечения.

В виду противоречивых данных литературы о растворимости теллура в цианистом калии <sup>13,23</sup>) эта растворимость была определена при специальных опытах. Измельченный до-150 отверстий теллур агитировался с раствором KCN той же крепости, какая применялась при опытах с теллуридами. По весу нерастворившегося остатка определялось количество растворившегося теллура. При этом получились следующие результаты:

250 mgr. теллура агитировались со 100 куб. см. KCN — раствора, содержавшего 0,24% KCN.

После агитации в течение 6 ч. растворилось 9,8 mgr.  $\text{Te}$  или 3,90% от навески.

»       »       »       24       »       15,2       »       »       6,10%       »       »

Опыты показывают, что растворимость свободного теллура в цианистом калии весьма мала.

Из растворов цинковая пыль осаждает теллур в виде красноватой мути. Весьма возможно, что при растворении в KCN теллур дает с последним соединение  $\text{KCNTe}$ , аналогичное  $\text{KCNs}$ .

Растворимостью теллура в цианистом калии объясняется значительное накопление теллура в рабочих цианистых растворах. При осаждении этих растворов в экстракторах теллур осаждается вместе с золотом и постепенно концентрируется в цинковых осадках, что вызывает хрупкость выплавляемого из них золота, а иногда образование над золотом штейна из теллуридов серебра и золота. Это явление наблюдается при процессе Diehl'я и Knutsen <sup>22</sup>) приводит пример такого штейна, содержавшего 30% Ag, 30% Au и 40% Te.

Результаты и детали опытов приведены в таблицах — 3 и 4.

Исследованию подвергались следующие сплавы:

№ сплава	% Au	% Te
10	9,91	90,09
D	21	79
30	28,8	71,2
$\text{AuTe}_2$	43,5	56,5
50	49,7	50,3
B	60,5	39,5
70	67,8	32,2

Таблица 3.

Количество раствора — 100 куб. см. Крепость раствора 0,11% KCN.  
Тем-ра 15°С. Продолжительность агитации 5,5 час.

№ опыта.	Навеска мгр.	Содержание		Перешло в ра- створ Au мгр.	Вес остатка Au + Te мгр.	Содержание в остатке		Сумма Au в растворе и остатке мгр.	Перешло в раствор Te мгр.	%, извлечения	
		Au мгр.	Te мгр.			Au мгр.	Te мгр.			Au	Te
10	504,6	50	454,6	23,55	474,6	26,2	448,4	49,75	6,20	47,1	1,19
10	>	>	>	30,0	463,2	20,1	443,1	50,10	11,50	60,0	2,53
D	250	52,5	197,5	20,6	223,8	32,3	191,5	52,90	6,0	39,24	3,04
D	>	>	>	27,4	216,2	25,7	190,5	53,10	7,0	52,2	3,55
D	238,1	50,0	188,1	32,8	194,4	17,6	176,8	50,4	11,3	65,6	6,07
D	>	>	>	27,0	203,2	24,55	178,65	51,55	9,45	54,0	5,02
30	173,6	50	123,6	17,0	153,6	33,8	119,8	50,8	3,8	34,0	3,07
30	>	>	>	30,5	133,0	20,3	112,7	50,5	10,9	61,0	8,87
43,5	124,4	54,12	70,28	24,0	92,4	30,3	62,1	54,3	8,18	44,35	11,61
43,5	>	>	>	28,3	87,6	26,4	61,2	54,7	9,08	52,3	12,92
43,5	115,0	50,0	65	24,2	83,4	25,9	57,5	50,1	7,5	48,4	11,54
43,5	>	>	>	19,1	90,6	30,9	59,7	50,0	5,3	38,2	8,15
50	101	50	51	35,7	56,2	13,6	42,6	49,3	8,4	71,4	16,47
50	>	>	>	38,7	51,8	11,3	40,5	50,0	10,5	77,1	20,59
B	86,4	51,18	35,22	39,6	38,2	10,8	27,4	50,4	7,82	77,35	22,2
B	>	>	>	43,5	35,8	8,2	27,6	51,7	7,62	84,06	21,64
B	82,65	50	32,65	36,15	40,4	12,85	27,55	49,0	5,1	72,3	15,62
B	>	>	>	41,0	33,8	9,15	24,65	50,15	8,0	82,0	24,5
70	73,5	50	23,5	37,2	31,8	12,3	19,5	49,5	4,25	74,4	17,9
70	>	>	>	29,3	41,8	20,7	21,1	50,0	2,65	58,6	11,16
Au	53	53	—	52,8	—	—	—	52,8	—	100	—
Au	50	50	—	50,0	—	—	—	50	—	100	—

При условиях опытов 50—53 мгр. порошкового золота растворялись на-  
цело в течение, примерно, одного часа.

Таблица 4.

Продолжительность агитации 24 часа, остальные условия те же (см. табл. 3).

№ сплава.	На-веска. мгр.	Содержа-ние.		Перешло в раствор зо-лота. мгр.	Все остатка Au+Te. мгр.	Содержание в о-атке.		Сумма Au в растворе и остатке. мгр.	Перешло в раствор теллура. мгр.	% извле-чения.		Среднее % извлечение.	
		Au.	Te.			Au.	Te.			Au.	Te.	Au.	Te.
9,53	524,6	50	474,6	46,4	434,6	—	—	—	43,6	92,8	9,19	95,1	7,71
9,70	516,1	50	466,1	48,7	438,4	1,3	437,1	50	29,0	97,4	6,22		
19,9	251,3	50	201,3	42,3	179,4	7,0	172,4	49,3	28,9	84,6	14,36	87,2	55,4
19,9	>	>	>	44,9	173,2	5,0	168,2	49,9	33,1	89,8	16,44		
29,5	169,5	50	119,5	47,1	92,8	2,6	90,2	49,7	29,3	94,2	24,52	94,7	25,23
29,5	>	>	>	47,55	90,8	2,25	88,55	49,8	31,0	95,1	25,94		
43,5	115,0	50	65	44,75	51,4	5,9	45,5	50,65	19,50	89,5	30,0	88,4	31,58
43,5	>	>	>	43,65	50,2	6,75	43,45	50,40	21,55	87,3	33,16		
49,75	100,5	50	50,5	46,4	38,0	3,65	34,35	50,05	16,15	92,8	31,98	93,5	35,20
49,75	>	>	>	47,1	34,0	2,90	31,1	50,0	19,4	94,2	38,42		
59,33	84,28	50	34,28	48,1	11,6	2,3	9,3	50,4	25,0	96,2	72,93		
>	>	>	>	46,75	17,0	4,65	12,35	51,4	21,53	93,5	62,81	93,4	67,87
>	>	>	>	45,2	18,8	4,7	14,1	49,9	20,18	90,4	58,87		

Обращаясь к анализу данных, полученных при опытах, мы можем сделать следующие выводы:

1. Раствор цианистого калия крепостью в 0,11% извлекает из теллуридов золота, как золото, так и теллур.

2. Количество теллура, переходящего в раствор из теллуридов в течение 5,5-часовой агитации, не превышает растворимости свободного, элементарного теллура при тех же условиях.

3. Если сравнить наиболее высокие и близкие между собою цифры процентного извлечения золота для сплавов различной концентрации, то можно отметить возрастание извлечения золота в обе стороны от сплава Au Te<sub>2</sub>, как это видно из следующего сопоставления:

Содержание золота  
в сплаве в %.

10  
20 (D)  
30  
Au Te<sub>2</sub>  
50  
60 (B)  
70

Извлечение золота  
в %,00/0.

60,0  
58,0  
61  
50  
74  
83,5  
74,4



4. В общем, при 5,5-часовой агитации получаются сильно различающиеся результаты, которые при увеличении продолжительности агитации до 24 час. при одинаковых прочих условиях выравниваются и довольно удовлетворительно согласуются для ряда опытов. При этом извлечение золота достигает 95% и проявляется та же тенденция возрастания извлечения золота в обе стороны от сплава  $\text{Au Te}_2$ , как это показывают следующие цифры:

Содержание золота в сплаве в %.	Извлечение золота %.	Извлечение теллура %.
10	95,1	7,71
20	87,2	15,4
30	94,7	25,23
43,5 ( $\text{Au Te}_2$ )	88,4	31,58
50	93,5	35,2
60	93,4	67,87

Как видно из третьего столбца цифр, процентное извлечение теллура при 24-часовой агитации возрастает с увеличением содержания золота в сплавах.

Почти полное совпадение (в пределах ошибок определений) количества золота, найденных в растворах и нерастворившихся остатках, со взятым количеством золота в навесках соответствующих сплавов для отдельных опытов показывает, что большие различия в извлечении золота для одного и того же сплава объясняются не потерями золота, а другими причинами.

Присматриваясь к пробам, не трудно было заметить, что при агитации помощью мешалки имели место следующие явления. При бедных сплавах, напр., с 10—20%  $\text{Au}$ , часть сплава всплывала в виде пленки на поверхность раствора, при более богатых сплавах наблюдалось образование полых шариков сплава, частью всплывавших, частью скопившихся на дне сосуда под мешалкой при малой скорости последней. При увеличении числа оборотов мешалки частицы сплава поднимались вследствие центробежной силы и собирались в виде кольца на стенках колбы вне раствора. При некоторой скорости мешалки шарики и пленка начинали двигаться почти с одинаковой скоростью с окружающей их средой и перемешивание жидкости и твердого не происходило. Описанные выше явления не устроялись даже после тщательного промывания колбы и мешалки горячей хромовой смесью, следовательно, случайное присутствие органических загрязнений (масла, жира) не вызывало этих явлений.

Таким образом, при агитации в колбе наблюдались три факта: измельченные теллуриды плохо смачиваются водой, обнаруживают флотирующую способность и при некотором числе оборотов мешалки твердые частицы и жидкость начинают вращаться с одинаковой скоростью. Все это, понятно, затрудняло и замедляло извлечение золота, обуславливало большие различия в полученных результатах и не позволяло делать определенных выводов относительно зависимости между извлечением золота и составом сплавов.

Аналогичные явления отмечены В. Фишером<sup>34)</sup> в его работе «Исследования над пересыщенными растворами солей».

Фишер говорит, что эти явления всегда наблюдаются, когда жидкость перемешивается с твердым в цилиндрических сосудах посредством центральной мешалки и не зависят от формы мешалки. Для достижения более интенсивного перемешивания раствора и твердых частиц, напр., кристаллов солей, Фишер пользовался для перемешивания двухлопастным стеклянным пропеллером, диаметр лопастей которого приблизительно равнялся половине диаметра сосуда. В последний у стенки опускалась стеклянная трубка. Раствор и кристаллы, увлекаемые мешалкой, встречают препятствие, вследствие

которого происходит интенсивное перемешивание. Аналогичную конструкцию сосудов применяют для опытов флотации в лаборатории. Но в случае теллуридов, вообще плохо смачивающихся водой, этот прием не обещал заметного улучшения. Не безынтересно отметить, что аналогичные явления мы встречаем при работе в заводском масштабе, когда для агитации пользуются приборами, в которых осуществлена циркуляция иловой пульпы. Пульпа циркулирует в приборе в горизонтальном или вертикальном направлениях, как, напр., при механической агитации в чане Raschua.

При обоих способах агитации раствор и твердые частицы движутся, во 1-х, в одном и том же направлении и, во 2-х, с весьма малой разницей в скоростях движения, благодаря чему положение частиц руды по отношению к окружающей их среде меняется весьма медленно. Следствием этого является то, что продолжительность времени, требуемого для данной степени извлечения ценного металла, гораздо больше, чем это было бы в том случае, если бы частицы руды часто меняли скорость и направление своего движения или, иными словами, если бы частицы руды и раствор в своем движении не совпадали ни по скорости, ни по направлению<sup>35</sup>). Между прочим, эти соображения легли в основу конструкции более усовершенствованных агитаторов для илового процесса, напр., пневматического агитатора Паррала или еще более нового агитатора Дорра для пневмо-механической агитации. В последнем аппарате осуществлены принципы правильной агитации: частая перемена направления и скоростей движения раствора и частиц руды. Как известно, агитатор Дорра за последнее время почти вытеснил все другие аналогичные приборы, так как позволяет получать более высокое извлечение.

В виду изложенного, для получения более ясной зависимости между извлечением золота из теллуридов и их составом был применен другой способ агитации. Навеска сплава и раствор помещались в обыкновенную реактивную стеклянку, которая плотно закупоривалась резиновой пробкой. Четыре таких стеклянки укреплялись в горизонтальном положении на платформе, получавшей от мотора и соответствующей передачи быстрое качательное движение в горизонтальном направлении. При этом достигалось весьма энергичное взбалтывание вещества с раствором.

В виду использования материалов для опытов была приготовлена новая серия сплавов, состав которых приведен ниже.

№ сплава.	% Au.
10	9,63
D	19,50
30	29,50
Au Te <sub>2</sub>	43,08
50	49,25
B	60,25

Все сплавы были измельчены до—150 отверстий и для опытов брались навески, содержавшие по 50 мгр. золота.

Так как многочисленные определения при предыдущих опытах показали, что общее количество золота, найденного в растворах и соответствующих осадках, хорошо совпадает с содержанием золота в навеске сплава, то извлечение золота определялось по растворам, тщательно отделенным от осадков. Для пополнения убыли кислорода, часть которого усваивалась при растворении золота, агитация через каждые 2 часа прекращалась и стеклянки приоткрывались на 1—2 минуты.

Результаты и детали опытов приведены в табл.—5.

Таблица 5.

Количество раствора 100 куб. см. Темп-ра 15°. Крепость раствора 0,12% KCN. Продолжител. агитации 6 час.

№ сплава	Навеска мгр.	Содержание Au мгр.	Перешло в раствор Au мгр.	% извлечение золота	Среднее %-ое извлечение золота
10	519,2	50	36,8	73,6	70,7
10	>	>	33,9	67,2	
D	256,4	50	33,5	67,8	64,6
D	>	>	30,7	61,4	
30	169,5	50	30,02	60,04	57,3
30	>	>	27,3	54,6	
Au Te <sub>2</sub>	110,8	50	29,0	58,0	60,3
>	>	>	31,3	62,6	
50	101,5	50	37,2	74,4	74,4
B	83	50	41,1	82,2	82,2

Продолжительность агитации 24 часа, остальные условия те же.

10	519,2	50	48,4	96,8	97,4
>	>	>	49,0	98	
D	256,4	50	46,25	92,5	92,6
D	>	>	46,35	92,7	
30	169,5	50	44,70	89,4	90,5
30	>	>	45,8	91,6	
Au Te <sub>2</sub>	110,8	50	45,1	90,2	89,9
Au Te <sub>2</sub>	>	>	44,8	89,6	
50	101,5	50	48,6	97,2	97,6
50	>	>	48,95	97,9	
B	83	50	49,0	98,0	98,1
B	>	>	49,1	98,2	

Обращаясь к рассмотрению цифр извлечения золота из теллуридов, приведенных в табл. 5, мы находим в них подтверждение выводов, сделанных на основании опытов первой серии. Но в виду более совершенной агитации и исключения всех недостатков, присущих агитации в колбах помощью мешалок, мы получили при этих опытах более высокое извлечение, как при шести—так и при двадцати-четырёхчасовой агитации. Кроме того, результаты параллельных опытов гораздо лучше согласуются между собою, чем при первой серии.

Раствор цианистого калия извлекает золото из теллуридов последнего и процентное извлечение из различных сплавов возрастает в обе стороны от соединения или сплава  $AuTe_2$ , при котором это извлечение составляет минимум. Эта зависимость довольно ясно видна из следующей диаграммы на рис. 2, где сопоставлены кривая плавкости и кривая извлечения золота для системы  $Au:Te$ .

Причины, обуславливающие повышение извлечения золота, различны для сплавов, лежащих по своему составу влево и вправо от  $AuTe_2$ . Для сплавов, лежащих между 100%  $Te$  и  $AuTe_2$  увеличение извлечения объясняется следующими причинами. В этих сплавах компонентами являются теллур и  $AuTe_2$ , в сплаве, отвечающем формуле  $AuTe_2$ , мы имеем наименее благоприятные условия для растворения золота, ибо сплав по отношению к золоту слишком концентрирован и состоит из одного золотосодержащего компонента  $AuTe_2$ , в котором все золото удерживается теллуrom в химической или механической связи. С увеличением содержания теллура концентрация сплава по отношению к золоту уменьшается. При этом теллур является веществом, механически разбавляющим сплав и способствующим большему рассеянию золота, отчего поверхность последнего, поддающаяся действию цианистого калия и кислорода, как бы увеличивается. Здесь увеличение количества теллура играет ту же роль, что и тонкое измельчение руды, чем достигается, как известно, большая степень изоляции или обнажения частиц золота, а, следовательно, и увеличение извлечения последнего, как при амальгамации, так и при цианировании. Другой причиной повышения извлечения золота с увеличением содержания теллура в сплаве является то обстоятельство, что степень хрупкости сплавов пропорциональна содержанию в последних теллура, что наблюдается при измельчении сплавов. Тогда, как сплав  $AuTe_2$  еще довольно тверд, сплавы, богатые теллуrom, приближаются по своей хрупкости к элементарному теллуру. Благодаря этому, при одной и той же степени измельчения, определяемой величиной отверстия сита, количество более тонких, чем размер—150 частиц в измельченном сплаве тем больше, чем больше в нем теллура. В связи с этим обстоятельством возрастает, естественно, извлечение золота из этих сплавов.

В сплавах, лежащих между  $AuTe_2$  и 100%  $Au$ , золотосодержащими компонентами являются, как  $AuTe_2$ , так и свободное мелкое золото, наличие которого и обуславливает повышение процентного извлечения золота.

Произведенные опыты показали, что непосредственное цианирование тонкоизмельченных синтетических теллуридов золота дает весьма совершенное извлечение золота, близкое к тому, какое получается при цианировании золотосодержащих сульфидов, заключающих, как известно, золото в свободном состоянии. И при сульфидах практический максимум извлечения редко превышает 95—97%. Извлечение золота из естественных сульфидов, или, так называемых, концентратов возрастает с уменьшением величины зерна и современные способы цианирования сульфидов сводятся к применению к ним полного илового процесса, т. е., измельчения до—200 отверстий и продолжительной агитации с раствором цианистого калия.

Весьма возможно, что при еще более тонком измельчении теллуридов можно было бы достигнуть практического максимума извлечения, т. е., 95—97% и при меньшей продолжительности обработки, но крайний недостаток в исходных материалах не позволил поставить новую серию опытов для выяснения и этого вопроса.

Наибольший интерес представляет, понятно, извлечение золота из сплавов лежащих между 100%  $Te$  и  $AuTe_2$ , так как эта область сплавов включает все известные в природе естественные теллуриды золота. Было бы весьма важно также исследовать вопрос по отношению к естественным теллуридам золота и возможно, что последние оказались бы более упорными или показали бы иные отношения, но, к сожалению, получить естественные теллуриды в нужном для опытов количестве было невозможно.

## Выводы.

1. Слабые растворы цианистого калия (0,12 — 0,14%) извлекают золото из теллуридов последнего.

2. Процент извлечения золота возрастает с продолжительностью обработки теллуридов и зависит от их состава.

3. В системе Au:Te наименьшее извлечение дает сплав AuTe<sub>2</sub>, в обе стороны от которого извлечение возрастает. В пределе концентрации 0—43,59% Au (AuTe<sub>2</sub>) увеличение извлечения объясняется большим разбавлением сплавов по отношению к золоту и их большей хрупкостью. Оба обстоятельства обуславливают большую степень обнажения частиц золота.

В пределе концентрации 43,59—100% Au увеличение извлечения золота объясняется наличием в этих сплавах мелкого металлического золота в качестве свободного компонента.

4. В чистом виде теллур лишь мало растворим в цианистом калии. Из сплавов теллура с золотом цианистый калий извлекает оба элемента. Процент извлечения теллура возрастает с увеличением содержания в сплаве золота. Из растворов цинк осаждает золото и теллур.

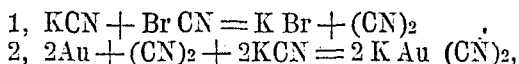
5. Опыты показывают, что теллуриды золота состава, отвечающего естественным теллуридам, не могут быть признаны по отношению к цианированию веществами более упорными, чем золотосодержащие сульфиды. Извлечение золота из этих теллуридов не ниже, чем из золотосодержащих сульфидов при одинаковых условиях обработки.

## III. Бромирование и бромцианирование теллуридов золота.

Обращаясь к способам обработки теллуристых руд на практике, обзор которых был дан в начале статьи, мы видим, что из этих способов промышленное применение нашли цианирование предварительно обожженных руд, бромцианирование и в некоторых случаях бромирование сырых руд. Последним способом с успехом пользовался еще в 1896 г. Engelhardt<sup>39)</sup>, извлекавший золото из теллуристых и сульфотеллуристых руд Колорадо водным раствором брома.

Применение бромистого циана лежит в основе процесса Diehl'я. Этот процесс был патентован в 1894 г. Sulman и Teed'ом<sup>37)</sup> и носит имя своих авторов. Но проф. Christy отрицает за ними право на приоритет, так как еще задолго до них бромистый циан применялся для извлечения золота из теллуристых руд. Вместо дорогого бромистого циана Christy<sup>38)</sup> предпочитает прибавлять к раствору цианистого калия бром, что делает работу более удобной. По опытам Mulholland'a<sup>40)</sup> бромированию в связи с цианированием поддается большинство упорных руд и извлечение золота достигает при этом 97%. Расход KCN понижается и извлечение золота весьма ускоряется. Введение брома в растворы производят различными способами. Прибавляют требуемое количество брома к растворам при агитации, или через пульпу продувают смесь воздуха с бромными парами.

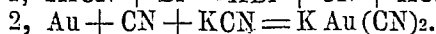
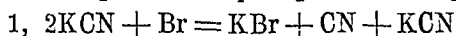
Что касается теории бромцианирования, то по мнению Christy роль бромистого циана, как равно и других галогидных соединений циана, состоит в том, что эти вещества выделяют из цианистого калия свободную группу CN, что способствует энергичному растворению золота в цианистом калии. К категории этих ускорителей в процессе растворения золота относятся также свободные галогиды и некоторые окислители. По Christy, а также Sulman и Teed'у при бромцианировании имеют место следующие реакции:



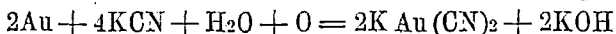
и так как обе реакции идут одновременно, то общая реакция имеет такой вид:



Аналогичные реакции протекают при применении бромной или хлорной воды:



Как видно из этих реакций, бромистый циан или бром играют при процессе растворения золота в цианистом калии ту же роль, как и кислород, т. е., роль окислителей. Из сопоставления уравнения Эльснера:



с предыдущими уравнениями не трудно рассчитать, что:

1 гр. кислорода вызывает растворение 24,5 гр. Au

1 » брома » » 2,46 » »

1 » бромистого циана вызывает растворение 3,72 гр. Au.

Таким образом, кислород гораздо более активен, чем другие окислители, но большее удобство пользования бромом, бромистым цианом и друг. заключается в их большей растворимости в цианистых растворах и, особенно, в пульпе, чем кислорода воздуха.

Для типичных теллуристых руд из месторождений Kalgoorlie и Coolgardie применение бромистого циана, как ускорителя при цианировании сырых руд, сопровождалось значительным техническим и экономическим успехом. Для некоторых руд достигали извлечения в 95%. Все же, благодаря деликатности процесса, требующего для своего успешного проведения много внимания и опыта со стороны металлурга, а также и несколько большей дороговизны процесс бромцианирования уступил место сухому процессу, т. е., цианированию предварительно обожженных руд, как это мы видим из практики австралийских заводов.

С другой стороны, некоторые опытные данные как будто не подтверждают ускоряющего действия бромистого циана на извлечение золота из теллуристых руд<sup>41</sup>).

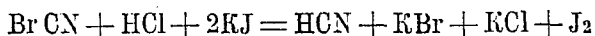
Поэтому представлялось интересным выяснить отношение теллура, золота и синтетических теллуридов золота к растворам брома, бромистого циана и смеси последнего с цианистым калием. С этой целью был поставлен ряд соответствующих опытов.

Бромная вода готовилась взбалтыванием брома с водой и содержание брома контролировалось титрованием раствора по методам иодометрии. Бромистый циан готовился по следующему способу описанному Sholl'em<sup>42</sup>).

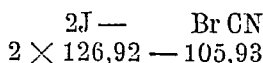
Раствор 65 гр. KCN в 120 куб. см. воды охлаждают до 0° и прибавляют при частом взбалтывании по каплям к 150 куб. см. брома, перекрытого небольшим количеством воды и охлаждаемого льдом. Каждая капля цианистого калия вызывает шипение и нагревание раствора, температуру которого поддерживают между 0° и 30°. После исчезновения свободного брома прибавляют еще несколько капель цианистого калия, пока густая тестообразная масса в колбе не станет светложелтой. Этот момент крайне важен, так как дальнейшее прибавление цианистого калия вызывает побурение массы и уменьшает выход бромистого циана.

Предпочтительнее брать чистый цианистый калий (99—100%), в каком случае конец реакции совпадает почти с полным использованием KCN. Продукт реакции перегоняется из реторты, нагреваемой на водяной бане до 65°—70°. Бромистый циан возгоняется при 61° в виде белых игольчатых кристаллов. Бромистый циан легко растворим в воде и слабые растворы его довольно постоянны. Так, напр., в растворе, простоявшем три месяца, первоначальное содержание бромистого циана в 1,88% понизилось до 1,62%.

Содержание бромистого циана в растворе определялось следующим образом<sup>43</sup>]. К 10—20 куб. см. раствора прибавлялось 5—7 куб. см. концентрированной соляной кислоты, а затем 2 гр. иодистого калия, и выделившийся по реакции:



иод оттитровывался тиосульфатом; количество бромистого циана рассчитывается по иоду на основании указанной выше реакции.



Определенные навески измельченных до—150 отверстий веществ взбалтывались с водными растворами соответствующих реагентов.

Растворимость золота и теллура определялась по содержанию этих элементов, как в растворах, так и в нерастворившихся осадках.

Результаты опытов приведены в таблице 6:

Таблица 6.

№ опыта.	Вещество.	Навеска мгр.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Концентрация раствора ‰	Продолжительность агитации час.	Перешло золота в раствор мгр.	Au в остатке мгр.	‰ извлечения Au.	Вес остатка при 105°.	Te в остатке мгр.	Перешло Te в раствор мгр.	‰ извлечения Te.
1	Te	150	Br	100	0,975	1	—	—	—	—	0	150	100
2	»	»	»	»	0,48	1	—	—	—	—	Раствор обесцветился, часть Te не растворилась.		
3	»	200	Br CN	100	1,8	4,5	—	—	—	208	200	0	0
4	»	»	»	»	»	»	—	—	—	211	200	0	0
5	»	»	»	»	0,55	7	—	—	—	207,8	200	0	0
6	»	»	»	»	»	»	—	—	—	206,6	200	0	0
7	Au	100	Br	100	0,975	1	100	0	100	—	—	—	—
8	»	»	»	»	0,48	3	100	0	100	—	—	—	—
9	»	50	»	»	0,90	1,5	46,7	—	93,4	—	—	—	—
10	»	»	Br CN	100	1,88	1,5	0,25	—	0,50	—	—	—	—
11	»	»	»	»	»	»	0,2	—	0,40	—	—	—	—
12	»	»	»	100	0,55	3	0,02	—	0,04	—	—	—	—
13	»	»	»	»	»	»	0,02	—	0,04	—	—	—	—
14	»	»	»	»	»	6	0,02	50,2	0,04	—	—	—	—
15	»	»	»	»	»	»	0,06	50,1	0,12	—	—	—	—
16	»	»	»	»	»	15	0,10	—	0,2	—	—	—	—
17	»	»	»	»	»	15	0,08	—	0,16	—	—	—	—
18	»	»	»	»	»	24	0,1	49,9	0,2	—	—	—	—
19	»	»	»	»	»	24	0,15	49,9	0,3	—	—	—	—
20	»	»	»	»	0,52	24	0,05	—	0,10	—	—	—	—
21	»	50	KCN	100	0,25	1,5	48,4	—	96,8	—	—	—	—

По данным опытов и на основании произведенных наблюдений мы можем сделать следующие выводы об отношении золота и теллура к растворам брома и бромистого циана.

Теллур весьма легко растворяется в разбавленной бромной воде, при чем последняя обесцвечивается вследствие образования бромида теллура. Состав последнего может быть определен по следующим данным.

При опыте № 1 в растворе до агитации заключалось 975 mgr. брома.  
 » » после агитации осталось 322,4 mgr. брома.

Следовательно, 150 mgr. Te связали 652,6 mgr Br, что отвечает бромиду состава  $TeBr_7$ , а не известному бромиду  $TeBr_4$ , т. к. теоретически 150 mgr. теллура требуют для образования  $TeBr_4$ —376 mgr. Br. При опыте № 2 раствор совершенно обесцвечился, свободного брома не содержал и часть Te не растворилась, что и следовало ожидать в виду недостатка в растворе брома, коего было всего 480 mgr., вместо требуемых на основании результатов первого опыта 652,6 mgr.

Теллур совершенно не растворяется в водном растворе бромистого циана. Судя по весу высушенного при  $105^\circ$  осадка, превышавшего первоначальный вес теллура на 3—5%, последний от действия  $BrCN$  либо окисляется, либо образует с  $BrCN$  какое-то соединение. Во всяком случае продукт взаимодействия Te и  $BrCN$  в бромистом циане не растворяется.

Металлическое золото, подобно теллуру, весьма легко растворяется в бромной воде и практически не растворяется в водном растворе бромистого циана. Результаты, полученные для относительной растворимости золота в бромной воде и цианистом калии не согласуются с данными Rose<sup>44</sup>), который определял относительную растворимость золота в различных реактивах. Rose пользовался при своих опытах золотой корточкой от квартования весом в 500 mgr. и помещал ее в спокойно стоявшие растворы различных реактивов, взятых в избытке. Я же агитировал золото в виде мелкого порошка (—150 отверстий) с растворами, чем, понятно, и объясняется разница в цифрах, полученных нами для растворимости золота в одних и тех же реактивах. Для сравнения эти цифры приведены ниже.

А В Т О Р.	Растворитель.	Концентрация %.	Продолжительность опыта час.	Тем-ра $^\circ C$ .	Растворилось Au mgr.
Rose . . . . .	Br	1	1 1/4	60	25,85
» . . . . .	»	0,2	5	15	5,8
Мостович . . . . .	»	0,975	1	15	100
» . . . . .	»	0,48	3	15	100
» . . . . .	»	0,90	1 1/2	15	46,7
Rose . . . . .	KCN	1	1 1/4	15	0,75
Мостович . . . . .	»	0,25	1 1/2	15	48,4
» . . . . .	»	0,12	1 1/2	17	40,6

Из отношения золота и теллура к бромной воде следовало ожидать, что в последней легко будут растворяться теллуриды золота, что вполне подтвердилось специально поставленными опытами. Все теллуриды золота в измельченном состоянии весьма быстро и без остатка растворялись в бромной воде. Этим фактом можно объяснить то высокое извлечение золота, которое получал Engelhardt при обработке теллуристых руд бромной водой. Так как водный раствор бромистого циана не растворяет ни золота, ни теллура в отдельности, то весьма вероятным казалось предположение, что тот же раствор не будет



извлекать золота из теллуридов последнего. Для проверки этого предположения два сплава с 43,5 и 41,5% Au агитировались с раствором бромистого циана и параллельно с раствором цианистого калия.

Результаты этих опытов приведены в таблице 7.

Таблица 7.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска.	Содержание Au мгр.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Концентрация раствора %.	Продолжительность агитации час.	Перешло золота в раствор мгр.	% извлеченного золота.
1	43,5	110,8	50	BrCN	100	1,80	4,5	26,6	53,2
2	43,5	—	—	—	—	—	—	32,8	65,6
3	41,5	120,5	50	—	—	1,88	3	23,2	46,4
4	—	—	—	—	—	—	—	23,5	47,0
5	—	—	—	KCN	100	0,16	3	15,7	31,4
6	—	—	—	—	—	—	—	16,0	32,0

Вопреки сделанному предположению оказалось, что бромистый циан извлекает из теллуридов золота золото, но не извлекает теллура, так как последний в растворе не мог быть обнаружен. Столь неожиданные результаты заставили поставить новый ряд опытов агитации теллуридов золота с бромистым цианом. При этих опытах определялись количества золота и теллура, как в растворах, так и в нерастворившихся остатках, высушенных при 105° до постоянного веса. После прибавления KCN для разложения BrCN растворы выпаривались и золото осаждалось из них цинковой пылью. Из остатков, отделенных и промытых на фильтре, горячей разбавленной азотной кислотой извлекался теллур.

Раствор  $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$  выпаривался трижды с конц. HCl и NaCl до суха; сухой остаток растворялся в горячей соляной кислоте (1:10) и из горячего раствора осаждался теллур сернистым газом в течение 1½—2 часов. Осажденный теллур отфильтровывался через 12 часов помощью фильтра Gooch'a, промывался водой, спиртом и высушивался при 105°. В таблице 8 приведены результаты опытов:

Таблица 8.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска мгр.	Содержание Au мгр.	Содержание Te мгр.	Растворитель.	Конц. раствора куб. см.	Крепость раствора %.	Продолжит. агитации час.	Перешло Au в раствор. мгр.	Au в остатке мгр.	Вес остатка при 105° Au + Te. мгр.	Te в остатке мгр.	% извлеченн. Au
1	41,7	120,5	50,2	70,3	KCN	100	0,38	6	31,3	—	—	—	68,6
2	—	—	—	—	—	—	—	—	33,9	—	—	—	67,8
3	—	—	—	—	BrCN	—	1,88	—	28,0	—	—	—	56
4	—	—	—	—	—	—	—	—	27,85	—	—	—	55,7
5	—	—	—	—	—	—	0,55	3	15,85	—	—	—	31,7
6	—	—	—	—	—	—	—	3	14,85	—	—	—	29,7
7	—	—	—	—	—	—	—	6	24,9	26,25	103,8	77,55	49,8
8	—	—	—	—	—	—	—	6	25,0	24,70	101,0	76,3	50,0
9	—	—	—	—	—	—	—	24	33,3	19,3	100,8	81,5	66,6
10	—	—	—	—	—	—	—	24	34,0	18,55	98,0	79,45	68,0
11	—	—	—	—	—	—	—	7	25,0	27,0	100,8	73,8	50
12	—	—	—	—	—	—	—	7	22,6	27,25	101,4	74,15	45,2
13	38,8	129	50	79	BrCN	1,00	0,52	24	31,1	—	—	По разн. 74,0	62,2
14	—	—	—	—	—	—	—	—	32,45	—	—	75,8	64,9
15	—	—	—	—	—	—	—	—	31,8	—	—	74,0	63,6
16	—	—	—	—	—	—	—	—	33,25	—	—	78	66,5

При опытах 7—12 «Теллур в остатке» рассчитан по разности: вес остатка при 105°—золото в остатке; при опытах 13—16 теллур в остатке определен путем анализа остатка.

Как видно из результатов опытов, водный раствор бромистого циана действительно извлекает из теллуридов золота лишь золото; при этом теллур не растворяется, а разница в 0,95—5 мгр. теллура против количества последнего, находившегося в первоначальных навесках сплавов, представляет лишь естественные потери, с которыми были связаны многочисленные операции определения теллура в остатках от агитации. Необходимо отметить еще следующий факт, вытекающий из опытов 1—4 табл. 8. При этих опытах растворы содержали одинаковое количество CN, как в виде KCN, так и BrCN. При этом оказалось, что извлечение золота из теллуридов помощью цианистого калия лишь немногим выше извлечения золота из тех же теллуридов помощью бромистого циана. Отсюда можно вывести, что при совместном действии обоих реактивов, KCN и BrCN, на теллуриды процентное извлечение из них золота будет мало различаться от извлечения в случае применения лишь одного из этих реактивов. С другой стороны, это заключение противоречит многим фактам, известным из практики цианирования теллуристых руд. Так, при процессе Diehl'я бромистый циан применяется при цианировании теллуристых руд, как реактив особенно сильно ускоряющий и повышающий извлечение золота. Knutsen<sup>22)</sup> приводит следующие примеры. Металлическое золото, говорит он, не растворяется ни в бромистом циане, ни в цианистом калии, свободном от воздуха. Пластинка металлического золота, погруженная в раствор цианистого калия, растворяется чрезвычайно медленно, как иллюстрируется между прочим и приведенными выше цифрами Rose для растворимости Au в KCN.

Если к раствору прибавить бромистого циана и смесь взболтать, то золото растворяется почти моментально. Далее, при агитации одной и той же руды с чистым раствором KCN и со смесью последнего с бромистым цианом при одинаковых условиях Knutsen получил следующие результаты.

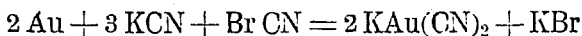
Отношение жидкого к твердому было 1:1; продолжительность агитации 24 ч.

Состав раствора	% извлечения золота
0,15% KCN	44,64
0,20 »	53,24
0,15 » KCN + 0,0375 % BrCN	85,71
0,20 » » + 0,05 » »	95,87

Следовательно, прибавление бромистого циана к раствору цианистого калия в количестве не более 25% последнего повысило извлечение золота почти на 100%.

В виду явного противоречия между данными практики и выводом, сделанным мною на основании опытов бромцианирования теллуридов золота, представлялось необходимым выяснить опытным путем влияние бромистого циана на извлечение золота из синтетических теллуридов помощью цианистого калия. Были поставлены соответствующие опыты, результаты которых сведены в таблице 9.

При этих опытах количества KCN и BrCN брались в значительном избытке против теории в предположении, что растворение золота в смеси этих реактивов идет по уравнению:



Теоретически 50 мгр. Au требуют 24 мгр. KCN + 13 мгр. BrCN, для опытов в виде соответствующих растворов было взято 120 мгр. KCN и 50 мгр. BrCN.

Параллельно, при тех же условиях ставились опыты извлечения золота из теллурида только одним цианистым калием.

№ опыта.	Состав сплава % Au.	Навеска сплава в мгр.	Содержание Au в сплаве мгр.	Растворитель.	Количество раствора куб. см.	Продолжительн. агитации час.	Перешло Au в раствор мгр.	Золото в остатке мгр.	Сумма золота в растворе и остатке мгр.	% извлеченн. золота.
1	38,8	129	50	KCN 0,12%	100	3	19,0	—	—	38,0
2	—	—	—	—	—	—	19,35	—	—	38,70
3	—	—	—	—	—	—	20,45	30,3	50,75	40,9
4	—	—	—	KCN+Br CN	111	3	20,45	29,5	49,95	40,9
5	—	—	—	—	—	—	20,9	30,2	51,1	41,8
6	—	—	—	—	—	—	22,6	—	—	45,2
7	—	—	—	—	—	—	22,3	—	—	44,6
8	—	—	—	KCN 0,12%	100	4	24,5	25,6	50,1	49,0
9	—	—	—	—	—	—	21,2	30,0	51,2	42,4
10	—	—	—	KCN+Br CN	111	4	25,5	24,9	50,4	51
11	—	—	—	—	—	—	24,0	25,7	49,7	48
12	100% Au	50	50	KCN 0,12%	100	0,5	40,6	—	—	81,2
13	—	—	—	KCN+Br CN	111	0,5	49,7	—	—	99,4

Сравнивая между собою количества золота, извлеченного при опытах, мы видим, что хотя бромистый циан значительно повышает растворение чистого золота в цианистом калии, но он лишь весьма мало влияет на извлечение золота из синтетических теллуридов, как это и вытекало из отношения теллуридов золота к растворам цианистого калия и бромистого циана в отдельности.

Извлечению при опытах подвергался лишь один сплав с 38,8% Au, но нет сомнения в том, что и все прочие теллуриды до AuTe<sub>2</sub> включительно дали бы аналогичные результаты. Таким образом, мнение Knutsen'a и других авторов о роли бромистого циана, как реактива, особенно энергично повышающего извлечение золота из теллуридов, не подтверждается по отношению к синтетическим теллуридам золота.

Выше мы видели, что бромистый циан, совершенно инактивный по отношению к золоту и теллуру, взятым в отдельности, из сплавов обоих элементов извлекает лишь золото. В области химии я не нахожу аналогии этому странному явлению. Известно, например, что, если данное вещество является растворителем лишь для одного из компонентов сплава, то при некоторых условиях, либо весь сплав растворяется в этом растворителе, либо часть нерастворимого компонента. Так, напр., азотная кислота растворяет серебро, и не растворяет платину. Но из сплавов обоих элементов азотная кислота на ряду с серебром, растворяет часть платины и тем большую, чем больше отношение Ag : Pt; так, при восьмикратном количестве Ag по отношению к Pt весь сплав нацело растворяется в азотной кислоте<sup>15</sup>). В виду этого при

опробовании сплавов Au, Ag, Pt нельзя пользоваться азотной кислотой для разделения Ag и Pt. Это объясняется тем, что кислый раствор азотнокислого серебра растворяет платину.

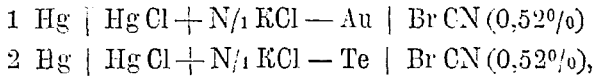
Далее, из практики опробования золотосодержащих медных сплавов, напр., анодной меди, блистера и др. известно, что сухая проба на золото дает обычно более высокие и лучше согласующиеся между собою результаты, чем комбинированная проба, при которой всю или часть меди предварительно удаляют из сплава разбавленной азотной кислотой. Разница для золота при обоих методах достигает 2%. Потери золота при комбинированной пробе пытались объяснить растворяющим действием на золото азотнокислой меди или продуктов восстановления азотной кислоты, образующихся при растворении сплава в азотной кислоте. Но многочисленными и тщательно поставленными опытами Keller<sup>46)</sup> установил, что золото, заключающееся в сплаве с медью, растворяется в азотной кислоте. Эта растворимость золота не зависит вовсе от примесей в сплаве, а зависит от способа охлаждения сплава. Она достигает минимума для сплавов, быстро охлажденных путем зернения. Из своих опытов Keller делает следующее гипотетическое заключение о причинах растворимости золота в азотной кислоте. Растворимость золота в его сплавах с медью в азотной кислоте может быть объяснена химической природой золота, различной в сплавах медленно и быстро охлажденных. Возможно, что при медленном охлаждении жидких сплавов часть золота образует с компонентами сплава некоторые химические соединения, растворимые в азотной кислоте. Быстрое охлаждение, напр., гранулирование сплава способствует тому, что золото остается в несвязанном, свободном виде, в котором оно нерастворимо в разбавленной азотной кислоте, применяемой для растворения сплава.

В приведенных выше примерах растворитель, азотная кислота, растворяет один из компонентов сплава (Ag, Cu). В случае же теллуридов золота растворитель, бромистый циан, не растворяет ни золота, ни теллура в отдельности. Предположение, что при сплавлении золота с теллуром образуются соединения обоих элементов, растворимые в азотной кислоте, исключается в виду того, что в растворах от агитации теллуридов с бромистым цианом было найдено лишь золото, а теллур, долженствовавший также перейти в раствор, совершенно отсутствовал.

Основываясь на том факте, что при действии бромистого циана на теллуриды золота теллур, не растворяясь, лишь окисляется, а золото переходит в раствор, механизм этого процесса можно было бы объяснить следующим образом. Процесс извлечения золота из его теллуридов помощью бромистого циана является по своей природе электрохимическим. В водном растворе бромистого циана золото и теллур образуют пару, при чем теллур приобретает положительный, а золото — отрицательный заряд. От действия этой пары бромистый циан диссоциирует на анион  $\text{Br}^-$  и катион  $(\text{CN})^+$ . У кадота, т. е., золота образуется цианистое золото, которое дает с  $\text{BrCN}$  растворимый комплекс  $\text{AuCN} \cdot \text{BrCN}$  (?). Это тем более вероятно, что некоторые соединения золота легко образуют аналогичные комплексы и продукты адсорбции, вроде  $\text{AuCN}$ ,  $\text{BrCN}$ ,  $\text{AuBr}_2$ ,  $\text{HBr}$  и др. Lindbom<sup>49)</sup> приготовил соединения, в которых два радикала  $(\text{CN})$  в комплексе  $(\text{AuCN})_2$  замещены галоидами. Эти соединения получают при действии галоидов на раствор  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ; последнее соединение усваивает галоиды и образует, напр., ион  $\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{CN}$ , причем галоиды входят в состав нейтральной части комплекса.

Для того, чтобы подтвердить правильность приведенного выше объяснения механизма извлечения золота из его теллуридов бромистым цианом были определены, во 1-х, потенциалы обоих компонентов сплава, золота и теллура, по отношению к водному раствору бромистого циана и, во 2-х, характер диссоциации бромистого циана под действием тока.

Для определения потенциалов была измерена электровозбудительная сила следующих пар:



ными словами, нормальный ртутный электрод Оствальда комбинировался с исследуемым электродом. Разность потенциала между ртутью и раствором  $\text{HgCl} + \text{N}/1 \text{ KCl}$  принята равной  $+0,56$ .

Расположение приборов для определения потенциалов показано схемой на рис. 3<sup>47)</sup>.

*Пояснения к схеме:*

NO—нормальный электрод Оствальда.  
С—сосуд с раствором  $\text{BrCN}$  (0,52%).  
М—золото на теллур, зажатые в платиновых наконечниках пинцета.  
R—реостат на 30000 омов.  
G—зеркальный гальванометр W. G. Pyc.  
T—труба со шкалой длиной в 100 см.

Калибровка шкалы была произведена помощью нормального элемента Вестона, электродвижущая сила которого при  $10^\circ$  составляет 1,0189 вольт.

Для пары: электрод Оствальда—золото в бромистом циане была получена электровозбудительная сила  $+0,1286$ , т. е.,

$$\begin{aligned} \pi_{\text{Au}} - \pi_{\text{Hg}} &= 0,1286, \text{ откуда} \\ \pi_{\text{Au}} - \pi_{\text{Hg}} &= \pi_{\text{Au}} - \text{BrCN} + \pi_{\text{KCl}} - \text{Hg} \\ 0,1286 &\Rightarrow x + (-0,56) \\ x &= 0,6886 \end{aligned}$$

Для пары: электрод Оствальда—теллур в бромистом циане была получена электровозбудительная сила  $+0,2507$ , т. е.,

$$\begin{aligned} \pi_{\text{Te}} - \pi_{\text{Hg}} &= +0,2507 \\ \pi_{\text{Te}} - \pi_{\text{Hg}} &= \pi_{\text{Te}} - \text{BrCN} + \pi_{\text{KCl}} - \text{Hg} \\ 0,2507 &= y + (-0,56) \\ y &= 0,8107 \end{aligned}$$

Следовательно, для пары  $\text{Te}:\text{Au}$  в водном растворе бромистого циана (0,52%) разность потенциалов составит

$$0,8107 - 0,6886 = +0,1221 \text{ вольт}$$

Непосредственное измерение разности потенциалов для этой пары дало 0,11 вольт. Потенциал все время понижался и в качестве правильного было принято максимальное отклонение гальванометра.

Эти измерения показывают, что, как теллур, так и золото электроположительны по отношению к раствору бромистого циана, т. е., оба они в бромистом циане не растворяются, что подтвердили многочисленные опыты агитации тонко измельченных элементов с бромистым цианом. Для того, чтобы выяснить, как происходит диссоциация бромистого циана в водном растворе под действием тока было поставлено несколько опытов, при которых раствор бромистого циана подвергался электролизу между двумя серебряными электродами в форме тонких пластинок. Отрицательный электрод видимо не изменялся, на положительном электроде образовывался светло-желтый осадок, который по исследованию оказался бромистым серебром. Это показывает, что бромистый циан диссоциирует на анион  $\text{Br}^-$  и катион  $(\text{CN})^+$ . Отсюда можно было заключить, что в случае золотых электродов оба электрода при действии

тока будут растворяться в бромистом циане, так как у анода будет иметь место образование легко растворимого бромного золота,  $\text{AuBr}_3$ , у катода — цианистого золота, которое, как известно, легко дает комплексы и продукты адсорбции с галогенными соединениями циана.

Поставленные опыты вполне подтвердили это предположение. Две золотых, точно взвешенных пластинки были погружены в раствор  $\text{BrCN}$  (0,52%). При пропускании тока от осветительной сети через ламповый реостат в виду чрезвычайно большого сопротивления раствора, последний сильно нагревался.

Через 3 минуты пластинки извлекались из раствора, промывались, прокаливались и взвешивались. В нижеследующем приведены веса пластинок до и после опытов.

	Анод (Au)	Катод (Au)
Первонач. вес	130,5 mgr.	172,6 mgr.
После первого опыта	129,6 »	171,6 »
» второго »	128,7 »	170,7 »
Перешло в раствор	1,8 mgr.	1,9 mgr.

При другой серии опытов в качестве источника тока были взяты два последовательно соединенных аккумулятора. При этих условиях раствор не нагревался. У анода жидкость желтела и опускалась на дно сосуда. Анодная жидкость показывала сильно кислую, катодная сильно щелочную реакцию. У электродов перешли в раствор следующие количества золота:

	у анода	у катода	
Через 1 час.	0,1 mgr. Au	0,5 mgr. Au	
3 »	0,2 »	0,8 »	Электролит периодически перемешивался.
3 »	0,15 »	2,0 »	
4 »	0,3 »	1,85 »	

Опыты показывают, что у катода растворяется гораздо больше золота, чем у анода. Для более точного установления состава образующихся при электролизе продуктов были произведены опыты электролиза раствора бромистого циана (0,52%) между золотыми электродами в U — образном сосуде, состоявшем из двух пробирок, сообщавшихся помощью соединительной трубки. Ток брался от осветительной сети через ламповый реостат. При этом можно было достаточно точно отделить анодную жидкость от катодной и исследовать каждую в отдельности.

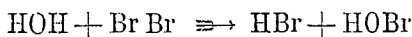
На аноде выделялся кислород, раствор становился желто-бурым, показывал сильно-кислую реакцию и содержал свободный бром и бромное золото (по реакциям с  $\text{CS}_2$  и  $\text{SnCl}_2$ ). У катода выделялся водород, раствор имел сильно-щелочную реакцию и при слабом нагревании выделял аммиак.

У электродов в раствор перешли следующие количества золота:

	у анода	у катода
Через 40 мин.	0,85 mgr.	1,70 mgr.
» 60 »	1,35 »	1,70 »

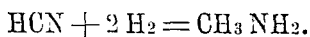
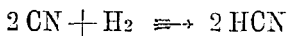
Явления, имевшие место при электролизе бромистого циана, можно объяснить следующим образом.

Выделяющийся у анода бром частью реагирует с водой, образуя бромистоводородную и бромноватистую кислоты, что аналогично действию хлора на воду:



Это обуславливает, как кислую реакцию анодной жидкости, так, вероятно, и понижение растворимости золота у анода, так как бромная вода сама по себе весьма энергично растворяет золото.

У катода имеет место сложный процесс, схема которого, вероятно, такова. Выделяющийся циан связывает золото в  $\text{AuCN}$ , дающее с бромистым цианом растворимый в воде комплекс. Часть циана переходит у катода в цианистоводородную кислоту, которая восстанавливается действием водорода, выделяющегося на катоде, в метиламин<sup>48</sup>).



Этим можно объяснить сильно щелочную реакцию катодной жидкости и выделение из нее аммиака при нагревании.

Весьма малая растворимость золота у электродов обуславливается, как указанными выше реакциями, так и тем, что у электродов, благодаря отсутствию перемешивания электролита, образуются слои большой концентрации, затрудняющие переход золота в раствор.

Произведенные опыты позволяют следующим образом объяснить действие водного раствора бромистого циана на золото и теллур и их сплавы.

Оба элемента в чистом виде и в свободном состоянии не растворяются в бромистом циане. При действии последнего на теллуриды золота между теллуридом и золотом возникает ток, при чем теллур становится положительным, а золото — отрицательным электродом. Под действием этого местного тока бромистый циан диссоциирует на анион  $\text{Br}^-$  и катион  $(\text{CN})^+$ . Бром направляется к теллуру и окисляет его; получающийся при этом продукт не растворяется в водном растворе бромистого циана. Катион  $(\text{CN})^+$  направляется к золоту, переводит его в цианистое золото; последнее образует с бромистым цианом растворимый комплекс, отчего золото и извлекается из теллуридов при действии на них бромистого циана.

Все эти процессы обуславливают, как извлечение золота из его теллуридов, так и явления, которые наблюдались при опытах агитации теллуридов золота с водным раствором бромистого циана.

Данные этих опытов подтверждают правильность приведенного выше объяснения механизма извлечения золота из его теллуридов.

Резюме. В данной работе было исследовано извлечение золота из синтетических теллуридов золота разбавленными растворами цианистого калия, бромистого циана, смесью этих реактивов и бромной водой.

Исследование дало следующие результаты.

1. В сплавах с золотом теллур в количестве до 1,14% не влияет на растворимость золота в цианистом калии.

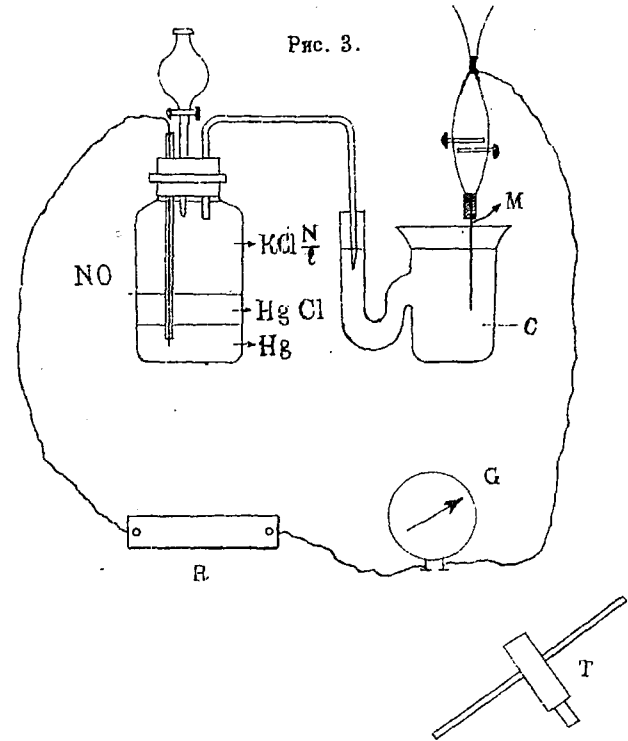
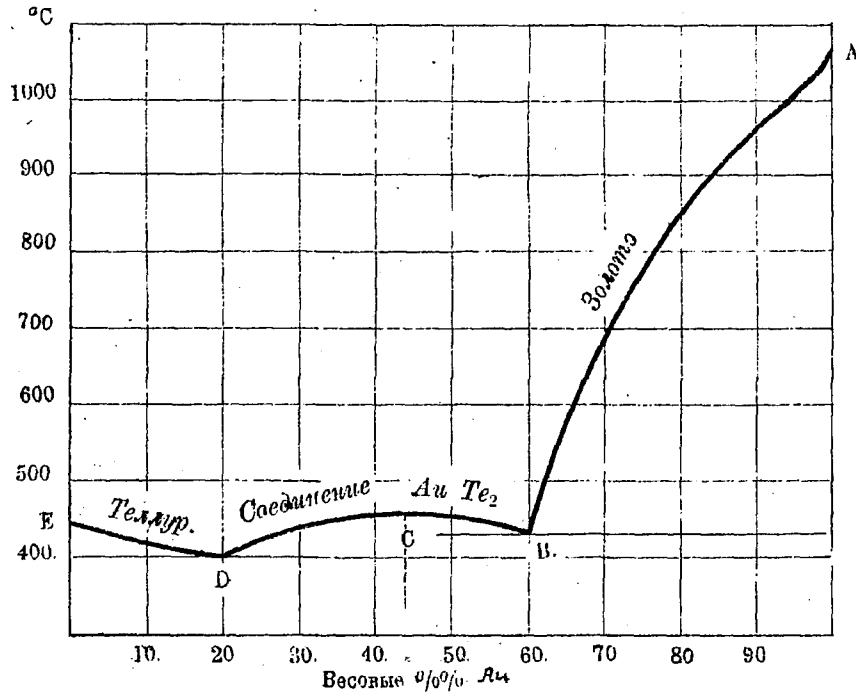
2. Из теллуридов, содержащих от 10 до 60% золота, цианистый калий извлекает оба элемента. Извлечение золота достигает 98%; оно возрастает с продолжительностью действия цианистого калия и зависит от состава сплава. Наименьшее извлечение дает сплав  $\text{AuTe}_2$  (43,59% Au), в обе стороны от этого сплава извлечение золота возрастает. Опыты показывают, что теллуриды золота состава, отвечающего естественным теллуридам, не могут быть признаны по отношению к цианированию веществами более упорными, чем золотосодержащие сульфиды.

3. Как элементарный теллур, так и тонко измельченные теллуриды золота весьма легко растворяются в бромной воде.

4. Водный раствор бромистого циана совершенно инактивен по отношению к золоту и теллуру, взятым в отдельности. Из сплавов обоих элементов бромистый циан извлекает лишь золото. Бромистый циан весьма мало влияет на извлечение золота из теллуридов последнего помощью цианистого калия.

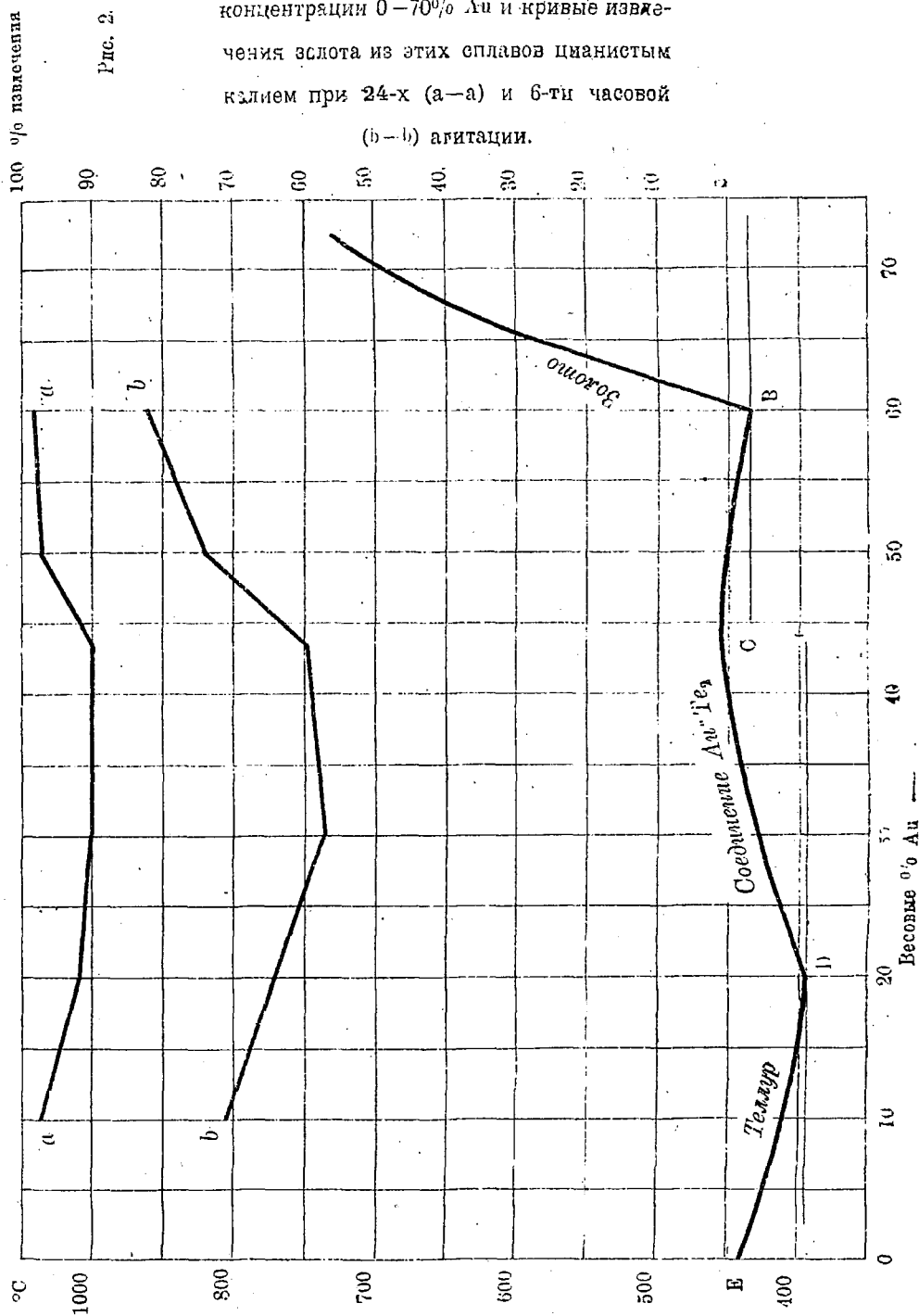
Извлечение золота из теллуридов бромистым цианом является электрохимическим процессом. В водном растворе бромистого циана золото и теллур образуют пару, причем теллур становится положительным, а золото — отрица-

Рис. 1 Кривая замерзания сплавов Au+Te (Rose)





Кривая замерзания сплавов в пределах концентрации 0—70% Au и кривые извлечения золота из этих сплавов цианистым калием при 24-х (а—а) и 6-ти часовой (б—б) агитации.



тельным электродом. Под действием этой пары бромистый циан диссоциирует на анион Br<sup>-</sup> и катион (CN)<sup>+</sup>. Бром направляется к теллуру и окисляет его; катион (CN)<sup>+</sup> переводит золото в цианистое золото, образующее с бромистым цианом растворимый комплекс. Этим процессом объясняется извлечение золота из его теллуридов помощью бромистого циана.

### Литература.

- 1) Economic Geology, VI, 1911, 275
- 2) Mineral Industry, VI, 1898, 295
- 3) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XVIII, 1890, 447
- 4) Economic. Geology VI, 1911, 22
- 5) do " 302
- 6) Metall u. Erz X, 1913, 690
- 7) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 484
- 8) Trans. Amer Inst. Min. Eng. XXVI, 1897, 485
- 9) T. K. Rose. Metallurgy of Gold, (1906), 27
- 10a) Economic. Geology, VI, 1911, 35
- 11) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1908, 175
- 12) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. VIII, 1890, 447
- 13) Mines and Minerals XXIX, 1909, 427
- 14) Bull. Amer. Inst. Min. Eng., September, 1917, 1257
- 15) Bull. U. S. Geolog. Survey № 491. F. Clarke. Data of Geochemistry, 616
- 16) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. XVIII, 1890, 439
- 17) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 76
- 18) Mineral Industry VI, 1898, 368  
Mc. Farren. Text—Book of cyanide practice (1912), 25, 204, 206
- 19) Trans. Inst. Min. Met. VIII, 1899, 484  
do XIII, 1906, 22
- 20) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XLIX, 1915, 166
- 21) Engin. Magazin XXXVI, 1908—9, 600
- 22) Trans. Inst. Min. Met. XII, 1902, 2, 23
- 23) do " XVII, 1908, 285
- 24) do " VIII, 1899, 101 (Discussion)
- 25) Min. Sci. Pr. XCVII, 1907, 562  
H. Bain. More recent cyanide practice (1910), 226
- 26) Mineral Industry VI, 1898, Ph. Argall p. 368
- 27) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVI, 1896, 485
- 28) do XLIX, 1915, 166
- 29) do XXVI, 1897, 735
- 30) Journ. Am. Chem Soc. XXIV, 1902, 355, 918
- 31) Economic Geology, VI, 1911, 34
- 32) H. O. Hofman. Metallurgy of Copper (1914), 16
- 33) T. K. Rose. Metallurgy of Gold (1906), 11, 18
- 34) В. М. Фишер. Исследование над пересыщенными растворами солей. (Диссертация) Рига, 1913, 60, 616.
- 35) Trans. Am Inst. Min. Eng. XLI, 1910, 368
- 36) Metall u. Erz XIII, 1916, 53
- 37) Trans. Inst. Min. Met. III, 1894, 202
- 38) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVI, 1896, 735
- 39) Eng. Min. Journ. LXII, 1896, 295
- 40) Berg. u. Hüttenmän. Ztg. L, 1896, 66
- 41) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XXVII, 1897, 846
- 42) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 2-2, 1896, 1822
- 43) J. E. Clennell. The Chemistry of Cyanide solutions (1910), 100
- 44) T. K. Rose. Metallurgy of Gold (1906), 11, 12
- 45) C. Fulton. Manual of fire assaying (1907), 149  
C. Schiffner Einführung in d. Probierekunde (1912). III
- 46) Trans. Am. Inst. Min. Eng. XLIII 1912, 582
- 47) do XXX, 1900, 864
- 48) J. Clennell. Cyanide Handbook (1910), 54  
A. Bernthsen. Lehrb. d. organisch. Chemie (1902), 269.

## О методе опробования сплавов золота квартованием с кадмием.

(Из Металлургической лаборатории I Томского Технологического Института).

При возрождающейся в настоящее время золотодобывающей промышленности замечается оживление в движении золота из недр земли через руки частных лиц, предприятий и учреждений в фонд государства и, как неизбежное следствие прохождения через эти этапы,—оживление коммерческих операций с ним: купли—продажи, сдачи—приемки и пр. И так как такого рода операции требуют каждый раз точного опробования, то вопрос об опробовании золотосодержащих сплавов привлекает к себе внимание. Если в прежнее время он разрешался просто, без каких бы то ни было осложнений, то теперь, в исключительных условиях разрушенного хозяйства страны, этот вопрос может встретить серьезные затруднения.

Единственным применяемым для этой цели прочно установившимся способом является классический метод квартования с серебром с последующим купелированием, разделением азотной кислотой и взвешиванием золота. По простоте выполнения и достигаемой точности определения этот метод не оставляет желать ничего лучшего, и он издавна применяется, как золото-сплавочными лабораториями и монетными дворами, так и вообще всеми пробирными учреждениями. Однако, требуя специальной аппаратуры для купелирования и механической обработки корольков, этот метод в современных наших условиях может оказаться не применимым, ибо оборудовать лабораторию муфельной печью, запасом муфельей и капелей и валками для прокатки корольков во многих случаях не представляется возможным. В особенности это относится к вновь возникающим или возрождающимся золотодобывающим предприятиям, для которых необходим учет золота, и которые не имеют старого лабораторного оборудования.

Помимо этого, купелирование обладает и некоторыми недостатками: оно является длительной и дорогой операцией. Одно определение при 3—4 навесках занимает, считая с момента взятия навесок, 5—5½ часов времени; из которых на работу у муфеля тратится не менее 2 часов, т. е. одна подготовка печи (разжигание муфеля), не включая самого купелирования и разгрузки печи, занимает уже около 1½ часов. Впрочем, этот недостаток не имеет места при одновременном опробовании нескольких сплавов, т. е. тогда необходимое на работу у муфеля время распределяется на большое число проб, отчего получается сокращение во времени, идущем на каждое определение. Применение платиновых корзиночек при разваривании еще более сокращает время, затрачиваемое на одно определение и, таким образом, длительность его ощутительна лишь при, единичном, несистематическом опробовании. То же самое относится и к расходу топлива и изнашиванию муфеля<sup>1)</sup>: будучи незаметны при массовом опробовании, они падают заметной статьей расхода при единичном опробовании.

Сказанное имеет значение для наших золотых предприятий, носящих в данное время полукустарный характер, так как они нуждаются именно в периодическом, единичном опробовании возможно более дешевым и быстрым путем, хотя бы и не с такой степенью точности, которая необходима при коммерческих операциях с золотом.

<sup>1)</sup> На одно определение тратится 1½—2 пуда кокса. Служба муфеля ограничена и зависит от числа разжиганий печи.

Таким образом, метод купелирования во многих случаях, в особенности в указанных предприятиях, может оказаться недоступным и последние, либо должны отказываться от учета золота, либо производить опробование на стороне, что, впрочем, не всегда возможно за отдаленностью приисков и заводов от центров, где имеются золотосплавочные лаборатории.

Но этот метод не есть вообще единственный способ определения золота в сплавах и затруднительность его практического осуществления, естественно, наталкивает на мысль производить опробование другим имеющимся способом, не требующим каких либо специальных дорогих приборов, и выполнение которого было бы доступно в современных нам условиях.

Одним из таких способов является метод квартования с кадмием, предложенный С. А. М. Balling'ом,<sup>1)</sup> который, на ряду с методом купелирования, упоминается во всех больших курсах Пробирного искусства и Металлургии золота, как-то: В. Kerl (Met. Probirkunst), С. Schiffner (Einf. in die Probierkunde), Т. К. Rose (The Met. of Gold), Weil (L'or) и т. п.

В русской литературе он был реферирован Томашевским<sup>2)</sup>, при чем последний ограничивается цитатой из D. Levat (L'industrie aurifère, 1905 г.), касающейся сущности метода, и сравнением времени разваривания кадмиевой пробы с пробой купелированием, не совсем справедливо замечая, что кадмиевая проба не сокращает времени, идущего на опробование.

Вкратце, сущность этого метода, согласно описанию указанных авторов, состоит в следующем. 0,25—0,5 гр. подлежащего опробованию материала сплавляется под крышкой расплавленного цианистого калия с кадмием, взятым в таком количестве, чтобы сумма серебра и меди, имеющихсся в сплаве, с кадмием превышала в 2½ раза количество золота в нем. Полученный королек разваривается 2—3 раза в азотной кислоте, промывается, сушится и золото взвешивается. Сплавление с кадмием происходит очень легко и быстро, что касается разваривания, то оно производится совершенно также, как разваривание корточек от купелирования с разницей лишь во времени кипячения.

Все операции метода просты, легко выполняются на обыкновенной газовой горелке или на керосинке и не требуют какого либо специального оборудования,—и в этом отношении метод является очень заманчивым. Но возникает вопрос: в какой мере он отвечает назначению в смысле точности определения?

По этому вопросу мы имеем в литературе довольно разноречивые, часто неопределенные указания. Так, по D. Levat, как это видно из заметки Томашевского<sup>3)</sup>, кадмиевая проба является лишь приближительной, достигающей точности «третьего или четвертого десятичного знака». На такую же точность указывает и В. Kerl<sup>4)</sup>. Эти указания недостаточны и мало определены: они не включают точных пределов возможной ошибки определения (от третьего до четвертого знака — интервал слишком большой) и относятся к абсолютной точности, т. е. к весу полученного золота, тогда как, более интересная, относительная точность, выраженная в процентах или пробах, остается неопределенной, т. к. она зависит от величины исходной навески.

Чтобы составить себе более ясное представление о степени точности метода, обратимся к оригинальным работам, к каковым относятся 2 работы Balling'a, работа Jürtneg'a и Kraus'a. В первой своей работе<sup>5)</sup> Balling приводит данные ряда опытов, произведенных с тремя сплавами, при выполнении которых для обработки королька металлов (сплав+кадмий) он применял

<sup>1)</sup> Ueber die Methode der goldscheidung durch Quartation mit Zink, Oest. Ztschr. f. Berg u. Httw., 1879, № 50, стр. 597.

<sup>2)</sup> Горн. Журн., 1911, т. I, стр. 36.

<sup>3)</sup> Ibid. Оригиналa труда Levat достать на месте не удалось.

<sup>4)</sup> Metall. Probirkunst, 1882. 386.

<sup>5)</sup> Oest. Ztschr. f. Berg u. Httw., 1879, № 50.

трехкратное кипячение в азотной кислоте: сначала в кислоте у. в. 1,2 в течение около 1 часа и затем дважды в кислоте у. в. 1,3 по 10 минут. В качестве результатов им даны цифры: 1) вес сплава, помещенного на опробование и 2) вес золота, полученного в навеске. Для возможности сравнения этих результатов мною, путем простых расчетов, было определено число проб золота в сплаве А (см. таб. I) и все веса золота, полученные кадмиевым методом, перечислены также на пробы (тысячные доли)<sup>1)</sup>. Расчетные цифры помещены в графах I и IV нижеследующей табл. I, наряду с данными Balling'a; цифры графы V составляют разность между кадмиевой пробой сплава (графа IV) и истинной (графа I).

Табл. I.

№№ опытов.	Исследуемый сплав.	I	II	III	IV	V		
		Проба сплава.	Навеска гр.	Определено золота.		Разность IV—I проб.		
				гр.	проб.			
1	▲. Золото-серебряный, полученный сплавлением 0,717 гр. Ag с 0,711 гр. Au.	497,9	0,119	0,058	487,4	-10,5		
2			0,108	0,054	500,0	+2,1		
3			0,087	0,043	494,3	-3,6		
4			0,0339	0,0169	498,5	+0,6		
5			В. Австрийское золото № 3 (Au - Cu) . . . . .	Не указана	0,088	0,068	772,7	
6					0,176	0,135	767,0	
7					0,146	0,112	767,1	
8					0,054	0,0341	631,5	
9	С. Чистое золото . . . . .	1000	0,0580	0,0582	1003,5	+3,5		
10			0,0320	0,0318	993,8	-6,2		
11			0,0239	0,0240	1004,2	+4,2		
12			0,1580	0,1570	993,7	-6,3		
13			0,0271	0,0272	1003,7	+3,7		
14			0,0292	0,0293	1003,5	+3,5		
15			0,0820	0,0810	987,8	-12,2		
16			0,0450	0,0450	1000,0	0,0		

Из таблицы видно, что колебания в степени точности кадмиевой пробы достигают значительных размеров в ту и другую сторону, доходя до 12 проб. Опыт же 8-ой дает исключительную ошибку свыше 100 проб. Разумеется, такая точность совершенно недостаточна при опробовании сплавов золота.

<sup>1)</sup> Подсчеты были сделаны следующим образом. Напр., сплав для опыта А был приготовлен путем сплавления 0,711 гр. Au с 0,717 гр. Ag, следовательно, проба этого сплава будет:  $\frac{0,711 \times 1000}{0,711 + 0,717} = 497,9$ ; в навеске 0,119 гр этого сплава кадмиевой пробой найдено золота 0,058 гр., или  $\frac{0,058 \times 1000}{0,119} = 487,4$  проб золота.

Но Balling, как это можно усмотреть из его работы, пользовался при своих опытах обыкновенными аналитическими весами с точностью не превышающей 0,1 mgr., что при малых навесках, которые он применял, не могло дать достаточную степень точности, а разнообразие навесок не позволяет делать надежного сравнения результатов, ибо данная точность взвешивания различно влияет при разных навесках на результат определения. Кроме того, Balling, ограничиваясь исследованием лишь чистого золота и двух бинарных сплавов (Au—Ag и Au—Cu) одной определенной пробы каждого, оставляет в стороне определение золота в тройных сплавах (Au—Ag—Cu), т. е., влияние совместного присутствия Cu и Ag на точность метода, а это как раз и представляет наибольший практический интерес. И, следовательно, эта работа Balling'a не дает достаточного представления о методе.

Иного характера данные Jürtner'a,<sup>1)</sup> который, рекомендуя метод квартования с кадмием, как совершенно точный, приводит следующие результаты своих опытов (Табл. II).

Табл. II.

№№ опытов	ИССЛЕДУЕМЫЕ СПЛАВЫ.	Определено золота %/о/о	Действительно содержится Au %/о/о	Разница.	
				%/о/о	проб
1	Химически чистое золото, осажденное из Au Cl <sub>3</sub> сернистой кислотой . .	100,07	100,00	+ 0,07	+ 0,7
2	Австр. 10-франк. монета . . . . .	90,09	90,00	+ 0,09	+ 0,9
3	Франц. 5 „ „ . . . . .	89,92	90,00	— 0,08	— 0,8
4	Сплавы, в которых содержание золота определено осаждением растворов щавелевой кислотой	57,89	57,91	— 0,02	— 0,2
5		57,95	57,91	+ 0,04	+ 0,4
6		99,62	99,68	— 0,06	— 0,6

Здесь уже ошибка в определении не превышает 0,9 проб и, хотя такая степень точности несравнима с точностью пробы купелированием, но она также несравнима и с точностью, полученной Balling'ом. Впрочем, и эти данные не являются достаточными настолько, чтобы на них можно было положиться, т. к. Jürtner совершенно не указывает условий работы, при которых он производил определения, давшие такую степень точности и исследованные им сплавы не отличаются разнообразием. Как видим, описанные опыты Balling'a и Jürtner'a носят предварительный характер. Наиболее же обстоятельным и ценным исследованием, посвященным интересующему нас вопросу, является работа Fr. Kraus'a: «Bestimmung von Gold und Silber in Legirungen nach forgegangenener Quartation mit Cadmium»<sup>2)</sup>. В этом исследовании Kraus вначале подвергал опробованию ряд сплавов параллельно методом купелирования и методом квартования с кадмием, применяя при последнем способ разваривания металлического королька, предложенный Balling'ом, т. е. трехкратное

1) Oest. Ztschr. f. Berg u. Httw., 1880, № 14

2) Dingl. Polit. Journal, Bd 236; стр. 323.

кипячение с азотной кислотой, как указано выше. Результаты этих опытов даны в следующей таблице III.

Табл. III.

№ № опытов.	Присадка кадмия, кратное от веса золота.	П р о б а с л а в а.		Разница проб.
		Купелированнем.	Кадмиевая.	
1	2 1/2	1000	1000	0
2	>	995	998,2	+ 3,2
3	>	993	996,2	+ 3,2
4	>	992,6	994,8	+ 2,2
5	>	991	995	+ 4
6	>	990,6	994,2	+ 4,2
7	>	989	992,2	+ 3,2
8	>	987,4	989,0	+ 1,6
9	>	985,4	988	+ 3,4
10	>	985,2	985,2	0
11	>	977	980,2	+ 3,2
12	>	966	971,8	+ 5,8
13	>	913,6	916,6	+ 3,0
14	>	900,2	902	+ 1,8
15	>	900,2	901	+ 0,8
16	>	900,2	900,2	0
17	>	900,2	900,4	+ 0,2
18	>	900,2	901,4	+ 1,2
19	>	900	904	+ 4
20	>	899,6	901,2	+ 1,6
21	>	899,6	902	+ 2,4
22	3	734	732	- 2
23	4	573,2	576,6	+ 2,4
24	10	49,6	47	- 2,6

Таблица показывает, что кадмиевая проба дает во всех случаях более высокие результаты, значительно превышающие допустимую при опробовании в монетных дворах погрешность (по Краусу равную 0,2 пробы). Убедившись, что эти привесы золота происходят за счет нитратов посторонних металлов, задерживающихся в порах королька, Краус произвел далее ряд опытов с измененным следующим образом способом обработки королька: вместо первой

кислоты у. в. 1,2, он применял такой же концентрации кислоту, как и вторую, т. е. у. в. 1,3 и, вместо третьей обработки в кислоте,—применял кипячение в дистиллированной воде в течение 5 минут. Последнему обстоятельству—дополнительной обработке королька водой—он придавал существенное и важное значение, что и подтвердил полученными результатами, сведенными в следующую таблицу IV.

Табл. IV.

№ № опы- тов.	ВЗЯТО ДЛЯ ОПЫТА.				Определено золота в числах золо- того разно- веса.	Разница проб.	Примечание.
	Au	Ag	Cu	Cd			
	в числах золотого равновеса, т. е. 0,5 гр. = 1000 частей.						
1	950	—	50	2380	950,2	+ 0,2	
2	900	—	100	2250	900,2	+ 0,2	
3	850	—	150	2140	850	0	
4	800	—	200	2000	800,4	+ 0,4	
5	750	—	250	1900	750,2	+ 0,2	
6	950	50	—	2380	950	0	
7	900	100	—	2250	900,6	+ 0,6	
8	850	150	—	2140	850,2	+ 0,2	
9	800	200	—	2140	799,6	+ 0,4	
10	750	250	—	2000	750,2	+ 0,2	
11	900	50	50	2250	902	+ 2,0	
12	900	100	—	2250	900	0	
13	800	150	50	2250	799,4	— 0,6	
14	700	250	50	2250	700	0	
15	600	300	100	2200	600	0	
16	500	400	100	2000	500,2	+ 0,2	
17	400	500	100	2000	400,2	+ 0,2	
18	250	650	100	2000	250	0	
19	50	800	150	2000	50	0	
20	25	900	75	2000	24,8	— 0,2	

без кипячения  
с водой.

Таким образом, дополнительная обработка королька кипячением в воде, способствуя удалению нитратов, действительно является усовершенствованием, т. к. она позволила Краусу достичь большей точности определения.

Однако отметим, что Краус пользовался при последнем ряде опытов не готовыми сплавами, а приготовляя их каждый раз сплавлением определенных количеств металлов, весом в сумме 0,5 гр., с кадмием непосредственно в королек, поступавший затем в дальнейшую обработку. Считая метод квартования с кадмием обладающим большими преимуществами перед обычной купеляцией, и полагая, что он пришел к правильным результатам, решающим вопрос о точности метода, Краус все же замечает, что желательно было бы, чтобы последний был «vergleichsweise und näher geprüft»—сравнительно и ближе исследован в различных пробирных учреждениях, ведущих повседневно опробование золотосодержащих сплавов. К сожалению, сам Краус такого сравнительного (с купелированием) исследования сплавов с применением предложенного им способа обработки металлического королька не произвел.

Результаты, полученные Краусом, проверялись Balling'ом, который во второй своей работе<sup>1)</sup> исследовал новый ряд сплавов—различных комбинаций Au, Ag, Cu с платиной. Главнейшей целью этой работы являлось выяснение влияния платины на определение золота кадмиевым методом, что само по себе не лишено интереса, но она также интересна и в том отношении, что опыты были проведены с применением способа обработки металлического королька, предложенного Краусом.

<sup>1)</sup> Oest. Ztchr. f. Berg u. Httw., 1881, № 4, стр. 53.



Результаты этой работы, представленные в нижеследующей таблице V, показывают на первый взгляд довольно удовлетворительную точность определения, но при детальном рассмотрении оказывается, что в расчетах Balling'ом допущены существенные ошибки. Сплавы для своих опытов он готовил следующим образом: точно взвешивал произвольные количества компонентов будущего материала в различных комбинациях, сплавлял их и рассчитывал затем по исходным весам процентный состав полученного сплава. От приготовленного таким образом ряда материалов он брал навески и определял в них содержание золота кадмиевой пробой и расчетным путем, сравнивая затем эти цифры. При проверке оказалось, что содержание золота в большинстве навесок было рассчитано неправильно. Так, напр., в 3-ем опыте Balling дает содержание золота 0,1850 гр. в навеске 0,2229 гр. сплава, в который входит 11,215% Cu и 0,852% Pt, тогда как на самом деле золота в ней должно быть:

$$\frac{0,2229 \cdot [100 - (11,215 + 0,852)]}{100} = 0,1960 \text{ гр.}$$

Кадмиевой же пробой определено в этой навеске 0,1850 гр. золота, следовательно, разница составляет  $0,1850 - 0,1960 = -0,0110$  гр. или в пробах:  $\frac{-0,0110 \times 1000}{0,2229} = -49,3$ , а между тем по Balling'у эта разница = 0.

Исправленные таким образом цифры приведены в той же табл., в гр. 4.

Таблица V.

№ опытов.	Сплав золота с содержанием.			1. Навеска сплава А гр.	2. Содержит-ся золота в навеске по Balling'у гр.	3. Определено золота кадмиевой пробой. б гр.	4. Действитель-но содержа-ся золота в навеске (испр.) а гр.	Разница.	
	Ag %o/o	Pt %o/o	Cu %o/o					b - a гр.	(b-a).1000 А проб.
1	—	16,290	1,253	0,1995	0,1645	0,1646	0,1645	+ 0,0001	+ 0,5
2	—	15,111	0,699	0,2144	0,1805	0,1805	0,1805	0	0
3	—	11,215	0,852	0,2229	0,1850	0,1850	0,1960	- 0,0110	- 49,3
4	—	21,922	0,941	0,2559	0,2028	0,2029	0,1974	+ 0,0055	+ 21,5
5	—	7,293	1,094	0,1371	0,1256	0,1259	0,1256	+ 0,0003	+ 2,2
6	10,259	23,536	0,905	0,1657	0,1080	0,1080	0,1082	- 0,0002	- 1,2
7	8,497	23,072	0,562	0,1777	0,1205	0,1205	0,1206	- 0,0001	- 0,6
8	11,064	23,182	0,948	0,1898	0,1230	0,1232	0,1230	+ 0,0002	+ 1,1
9	—	—	1,024	0,2071	0,2050	0,1765	0,2049	- 0,0284	- 137,1
10	—	—	1,377	0,2429	0,2396	0,2400	0,2396	+ 0,0004	+ 1,6
11	33,268	—	0,529	0,2090	0,1560	0,1565	0,1384	+ 0,0181	+ 86,6
12	33,456	—	0,490	0,1739	0,1672	0,1665	0,1149	+ 0,0516	+ 296,7

Эти данные позволили Balling'у сделать вывод, что платина, удаляясь без труда азотной кислотой вместе с кадмием и, особенно, с серебром, не влияет заметно на точность определения золота кадмиевым методом, если входит в

сплав в количестве, не превышающем 1%. Однако, как видно из таблицы V, исправленные цифры сильно изменяют картину и становится затруднительным сказать, что, собственно, является причиной такой пестроты результатов: присутствие ли платины, недостатки ли самого метода, или что либо другое <sup>1)</sup>.

Упомянутыми исследованиями Balling'a, Jartner'a и Kraus'a и исчерпываются экспериментальные работы, посвященные кадмиевой пробе. Данные их о степени точности последней, как видим, мало определены и недостаточно согласны. Они согласны, пожалуй, лишь в том, что говорят, вообще, за бóльшую или меньшую степень *неточности* метода. Что касается пределов этой неточности, то они остаются не выясненными ибо, хотя исследования Kraus'a и дают стройный ряд цифр, но вторая работа Balling'a их не подтверждает. Вместе с тем в новейших курсах пробирного искусства, как указано выше, точность кадмиевой пробы характеризуется, как приближенная, достигающая 3-го или 4-го десятичного знака <sup>2)</sup>, что скорее согласуется с данными Balling'a, нежели Kraus'a.

Таким образом, литературные источники не дают аналитику, пожелавшему воспользоваться кадмиевым методом для опробования сплавов, прочного основания, на которое он мог бы положиться без предварительной проверки пределов допускаемой ошибки определения.

С целью произвести такую проверку и выяснить возможность практического осуществления метода Balling'a и была предпринята настоящая работа.

Было предположено сначала опробовать кадмиевым методом ряд искусственно приготовленных сплавов с различным содержанием золота в них и, установив степень точности, проверить ее затем на промышленных сплавах. При этом в качестве основного условия было принято положение: производить сравнение полученных результатов с пробой обычного купелирования. В пользу этого условия говорят следующие соображения:

1) определение золота купелированием весьма точно—не ниже 0,2 проб <sup>3)</sup>,  
 2) в виду ливации и окисления меди при приготовлении сплава, проба его, рассчитанная по исходным весам компонентов, редко совпадает с истинной, поэтому сравнение результатов кадмиевой пробы с такой рассчитанной пробой не может быть надежным,

и 3) хотя прием Kraus'a—навешивание составных элементов отдельно для каждого опыта, и сравнение полученного в результате опыта веса королька с весом золота, помещенного в навеску, и является заманчивым, но он требует абсолютно чистого золота и, кроме того, нет уверенности, что поведение компонентов при обработке королька будет такое же, как при опробовании готового сплава, поэтому такой прием тоже не может быть применен при проверке результатов кадмиевой пробы.

Для выполнения намеченного из имевшихся в лаборатории различных остатков золота был приготовлен первый ряд исходных сплавов, для чего эти остатки сначала были сплавлены в криптовой печи в графитовом тигельке и полученный корольок прокован и прокатан в пластинку для удобства взятия навесок от него. Далее материал был подвергнут опробованию купелированием, которое показало следующий состав его:

Au —	961,2	проб
Ag —	21,8	»
Лигатуры	17,0	»
	1000,0	»

1) Кстати заметим, что и здесь Balling ограничивается точностью взвешивания до 0,1 mgr.

2) Можно предполагать, что авторы этих курсов основывались при таком утверждении на неопубликованных собственных опытах.

3) Т. К. Rose в The Met. of Gold (1906, стр. 489) указывает, что при точности весов 0,025 mgr. точность определения не превышает 0,15 проб, а при точности весов 0,01 mgr. она достигает  $\pm 0,02$  пробы.

Некоторое количество этого материала послужило одним из исследуемых сплавов, а из остальной части, путем сплавления с чистым серебром и электролитной медью, были приготовлены другие исходные сплавы с расчетом, чтобы иметь в них различные градации содержания золота, при чем присадка меди и серебра во всех случаях производилась в отношении 2:1. Полученные по сплавлению корольки прокатывались в пластинки, из которых нарезалась стружка. После чего эти материалы были исследованы параллельным опробованием по методу купелирования и методу Balling'a.

Опробование купелированием во всех случаях производилось при следующих условиях.

1) На корольковых весах отвешивались 3 навески для каждого сплава по 250 mgr., из которых 2—в качестве контропроб,

2) квартование с серебром производилось в отношении:

$$\text{Ag: Au} = 2,0 - 2,2:1;$$

при таком отношении достигается наибольшая точность определения, что ясно показывают следующие данные Rose<sup>1)</sup>, которые являются результатом большого числа однородных опытов:

Отношение серебра к золоту . . . . .	2,71	2,50	2,00
Засада серебра в корточке, частей на 1000 . . . . .	0,766	0,755	0,655
Потери золота . . . . .	0,292	0,208	0,062
Surcharge (алгебраическая сумма) . . . . .	0,292	0,208	0,062

3) Присадка пробирного свинца делалась по таблице Kandelhardt'a, частью в виде фольги, в которую заворачивалась навеска сплава и частью в виде шариков.

4) Купелирование осуществлялось в капелях фирмы Morgan, Battersea.

5) Корточки разваривались согласно указанию Т. К. Rose<sup>2)</sup>: сначала корточка кипятилась 25 мин. в 25 см.<sup>3</sup> предварительно нагретой азотной кислоты у. в. 1,2, нитрат серебра сливался и колбочка промывалась горячей водой; затем наливалось 20 см.<sup>3</sup> горячей азотной кислоты у. в. 1,3, опускался кусочек промытой водой пемзы и кипячение продолжалось еще 15 минут, после чего кислота сливалась и корточка промывалась декантацией 3 раза горячей водой и 2 раза холодной; дальнейшие манипуляции обычные.

6) Взвешивание золота производилось на корольковых весах с точностью до  $\pm 0,02$  mgr., при чем, в случае, если по крайней мере две корточки давали совершенно совпадающие веса, проба сплава рассчитывалась по этим последним, что обычно и получалось.

Опробованные купелированием сплавы подвергались затем испытанию методом Balling'a, производившимся следующим образом. Для обработки королька был принят путь, указываемый Schiffner'ом<sup>3)</sup>, как наиболее новый: двукратно-кипячение в азотной кислоте—первое в кислоте у. в. 1,2 в течение 60 минут и второе—в кислоте у. в. 1,3—10 минут и затем кипячение в дистиллированной воде—5 минут. Последующая промывка королька, переведение в тигелек прокаливание и т. д. производилось, как и при пробе купелированием. На опробование бралось по 2 навески сплава по 250 mgr. и каждая обрабатывалась особо<sup>4)</sup>. Присадка кадмия—в  $2\frac{1}{2}$  кратном количестве от веса золота, за вычетом имеющихся в сплаве Cu и Ag. При таком количестве кадмия корольки металлов, согласно указаниям всех авторов, обладает наибольшей способностью сопротивляться разрушению при разваривании.

<sup>1)</sup> The Met. of Gold, 1906, стр. 486.

<sup>2)</sup> Ibid, 480.

<sup>3)</sup> Einf. in. die Pbobierkunde, 1912, стр. 108.

<sup>4)</sup> K'laus обрабатывал по 2 королька в одной колбе.

Во избежание потерь золота при сплавлении с кадмием, могущих произойти от неполного сплавления материала с ним, и механических—при перенесении навески в тигелек с цианистым калием, эта операция производилась следующим путем. Из кадмия, очень легко поддающегося механической обработке, вальцовкой приготавливалась «фольга», толщина которой регулировалась так, чтобы требуемое количество кадмия для одной пробы имело вид пластинки около 3 см. в квадрате; полученный листок складывался в так называемый «карман» (как это делается при изготовлении фильтра из бумаги), в него помещалась навеска и заворачивалась в «пакетик», который тогда опускался в предварительно расплавленный в тигельке цианистый калий.

Взвешивание золота и здесь производилось на тех же корольковых весах, что и при пробе купелированием, при чем, в случае значительного несоответствия обоих результатов, бралась третья навеска для контроля.

Результаты произведенных при этих условиях опытов с указанным выше первым рядом сплавов представлены нижеследующей таблицей VI.

Табл. VI.

Исследуемый материал.	Проба купелированием.	Присадка кадмия.		Проба определенная кадмиевым методом.	Характер королька.	Разница проб.	Примечание.
		Кратно по отношению к золоту.	В навеску мгр.				
Сплав № 1	961,2	2 $\frac{1}{2}$	590	975,6	соверш. разв.	+ 14,4	
»	»	»	»	977,2	»	+ 16,0	
»	»	»	»	984,0	наполнов.	+ 22,8	
»	»	3 $\frac{1}{2}$	830	963,6	»	+ 2,4	
» № 2	865,4	2 $\frac{1}{2}$	500	877,6	цельный	+ 12,2	
»	»	»	»	877,4	»	+ 12,0	
»	»	»	»	877,8	наполнов. разв.	+ 12,4	
»	»	3 $\frac{1}{2}$	730	861,2	соверш. »	- 4,2	
» № 3	751,2	2 $\frac{1}{2}$	410	769,8	цельный	+ 18,6	
»	»	»	»	769,8	наполнов. разв.	+ 18,6	
»	»	»	»	770,2	цельный	+ 19,0	
»	»	3 $\frac{1}{2}$	595	748,0	соверш. разв.	- 3,2	
» № 4	594,4	2 $\frac{1}{2}$	275	614,0	цельный	+ 19,6	
»	»	»	»	613,4	наполнов. разв.	+ 19,0	
»	»	»	»	615,0	»	+ 20,6	
»	»	3 $\frac{1}{2}$	430	590,0	соверш. »	- 4,4	
»	»	3	350	610,2	цельный	+ 15,8	разварив. производил. в воздушной бане.

Разница в определениях кадмиевым методом и купелированием, как видим, получилась значительная. Но так как опыты производились с заведомо загрязненным золотом, пошедшим на приготовление исходных сплавов, то можно думать, что причина высокой разницы лежит в том, что один из загрязняющих элементов, повидимому свинец, находившийся быть может в незначительном количестве, все же сильно способствовал задерживанию посторонних элементов в золотом корольке. Такое предположение оправдывалось следующими ненормальностями, наблюдаемыми при выполнении опытов. Исследуемые сплавы при прокатке в пластинку, даже после отжига, проявляли сильную хрупкость, не исключая и исходного сплава № 1, несмотря на его высокопробность. В момент опускания пакетика навески в расплавленный цианистый калий сплавление металлов сопровождалось вспышкой голубоватым

пламенем и отделением от жидкого королька значительного количества хлопьевидного, не сплавляющегося с последним, черного цвета осадка<sup>1)</sup>. Далее, при кипячении в кислотах и, особенно, в воде корольки легко рассыпались, часто в тонкий порошок, который при дальнейшем прокаливании не имел ни малейшей склонности к спеканию в одно целое. Цвет такого порошка и после прокаливании оставался коричневым, обуславливаясь присутствием образующихся при прокаливании окислов ( $CdO$ ,  $CuO$ ,  $PbO$ ).

Что действительно посторонние элементы задерживались в золотом корольке, образуя так называемую «засадку», было установлено следующим образом. 3 королька золота (после взвешивания) были растворены в небольшом количестве царской водки, раствор—дважды выпарен с  $HCl$  и разбавлен водой, при этом выпал осадок  $AgCl$ —чем было доказано присутствие серебра. После отстаивания  $AgCl$  было отфильтровано, фильтрат выпарен до малого объема, золото осаждено сернистым газом, отфильтровано и в фильтрате определены  $Cu$  и  $Cd$ ,—первая реакцией с аммиаком, второй осаждением сернистым водородом из цианистого комплекса.

Основываясь на указании Balling'a, что при большем количестве присаживаемого кадмия отделение золота от посторонних металлов происходит лучше<sup>2)</sup>, с целью выяснения возможности уменьшения засады был поставлен ряд опытов с  $3\frac{1}{2}$ -кратным количеством кадмия. Результаты этого ряда опытов показаны в той же табл. VI. Они как будто подтверждают это указание, но здесь выступило новое обстоятельство—неизбежность механических потерь, благодаря тому, что корольки в этих случаях рассыпались в мелкую пыль, собирание которой затруднительно. Испытание корольков этого ряда опытов на засаду показало присутствие последней и, повидимому, в том же количестве, как и в предыдущем случае и, следовательно, отрицательные «разницы» табл. VI в большей части обуславливались именно механическими потерями золота<sup>3)</sup> и лишь в меньшей—влиянием количества кадмия. Чтобы доказать это положение, необходимо было при разваривании сохранить корольки в целой форме. Предварительными опытами было установлено, что при кипячении в воздушной бане это без труда удается, т. к. колбочка в ней равномерно нагревается по всей поверхности и поэтому при кипении не происходит толчков, вызываемых местным перегревом; данные для одного из таких опытов со сплавом № 4 показаны в табл. VI—они подтверждают упомянутое предположение.

Опыты с данным рядом сплавов на этом были оставлены, они послужили в качестве предварительных. В дальнейшем было решено произвести ряд таких же опытов при совершенно тех же условиях, но со сплавами, приготовленными из химически чистых металлов.

Для означенной цели химически чистое золото готовилось из имевшихся в лаборатории корточек от разваривания по способу Krüss'a<sup>4)</sup> с изменением некоторых деталей в отделении от серебра и, главным образом, с изменением способа осаждения золота, которое производилось насыщением чистого раствора хлорного золота сернистым газом. Губчатое золото после осаждения, просушки и прокаливании непосредственно поступало для приготовления сплавов.

Химически чистое серебро готовилось из хлористого путем двукратного восстановления металла содой; после вторичного восстановления серебро отливалось в изложницу в виде пластины и прокатывалось далее в тонкую ленту, из которой нарезались «квартовки».

Медь применялась электролитная марки Kahlbaum.

<sup>1)</sup> Состоявшего, повидимому, главным образом из  $CdO$  и углерода. Реакцией с  $SnCl_2$  золота в этом осадке не было обнаружено.

<sup>2)</sup> Oest. Ztschr. f. Berg u. Httaw, 1879, № 50.

<sup>3)</sup> Кстати заметим, что отрицательные различия в данных Balling'a, вероятно, обязаны этой же причине; сам Balling воздерживается от объяснения этого явления.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen, 273—283, (1887), стр. 43.

Из полученных таким образом очищенных материалов было приготовлено 5 сплавов различной концентрации золота, путем сплавления определенных количеств металлов в шамотовом тигельке под углем на горелке Мекера с дутьем, при чем присадка меди и серебра производилась, как и в предыдущем ряде сплавов в отношении 2:1. Корольки по сплавлению были очищены от угля, прокатаны в пластинки и нарезаны в стружки. Низкопробные сплавы № 8 и № 9 перед последней операцией предварительно были очищены кипячением в слабой серной кислоте от тонкой пленки окиси меди, которая образовывалась при отжиге, оказавшемся необходимым для прокатки этих материалов, в виду их жесткости <sup>1)</sup>. Остальные сплавы не нуждались в отжиге и поверхность пластинок было достаточно чиста.

При исследовании этих сплавов были также проведены опыты с  $3\frac{1}{2}$ -кратным количеством присаживаемого кадмия, при чем разваривание корольков в этих случаях осуществлялось в воздушной бане. Кроме того, с целью выяснения возможности сокращения времени разваривания, дополнительно были сделаны еще опыты с продолжительностью кипячения в первой кислоте 40—45 минут.

Полученные результаты для этого ряда опытов сведены в нижеследующую табл. VII, при чем звездочками в ней отмечены опыты с сокращенной продолжительностью кипячения.

Табл. VII.

№№ сплавов.	а Проба, определенная купельпрованем.	б Проба, определенная кадмиевым методом. Cd (+ Cu + Ag): Au = $2\frac{1}{2}:1$	Характер корольков кадмиевой пробы. (b)	Разница (b-a) проб.	с Проба определенная кадмиевым методом. Cd (+ Cu + Ag): Au = $3\frac{1}{2}:1$	Характер корольков кадмиевой пробы. (c)	Разница (c-a) проб.
5	949,0	952,3*)	целый	+3,3	951,6*)	целый	+2,6
		943,8	разв. до пыли	-5,2	951,2*)	»	+2,2
		950,8	целый	+1,8	949,2	»	+0,2
6	850,2	851,6	разв.	+1,4	851,0	разв.	+0,8
		851,8	целый	+1,6	850,8	целый	+0,6
7	748,2	748,2	разв.	0	747,2	целый	-1,0
		748,2	целый	0	749,2	»	+1,0
8	601,0	604,4*)	целый	+3,4	600,8	разв.	-0,2
		603,4	разв.	+2,4	602,0	целый	+1,0
		604,4*)	целый	+3,4			
9	503,2	504,8*)	разв.	+1,6	505,4*)	целый	+2,2
		505,4*)	целый	+2,2	505,4*)	»	+2,2
		501,4	разв. до пыли	-1,8	503,6	»	+0,4

<sup>1)</sup> Но не хрупкости, как в предыдущем ряде сплавов.

Далее, при совершенно аналогичных условиях такого же рода исследования были произведены с четырьмя промышленными сплавами. Последние обычным путем переплавлялись в графитовом тигле, отливались в слитки, от которых на сверлильном станке отбиралась стружка для опробования. Были получены следующие результаты (табл. VIII).

Табл. VIII,

№ сплава.	Определено купелированием			Определено кадмиевым методом Au проб.	Характер корольков кадмиевой пробы.	Разница проб.	Примечание.
	Au проб.	Ag проб.	Лигатуры проб.				
I	914,6	—		917,2	разв.	+2,6	} продолжи- тельность кипячения в первой кис- лоте - 45 ми- нут.
				914,4	> до пыли	-0,2	
				913,8	тоже	-0,8	
II	834,8	107,6	57,6	835,8	целый	+1,0	
				836,4	,	+1,6	
III	678,6	145,3	176,0	680,8	целый	+2,1	
				681,2	,	+2,5	
IV	582,3	133,3	284,4	585,2	целый	+2,9	
				585,2	,	+2,9	

При выполнении опытов, представленных табл. VII и VIII, явлений, имевших место при исследовании загрязненных сплавов, описанных выше (стр. 98), не наблюдалось: при достаточном внимании значительно легче удавалось предотвратить разрушение королька (даже при  $3\frac{1}{2}$ -кратном количестве кадмия), а если он и рассыпался, то на крупные частички, которые легко собирались в корольки и при последующем прокаливании также легко спекались в одно целое, как и корточки при купелировании, приобретая цвет золота. Вспышка голубоватым пламенем при сплавлении с калием наблюдалась и при этих опытах, но отделение от королька хлопьевидного осадка здесь было незначительно.

Полученные результаты (табл. VII и VIII) указывают на степень точности метода Balling'a, как не превышающую 2—3 проб и при  $3\frac{1}{2}$ -кратной присадке кадмия и обработке королька в первой кислоте не менее 60 минут, — как достигающую 1,0 пробы, что мало отличается от данных Kraus'a, который при аналогичных опытах получил таковую — около 4 проб (табл. III). Но Kraus, приписывая такую малую степень точности задерживанию азотно-кислого кадмия в порах королька, показал вторым рядом своих опытов, что до некоторой степени это явление может быть избегнуто, если применять дополнительную обработку королька водой и, что тогда степень точности может быть достигнута не ниже 0,6 проб. Во всех моих опытах дополнительное кипячение корольков в воде было, как обязательное условие и, несмотря на это, последняя цифра Kraus'a ими не подтвердилась.

Рассмотрение табл. VII и VIII показывает, что метод Balling'a дает всегда привесы и что неточность его обуславливается исключительно «заса-

дой» металлов<sup>1)</sup>, ибо отрицательные «разницы» получались только тогда, когда золотой королек рассыпался до пылевидного состояния и, следовательно, были неизбежны механические потери. То же самое можно усмотреть и из данных Краус'а: почти во всех случаях он получал привесы, не исключая и второго ряда опытов (табл. IV).

Такая засада, как известно, и при методе купелирования является неизбежной и довольно значительной: на стр. 97 мы видели, что она составляет около 0,7 проб и часто при нормальных условиях работы в корточке остается серебра от 1,0 до 1,2 проб<sup>2)</sup>. Но при купелировании имеются также потери золота через улетучивание, всасывание капелю и растворение в кислоте и эти потери по случайности как раз компенсируются засадой настолько, что определение золота купелированием является весьма точным методом.

Подобной компенсации при кадмиевой пробе в большинстве случаев не происходит, ибо единственный возможный источник потерь золота—растворение при разваривании, очевидно, недостаточно велик, а, благодаря неудобной для растворения металлов форме, королька (шаровидной), это растворение затруднено и засада достигает больших размеров, чем при купелировании, при чем она редко бывает постоянной даже при совершенно аналогичных условиях работы, завися от каких то случайностей. На это указывает то обстоятельство, что золотые корольки от одного и того же сплава, опробованного одинаковым образом, все же редко совпадают по весу. Лишь при некоторых условиях эта компенсация иногда наступает и при кадмиевой пробе, т. к. некоторые опыты, как это видно из табл. III, IV, VII и VIII, дают разность равную 0. И, очевидно, имеются факторы, способствующие осуществлению такой компенсации. В предыдущих опытах было показано, напр., что большее количество присаживаемого кадмия и продолжительность кипячения являются одними из таких факторов, ибо они способствуют уменьшению засады. Этими факторами могут быть также интенсивность кипячения, концентрация кислоты и т. п.

Обращаясь к условиям выполнения второго ряда опытов Краус'а, замечаем, что здесь в качестве первой кислоты, как упомянуто выше, Краус применял сразу кислоту у. в. 1,3 и достигнутая им при этих опытах точность определения около 0,2—0,6 проб, не подтвердившаяся моими опытами, при которых применялась кислота у. в. 1,2, может быть приписана не только дополнительной обработке королька водой, как это утверждает Краус, но также и применению при разваривании более концентрированной первой кислоты. Можно предполагать, что последняя, благодаря более энергичному растворяющему действию в отношении посторонних металлов, а также и—самого золота, особенно в присутствии обильного количества окислов азота<sup>3)</sup>, выделяющихся в начале действия кислоты на королек,—является одним из вышеуказанных факторов. С целью убедиться в этом предположении было поставлено несколько опытов, при которых кипячение королька производилось дважды в азотной кислоте у. в. 1,3—в первой—60 мин. и во второй—10 мин. и один раз с водой в течение 5 мин. Материалами для этих опытов послужили те же сплавы, что и для предыдущих. При этом получены следующие результаты (табл. IX).

<sup>1)</sup> Наличие засады из Ag, Cu и Cd была и в этом случае фактически установлена обработкой 28 корольков золота указанным на стр. 99 путем.

<sup>2)</sup> Т. К. Rose, The Met. of gold, 1906, стр. 485.

<sup>3)</sup> Окислы азота образуют азотистую кислоту, которая по указанию Rose (The Met. of gold, стр. 484) растворяет золото, если в сплаве нет серебра, а т. к. при квартовании с кадмием в корольке включается мало серебра, то растворение золота в этом случае в присутствии окислов азота может иметь место.



Таблица IX.

№№ сплавов.	П Р О Б А.		Характер корольков кадмиевой пробы.	Разница проб.
	Купелпро-ваннем.	Кадмиевая.		
6	850,2	851,2	целый	+ 1,0
		850,6	>	+ 0,4
II	834,8	835,6	целый	+ 0,8
		835,4	>	+ 0,6
8	601,0	600,3	слегка разв.	- 0,7
		600,3	> >	- 0,7

При выполнении опытов было замечено, что растворение посторонних металлов в первой кислоте протекало энергичнее, чем в предыдущих опытах, и без ущерба стойкости золотого королька; напротив, последний при такой обработке удавалось легче сохранить в неразрушенной форме без особых предосторожностей, на что также указывает и Краус в вышецитированной статье.

Что касается степени точности, то, как видим, она повысилась до 0,7 — 1,0 пробы, но, принимая во внимание, что здесь навески составляли 0,25 гр., возможно допустить,

что при больших навесках точность метода может повыситься до 0,5 пробы, на каковую указывает Краус данными второго ряда своих опытов (табл. IV), для которых он брал навески 0,5 гр.

Следовательно, способ обработки металлического королька, примененный в последних опытах, можно считать наиболее правильным, дающим наилучшие результаты. И степень точности метода Balling'a при таком способе работы может быть охарактеризована, как достигающая 1,0 пробы всегда в сторону привеса, если корольки золота сохранили свою форму. Лишь при более тщательной и длительной обработке и навесках сплава в 0,5 гр. — точность определения может быть достигнута 0,5 пробы.

Замечу, кстати, что поучительным примером того, что может дать кадмиевый метод при опробовании загрязненных сплавов, являются цифры табл. VI.

Практическое выполнение этого метода при опробовании сплавов золота с означенной степенью точности 0,5—1,0 пробы, выработанное в согласии с литературными указаниями и на основании собственного опыта, представляется в следующем.

Навеску 500 мгр. сплава, завернутую, как описано выше, в кадмиевую фольгу, взятую приблизительно в  $2\frac{1}{2}$ —кратном количестве от веса золота, содержащегося в навеске, опускают в ванну из 3—4 гр. цианистого калия, расплавленного на газовом, спиртовом или керосиновом пламени в фарфоровом тигельке (емкостью около 10 см<sup>3</sup>). В начале пакетик держится на поверхности KCN, затем кадмий начинает плавиться и навеска опускается на дно, где металлы окончательно сплавляются в жидкий подвижной корольки. Сплавление длится не более  $\frac{1}{2}$  минуты, после чего тигелек снимают с горелки, дают ему вполне остыть и затем погружают в стакан с горячей водой, в которой цианистый калий быстро растворяется, освобождая металлический корольки<sup>1)</sup>. Последний извлекают из стакана пинцетом и промывают водой. В это время в растворительную колбу<sup>2)</sup> помещают около 25 см.<sup>3</sup> азотной кислоты уд. веса 1,3 и нагревают газовым или керосиновым пламенем на асбестовой сетке. Когда из горлышка колбы появятся пары азотной кислоты, в нее, не прекращая нагревания, вводят пинцетом корольки металлов. Тотчас начинается бурное кипение с обильным выделением окислов азота; последние

<sup>1)</sup> В виду ядовитости синильной кислоты, при всех операциях с KCN необходимо соблюдать осторожность, производя их в вытяжном шкафу.

<sup>2)</sup> Совершенно такую же, какая применяется при разваривании корточек от купелпробования.

через несколько минут исчезают и кипение становится спокойным и ровным, и его продолжают не менее 1 часа. После чего декантацией удаляют нитраты из колбы, последнюю промывают горячей дистиллированной водой, приливают 15—20 см.<sup>3</sup> нагретой почти до кипения азотной кислоты уд. в. 1,3 и снова кипятят не менее 10 минут. Затем кислоту удаляют, снова промывают колбу горячей водой, приливают 15—20 см.<sup>3</sup> нагретой до кипения дистиллированной воды и кипятят еще 5 минут. Далее сливают воду, промывают колбу дважды горячей водой и один раз холодной. Слив последнюю промывную воду, колбочку наполняют до верха дистиллированной водой и опрокидывают в фарфоровый тигелек. Затем, как обычно, золото сушат, прокаливают и взвешивают.

Если кипение во второй кислоте начинается с трудом, обнаруживая признаки возможных толчков, то в колбочку, во избежание разрушения королька, опускают прокипяченный в воде кусочек пемзы, шамота или, как рекомендует Краус, — кусочек древесного угля. Часто и без этих средств королек удается сохранить не разрушенным, особенно, когда применяют воздушную баню при разваривании. В случае разрушения королька до пылевидного состояния, пробу надо считать потерянной, что, впрочем, при достаточном внимании случается весьма редко.

Число навесок сплава для контроля должно быть не менее трех.

При отвешивании требуемого количества кадмия нужно знать предварительно хотя бы приблизительно пробу сплава, но если она не известна, то это не является необходимым, как видно из следующего. Табл. VII показывает, что 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—кратное количество кадмия от веса золота не только не понижает степень точности метода, но даже повышает ее, поэтому, если присадка кадмия будет находиться в пределах от 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> до 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—кратного количества от золота, то можно рассчитывать на получение точности определения не ниже 0,5—1,0 пробы. На основании этих соображений составлена нижеследующая табличка, по которой можно при опробовании определять присадку кадмия, беря кратное от навески сплава, руководствуясь при этом определением пробы сплава на глаз по цвету слитка или стружки:

При пробе от 1000 до 850 . . . . .	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —кратн. от навески		
» » » 850 » 700 . . . . .	2	»	»
» » » 700 » 550 . . . . .	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	»	»
» » » 550 и ниже . . . . .	1	»	»

т. е., если проба сплава по цвету, напр., определена около 800, то при навеске в 500 mgr., кадмия нужно взять  $0,5 \times 2 = 1,0$  гр. Присадка кадмия, взятая по этой табличке, всегда находится в пределах от 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> до 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—кратного количества от веса золота, указанные же градации проб при некотором опыте легко различимы на глаз. При этом лишь необходимо более внимательное и осторожное разваривание королька, во избежание его разрушения. Впрочем, применение при разваривании воздушной бани<sup>1)</sup> может гарантировать целостность королька.

Одно определение методом Balling'a при 3 навесках, считая с момента отвешивания последних, занимает 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—3 часа времени, из которых 1 час разваривания в первой кислоте не требует никакого внимания и может считаться свободным. Как видим, экономия во времени, по сравнению с пробой купелированием, получается не менее 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> часов и составляется за счет тяжелой, требующей искусства, работы у муфеля и механической обработки корольков.

<sup>1)</sup> В случае отсутствия, воздушная баня легко может быть изготовлена из нескольких кусков асбестового картона.

Метод не требует какого-нибудь специального лабораторного оборудования: обыкновенные фарфоровые тигли (служба которых неограничена), горелки, колбочки и т. п., доступные для любой лаборатории приборы, позволяют без особых затрат осуществить опробование этим методом—и в этом его главное преимущество.

Что касается материалов и топлива, то расход их при опробовании кадмевым методом является ничтожным: 10—12 гр. цианистого калия, 2—4 гр. металлического кадмия, обычное количество азотной кислоты и небольшое количество горючего для работы горелок в течение около 1½ часов,—это все, что требуется на одно определение. Расход этот растет пропорционально числу проб.

Не лишне отметить, что, если при опробовании сплавов требуется также определение лигатуры, то оно легко и быстро может быть произведено при методе квартования с кадмием попутно с определением золота (с достаточной для этого метода степенью точности). Для этого собирают в эрленмейеровскую колбу сдекантированные кислоты от разваривания и промывные воды и в них определяют серебро титрованием роданистым аммонием по Volhard'у<sup>1)</sup>. Как показал Kraus<sup>2)</sup>, определение серебра при этом получается с точностью не ниже 2,0 проб. Лигатура может быть вычислена по разнице. Таким образом, и с этой стороны метод Balling'a не составляет затруднений.

На основании всего вышеизложенного можно сделать следующий вывод. Определение золота в сплавах методом квартования с кадмием, давая степень точности не превышающую 0,5—1,0 пробы и редкое совпадение результатов для одного и того же материала, не может служить для целей точного опробования. Для последних метод квартования с серебром остается единственным, незаменимым. В тех же случаях, где указанная степень точности определения золота является допустимой, метод имеет перед купелированием много неоспоримых преимуществ, как в смысле простоты и несложности операций, так в смысле доступности и дешевизны лабораторного оборудования, и—при единичном опробовании—в смысле экономии времени, труда и материалов.

Для целей учета золота в наших золотодобывающих предприятиях, где опробование является единичным и точность его 0,5—1,0 пробы—вполне достаточной, метод Balling'a с успехом может быть применяем, тем более при настоящих экономических условиях, при которых он часто может оказаться единственным практически возможным.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. В. Я. Мостовичу, непосредственным руководством, советами и указаниями способствовавшему выполнению настоящей работы.

1) Метод Volhard'a дает точность определения серебра в сплавах около +4,0 проб, но благодаря потерям при собирании промывных вод и задержке Ag в корольке, здесь происходит некоторая компенсация в степени точности в лучшую сторону. Очевидно, что точный метод, определения серебра по Gay-Lussac'у в этом случае не применим.

2) Dingl. Pol. Journal, Bd. 236, стр. 326.