

334



СОУНЬ им. В.Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

Б2721

СОУНЪ им. В. Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

1

2421

543
90342

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

П. П. ФЕДОТЬЕВА

Профессора Ленинградского Политехнического Института

Второе исправленное и дополненное издание

со многими рисунками в тексте

ВЫПУСК IV

М.В. 1936 г. 1. 9361. 1/2

1944

1928 г.
ОЦЕНОЧНЫЙ

КНИГОХРАНИЛИЩЕ
ОБЛ. БИБЛИОТЕКИ
г. СВЕРДЛОВСК

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.
ЛЕНИНГРАД
1926

12

СОУНБ им. В. Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

Госуд. учебно-практ. школа-тип. имени т. Алексеева. Ленинград. Красная, 1.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Производство минеральных кислот.

Производство серной кислоты.

	Стран.
Сырая (комовая) сера :	
Влажность	7
Бигуминозные вещества. Зола. Мышьяк. Прямое определение серы	8
Удельный вес растворов серы в сернистом углероде	9
Определение серы в газоочистительной массе	9
Колчедан :	
Влажность. Сера	10
Медь	11
Свинец. Цинк	15
Углекислые соли щелочноземельных металлов	17
Мышьяк	18
Селен. Углерод	21
Средний состав серного колчедана разных месторождений	22
Колчеданные огарки :	
Сера	23
Медь. Железо	24
Цинковая обманка :	
Общее содержание серы	25
Утилизируемая сера	26
Цинк	27
Свинец. Кальций. Барий	29
Мышьяк. Углекислота. Фтор	30
Состав цинковой обманки	32
Обожженная цинковая обманка :	
Сера	33
Цинк	35
Анализ газов :	
Печные газы	35
Камерные газы. Отрабатанные газы	37
Сернистая кислота и ее соли	41
Жидкий сернистый ангидрид	42
Исследование серной кислоты :	
Качественное исследование на присутствие окислов азота	43
Количественное определение свободной серной кислоты	43
Азотистая кислота	44
Общее содержание окислов азота	46
Селен. Свинец	48
Железо. Мышьяк	49
Хлористые соединения	52

	Стран.
Удельный вес растворов серной кислоты	53
Влияние температуры на удельный вес серной кислоты	57
Анализ серного ангидрида и дымящей кислоты (олеум)	58
Таблица для определения в дымящей кислоте свободного ангидрида	61
Удельный вес дымящей серной кислоты при 35°	62
Удельный вес концентрированной и дымящей кислоты при 15° и 45°	62
Приготовление смесей олеума	63
Точки плавления серной кислоты и олеума	64
Анализ хлорсульфоновой кислоты	64

Производство азотной кислоты.

Натриевая селитра:

Влажность. Азотная кислота	65
Нерастворимый остаток. Сернонатр. соль. Хлористый натрий. Калий. Иод	67
Хлорнокислая соль	68

Бисульфат:

Свободная кислота. Азотная кислота	68
Окись железа и глинозем	69

Азотная кислота:

Определение общей кислотности. Хлор. Серная кислота	69
Азотистая кислота. Твердый остаток. Железо. Иод	70

Смесь кислот (смесь для нитрования, отработанные кислоты):

Серная кислота. Азотистая кислота. Азотная кислота	71
Вычисление содержания отдельных компонентов	72

Удельный вес растворов азотной кислоты	73
--	----

Влияние температуры на удельный вес азотной кислоты	76
---	----

Контроль при контактном окислении аммиака в кислоту	76
---	----

Производство плавиковой кислоты.

Плавиковый шпат:

Кремнекислота. Железо и алюминий. Кальций. Сернобариевая соль	78
Определение фтора по способу Fresenius'a	79

Плавиковая кислота:

Общая кислотность. Серная кислота	80
Кремнефтористоводородная кислота. Вычисление содерж. HF	81
Удельный вес растворов плавиковой кислоты	81

Сульфат и соляная кислота.

Поваренная соль:

Влажность. Нерастворимый остаток. Хлор. Кальций	82
Серная кислота. Магний	83

Сульфат (заводская сернонатриевая соль):

Свободная кислота	83
Хлористый натрий. Железо. Нераств. остаток. Кальций и магний. Глинозем	84
Сернонатриевая соль	85

	Страв.
Определение хлористого водорода в выходящих газах	85
Исследование соляной кислоты :	
Определение хлористого водорода	86
Серная кислота. Своб. хлор. Железо. Сернистая кислота.	
Мышьяк	87
Удельный вес растворов соляной кислоты	88
Влияние температуры на удельный вес соляной кислоты	89

Производство хлора и хлорных продуктов.

Природная перекись марганца :	
Содержание перекиси	90
Углекислота. Необходимая для разложения кислота	91
Контроль процесса Weldon'a :	
Определение перекиси марганца в отстое	92
Общее содержание марганца. Определение основания	92
Контроль способа Deacon'a	94
Электролитический хлор	95
Жидкий хлор	96
Давление и удельный вес жидкого хлора	96
Известняк и известь :	
Известняк	97
Обожженная известь. Гашеная известь	97
Белильная известь :	
Взятие пробы. Определение деятельного хлора	99
Сравнение проц. содержания деят. хлора с франц. градусами	100
Удельный вес растворов белильной извести	101
Исследование растворов при электролизе хлористых солей :	
Деятельный хлор. Хлорноватая соль	101
Хлор хлористых солей. Углекислота и щелочность	103
Основания	105
Растворимость хлористых щелочей в едких :	
Растворимость хлористого натрия в едком натре	106
Растворимость хлористого калия в едком кали	106
Бертолетова соль :	
Щелока из поглотительных аппаратов	106
Продажная бертолетова соль. Растворим. бертол. соли	107
Растворимость хлорноватонатр. соли в хлорист. натрии	108
Растворимость хлорноватокалиев. соли в хлорист. калии	109
Хлорнокалиева соль	109

Содовое производство.

Сырые материалы для содового процесса Леблана	110
Сырая сода :	
Исследование мутной жидкости	110
Исследование прозрачной жидкости	111
Содовый отвал :	
Полезная щелочь. Общее количество натрия	113
Общее содержание серы и окисляемая сера	113

	Стран.
Сырой содовый щелок :	
Железистосинеродистонатриевая соль	114
Кремнезем, глинозем и окись железа	115
Карбонизированные щелока.	115
Маточные содовые щелока	116
Технический сернистый натрий. Серноватистонатриевая соль	118
Содовый сплав целлюлозных заводов	118
Аммиачно-содовый процесс :	
Сырые материалы. Контроль производства	119
Готовые продукты	120
Анализ продажной соды :	
Нерастворимый остаток. Угленатриевая соль. Едкий натр.	
Сернистый натрий. Сернистонатриевая соль	121
Сернонатр. соль. Хлористый натрий. Железо. Щелочность	122
Продажная двуугленатриевая соль	123
Удельный вес растворов соды	124
Влияние температуры на удельный вес растворов соды	125
Каустическая сода (едкий натр):	
Контроль производства	126
Продажный едкий натр	127
Удельный вес растворов едкого натра	128
Влияние температуры на удельный вес растворов едкого натра	129
Растворимое стекло (силикат натрия):	
Связанная и свободная щелочь. Кремнекислота. Поваренная соль. Нейтральные соли. Другие применения	130
Регенерация серы из содовых отвалов по способу Chance-Claus'a:	
Сера в виде сернистых соединений в содовом отвале	130
Сернист. соединения в карбониз. остатке. Сернистые соединения в щелоках от CaS и Na_2S . Щелочь, известь и серноват. соль в щелоках. Газы из известко-обж. печи и газгольдера	131
Газы из печей Claus'a	132

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ.

Производство серной кислоты ¹⁾.

Сырая (комовая) сера.

Сицилийская сырая (неочищенная) сера поступает в продажу в кусках 28-30 бил. весом; при перевозке куски эти распадаются на более или менее крупные комья и порошок. Лучший сорт (первый) состоит из больших, блестящих, янтарножелтых кусков. II сорт не так блестящ, однако, еще чистого желтого цвета. Главная масса идет в продажу в виде III сорта более матового оттенка и уже не чистого желтого цвета, однако, содержит часто только $\frac{1}{2}\%$ и редко выше 2% золы; в исключительных случаях 4% и более. IV сорт серожелтого цвета может содержать до 25% землистых примесей. Продажная сицилийская сера содержит из летучих веществ лишь очень незначительное количество битумов и большею частью только следы, а то и совсем не содержит As и Se.

Сера из Луизьяны С. А. С. Ш., получаемая по способу Frasch'a, отличается большой чистотой (99,6% S); иногда она содержит некоторое количество нефти.

Влажность. Для предотвращения испарения воды при растирании, высушивают не истертую, но во всяком случае грубо измельченную, среднюю пробу в 100 гр. в течение не очень продолжительного времени при температуре не выше 70° С в сушильном шкафу или на водяной бане.

¹⁾ Основой для отдела кислот, щелочей и солей послужило известное издание Lunge-Berl. Taschenbuch für die anorganisch-chemische Gross-Industrie VI Aufl. (1921). Дополнения сделаны гл. обр. по Lunge-Berl. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden VII. Aufl. (1921), Bd. I и (1922), Bd. II.

Битуминозные вещества. Удаляют серу многочасовым испарением при температуре немного выше 200° (не должно происходить загорания); из взвешенного остатка вычитают найденную, как указано, золу.

Зола. Сжигают 10 гр. во взвешенной фарфоровой чашке и определяют остаток. Иногда встречается в сырой сере уголь. В этом (легко определяемом по наружному виду) случае тотчас по улетучивании серы следует удалить горелку.

Мышьяк. Обрабатывают 10 гр. серы разбавленным аммиаком при $70 - 80^{\circ}\text{C}$, причем As_2S_3 переходит в раствор; фильтруют, вполне нейтрализуют разбавленной азотной кислотой и титруют десятичным раствором AgNO_3 , пока капля жидкости не даст с K_2CrO_4 коричневого осадка. Каждый куб. см. раствора AgNO_3 отвечает $0,041\%$ As_2S_3 . Если As находится в виде мышьяковисто-железной или кальциевой соли (что случается с серой из содовых отвалов), то по экстрагировании CS_2 остаток окисляют царской водкой и поступают, как при анализе колчедана.

Прямое определение серы ¹⁾. Растворяют 50 гр. тонко истертой сырой серы обработанием 200 гр. сероуглерода в закупоренной склянке при обыкновенной температуре; определяют температуру t и уд. вес раствора s , который приводят к 15°C по следующей (годной до 25°C) формуле $S = s + 0,0014 (t - 15^{\circ})$. По числу S определяют помощью приведенной таблицы процентное содержание в растворе серы; по умножении найденного по таблице числа на 4 получают $\%$ содержание в сырой сере S . Быстро выполнимый, но не достаточно точный способ (особенно при заметном содержании в сере смолистых примесей).

Можно *осторожно* окислить серу дымящей азотной кислотой или сплавлением (нагреванием) со смесью калиевой селитры и соды. Образованную серную кислоту определяют в виде BaSO_4 .

Селен определяют сжиганием пробы с селитрой, растворением сплава в соляной кислоте и обработанием сернистой кислотой, причем селен выделяется в виде порошка.

¹⁾ Macagno, Chem. News XLIII — 192; Pfeiffer, Zeitschrift für anorgan. Chemie XV (1897)—194.

Удельный вес растворов серы в сернистом углероде.

В графах S показаны весовые количества серы, приходящиеся на каждые 100 вес. частей CS_2 при $15^\circ C$ (отнесены к воде при $4^\circ C$).

Удельный вес.	S	Удельный вес.	S	Удельный вес.	S	Удельный вес.	S
1,2708	0,0	1,2999	6,4	1,3263	12,8	1,3507	19,2
1,2717	0,2	1,3007	6,6	1,3271	13,0	1,3514	19,4
1,2726	0,4	1,3016	6,8	1,3279	13,2	1,3521	19,6
1,2736	0,6	1,3024	7,0	1,3287	13,4	1,3529	19,8
1,2745	0,8	1,3032	7,2	1,3295	13,6	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3041	7,4	1,3303	13,8	1,3543	20,2
1,2763	1,2	1,3050	7,6	1,3311	14,0	1,3550	20,4
1,2772	1,4	1,3058	7,8	1,3319	14,2	1,3557	20,6
1,2782	1,6	1,3066	8,0	1,3326	14,4	1,3564	20,8
1,2791	1,8	1,3074	8,2	1,3334	14,6	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3083	8,4	1,3342	14,8	1,3577	21,2
1,2809	2,2	1,3091	8,6	1,3350	15,0	1,3584	21,4
1,2819	2,4	1,3100	8,8	1,3357	15,2	1,3591	21,6
1,2828	2,6	1,3108	9,0	1,3365	15,4	1,3598	21,8
1,2838	2,8	1,3116	9,2	1,3373	15,6	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3125	9,4	1,3380	15,8	1,3612	22,2
1,2856	3,2	1,3133	9,6	1,3388	16,0	1,3619	22,4
1,2866	3,4	1,3142	9,8	1,3396	16,2	1,3626	22,6
1,2875	3,6	1,3150	10,0	1,3403	16,4	1,3633	22,8
1,2885	3,8	1,3158	10,2	1,3411	16,6	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3166	10,4	1,3418	16,8	1,3646	23,2
1,2903	4,2	1,3174	10,6	1,3426	17,0	1,3653	23,4
1,2912	4,4	1,3182	10,8	1,3433	17,2	1,3660	23,6
1,2920	4,6	1,3190	11,0	1,3441	17,4	1,3667	23,8
1,2929	4,8	1,3199	11,2	1,3448	17,6	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3207	11,4	1,3456	17,8	1,3681	24,2
1,2947	5,2	1,3215	11,6	1,3463	18,0	1,3688	24,4
1,2956	5,4	1,3223	11,8	1,3470	18,2	1,3695	24,6
1,2964	5,6	1,3231	12,0	1,3478	18,4	1,3702	24,8
1,2973	5,8	1,3239	12,2	1,3485	18,6	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3247	12,4	1,3492	18,8	—	—
1,2990	6,2	1,3255	12,6	1,3500	19,0	—	—

Определение серы в газоочистительной массе.

Экстрагируют 15 гр. высушенной на воздухе массы сероуглеродом в аппарате Сокслэ. При (круглой) колбе 200 к. с. емкостью берут 100 к. с. CS_2 ; нагревают на водяной бане и конденсируют пары

помощью обратного холодильника. 20 экстрагирований достаточно. Сероуглерод теперь отгоняют, последние его остатки удаляют нагретым воздухом. По охлаждении колбу с остатком взвешивают; за вычетом (раньше определенного) веса колбы получают вес серы.

Прямое определение серы в виде BaSO_4 производится, как при колчедане. Если желательно установить то количество серы, которое при сжигании газовой массы будет удержано известью и т. п., следовательно, определить только действительно в виде SO_2 улетучивающуюся серу, то по Pfeiffer'у сжигают 1 гр. сырого вещества путем воспламенения в литровой колбе с кислородом, причем на дне ее находится 25—50 к. с. норм. раствора едкого натра. В заключение прибавляют 1 к. с. нейтральной 30% перекиси водорода и после нагревания и охлаждения титруют нормальной кислотой (метилоранж). Каждый куб. см. израсходованной нормальной щелочи отвечает 1,6% сгоревшей серы.

Колчедан.

Влажность. Грубо измельченный колчедан высушивают при 105°C до постоянного веса. Для следующих проб берут не высушенный колчедан, но тонко истертый и сохраняемый в хорошо закупоренной банке средний образец. Результаты анализа перечисляют на сухой колчедан, для чего делают отдельное определение влажности в средней пробе.

Сера. 1) По Lunge около 0,5 гр. тончайше истертого в агатовой ступке и просеянного колчедана обрабатывают примерно 10 к. с. смеси из 3 объемов HNO_3 уд. веса 1,4 и 1 объема дымящей соляной кислоты (и ту, и другую испытать на H_2SO_4). Растворение удобно производить в конической колбочке, которую (для устранения потерь от разбрызгивания) закрывают вставленной воронкой; если надо, колбочку подогревают. В очень редких случаях выделяется несколько свободной серы, которую можно окислить осторожным прибавлением небольших количеств бертолетовой соли. Выпаривают на водяной бане досуха, повторяют это по прибавлении 5 к. с. соляной кислоты (при чем не должно более выделяться азотистых паров), прибавляют около 1 к. с. концентрированной соляной кислоты и 100 к. с. горячей воды, фильтруют чрез небольшой фильтр и промывают горячей водой. Нерастворимый остаток

можно высушить, прокалить и взвесить; он может содержать кроме кремнезема и силикатов еще сернокислые соли бария, свинца, а также возможно и кальция. Этой связанной серной кислотой, как вполне бесполезной, намеренно пренебрегают. При незначительном количестве остатка его даже не отфильтровывают, а прямо приступают к осаждению аммиаком.

К фильтрату вместе с промывными водами прибавляют в умеренном избытке аммиака и нагревают жидкость 10—15 минут до 60° — 70°C , но не до кипения; жидкость должна все время сохранять совершенно ясный запах NH_3 (иначе осадок будет содержать некоторое количество основной серножелезной соли). Гидрат окиси железа отфильтровывают и промывают. Можно окончить это в самое короткое время ($\frac{1}{2}$ — 1 час), если соблюдать следующие предосторожности: 1) фильтровать горячую жидкость и промывать на фильтре горячей водой; предупреждать образование каналов в осадке, основательно перемешивая каждый раз весь осадок посредством струи из промывалки (при декантации получилось бы слишком много промывных вод); 2) пользоваться достаточно плотной, однако, скоро фильтрующей бумагой; 3) применять вполне правильно сделанные воронки с углом 60° , трубки которых совершенно наполняются жидкостью; можно пользоваться и фильтровальным насосом.

Промывают до тех пор, пока около 1 к. с. промывной воды по прибавлении хлористого бария не будет мутиться даже по истечении нескольких минут. (В каких-либо сомнительных случаях можно посоветывать убедиться позже в полном отсутствии основных сернокислых солей; для этого высушенный осадок гидрата окиси железа сплавляют с небольшим количеством чистой соды и водный раствор сплава пробуют на серную кислоту). Фильтрат с промывными водами не должен значительно превосходить 300 к. с., в противном случае следует его концентрировать выпариванием. По подкислении его чистой соляной кислотой до появления розового окрашивания метилоранжа прибавляют еще 1 к. с. концентрированной соляной кислоты, нагревают жидкость до полного кипения, удаляют горелку и быстро в один прием приливают нагретый предварительно также до кипения раствор хлористого бария. При 10% растворе BaCl_2 и навеске колчедана $\frac{1}{2}$ гр. вполне достаточно 20 к. с., которые отмеривают снабженной меткой пробиркой и в ней же прямо кипятят. Большого избытка BaCl_2 следует избегать, так как иначе результаты будут слишком высоки. По осаждении оставляют все на $\frac{1}{2}$ часа в покое, при чем жидкость за это время должна осветлиться и тотчас может быть еще горячей процежена. Оставлять

на более продолжительное время, даже на ночь, совершенно незачем; охлаждением затруднится только дальнейшая работа. Прозрачную жидкость по возможности вполне декантируют чрез фильтр или тигель Goosch-Neubauer'a, а на осадок наливают 100 к. с. кипящей воды и перемешивают; чрез 2—3 минуты жидкость уже снова осветляется и может быть слита. Промывание кипящей водой и декантацию повторяют 3—4 раза, пока жидкость не будет иметь более кислой реакции; тогда осадок смывают на фильтр, высушивают и прокаливают. Осадок должен обладать вполне белым цветом и не спекаться; 1 часть его соответствует 0,1373 частей серы. При сером цвете осадка прибавляют несколько капель азотной кислоты, нагревают, прибавляют по охлаждении 2—3 капли серной кислоты и нагревают до полного ее удаления.

2) Из приемов разложения колчедана сухим путем — точнейший способ Fresenius'a. Сплавляют в платиновом тигле 0,5 гр. колчедана с 10 гр. смеси из 2 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. KNO_3 , выщелачивают сплав водой, осаждают из раствора свинец продолжительным пропусканием CO_2 , фильтруют, кипятят остаток с раствором Na_2CO_3 , снова фильтруют, промывают горячей водой, подкисляют соединенные растворы соляной кислотой и выпаривают несколько раз для удаления азотной кислоты с соляной кислотой. Остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, осаждают хлористым барием и, наконец, очищают прокаленный BaSO_4 кипячением с соляной кислотой. Этим путем определяется вся сера, а не только „полезная“, т.-е. сгорающая в SO_2 .

3) Очень удобен и точен также следующий способ с применением перекиси натрия. Тщательно смешивают 0,5 гр. тончайше истертого колчедана (или огарка) с 5—6 гр. порошкообразной перекиси натрия в кованом железном тигле; последний тогда закрывают и слегка нагревают на Бунзеновской горелке. Начинаясь скоро реакция заканчивается в течение минуты. Как только масса окажется расплавленной, удаляют пламя и погружают тигель в 150—200 к. с. нагретой воды, при чем сплав тотчас растворяется. Ополаскивают тигель, нейтрализуют жидкость приблизительно 10 к. с. концентрированной соляной кислоты, отфильтровывают от оставшейся нерастворенной окиси железа, промывают последнюю в соотв. с указаниями по Lunge (см. предшеств. стр.) и осаждают BaSO_4 , как там указано. При отсутствии сернокислых солей свинца или щелочноземельных металлов результат совпадает с получаемым по Lunge. Железный тигель выдерживает свыше 50 плавок.

4) Из *объемных* способов в новейшее время часто пользуются бензидиновым, основанным на малой растворимости сернобензидиновой соли. Если прибавить к раствору с содержанием сернокислых солей хлористого бензидина, то количественно осаждается почти нерастворимая соль $C_{12}H_8(NH_2)_2.H_2SO_4$. Избыток прибавленного хлористого бензидина в качестве соли очень слабого основания подвергается гидролизу, при чем свободную кислоту легко определить титрованием. Однако, и при наличии трудно растворимой сернокислой соли можно титровать серную кислоту щелочью (см. ниже).

Применительно к определению серы в колчедане поступают по F. Raschig'у следующим образом. 0,8 гр. тонко истертого колчедана обливают в сухой Эрленмейеровской колбочке, 200 к. с. емкостью, 5 к. с. дымящей азотной кислоты и нагревают на водяной бане до полного окисления (примерно в течение получаса). По прибавлении около 30 к. с. воды нагревают до растворения всей железной соли, переводят все с нерастворившимся остатком (породой) или без него в 100 сантиметровую колбочку и разбавляют до метки водой. Отбирают 20 сантиметровой пипеткой в стакан 600 к. с. емкостью, прибавляют туда 10 к. с. 1% раствора солянокислого гидроксиламина и затем 500 к. с. раствора хлористого бензидина. По истечении минут 15 осаждение закончено.

Осадок промывают возможно небольшим количеством воды и переводят насколько возможно влажным в Эрленмейеровскую колбочку, где будет производиться титрование. Приливают сразу большую часть потребного десятичного раствора едкого натра (при колчедане с 40 — 50% S около 40 к. с.) и прибавляют затем около 2 к. с. раствора фенолфталеина (избыток, так как часть индикатора абсорбируется волокнами бумажного фильтра). Красно окрашенную жидкость нагревают до обесцвечивания и затем прибавляют по каплям щелочи до появления окрашивания, повторяя эти операции до тех пор, пока красное окрашивание будет удерживаться в нагретой, наконец, до кипения жидкости. Окрашивание устраняется 1 или 2 каплями десятичного раствора соляной кислоты, при чем оно не должно вновь появляться после 2 минутного кипячения.

Концом реакции считают светлокрасное окрашивание, которое легко обнаружить даже чрез бумажные волокна, но конечно явственнее после осаждения волокон. Если израсходовано С куб. см. десятичного раствора щелочи, то при навеске точно 0,8 гр. колчедана и титровании пятой части этого количества С прямо дает содержание серы в процентах (считая атомный вес серы ровно 32).

Применение для окисления серы дымящей азотной кислоты вместо царской водки предпочтительнее в данном случае по двум основаниям. Прежде всего азотножелезная соль менее вредит осаждению сернобензидиновой, нежели хлорное железо; затем в этом случае можно тотчас нагревать до 100° без наступления выделения свободной серы; окисление протекает поэтому скорее. Прибавление солянокислого гидроксилamina противодействует по von Кногге вредному влиянию солей окиси железа. Так как, однако, содержание железа в растворе все-таки действует задерживающим образом на осаждение, то производят фильтрование чрез 15 минут, когда раствор обыкновенно представляется прозрачным ¹⁾.

Медь. Навеску в 5 гр. тонко измельченного и высушенного при 100° С колчедана переводят постепенно в раствор обработыванием в наклонно установленной колбе Эрленмейера 50 к. с. азотной кислоты уд. в. 1,2. Тотчас по окончании бурной реакции колбу нагревают и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Сухой остаток растворяют в 50 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,19, прибавляют для удаления мышьяка и восстановления хлорного железа фосфорноватистонатриевой соли (2 гр. NaH_2PO_2 в 5 гр. H_2O) и некоторое время кипятят. Теперь прибавляют избыток концентрированной соляной кислоты, разбавляют около 300 к. с. горячей воды, пропускают сероводород, фильтруют и хорошо промывают осадок. Протыкают фильтр стеклянной палочкой, смывают осадок назад в служившую для осаждения колбу, переводят приставшие к фильтру сернистые металлы, а равно и главную часть осадка, в раствор азотной кислотой и выпаривают содержимое колбы на водяной бане до суха. Растворяют снова в азотной кислоте и воде, нейтрализуют аммиаком и прибавляют в небольшом избытке разбавленной серной кислоты. По охлаждении жидкость отфильтровывают от PbSO_4 и нерастворимого остатка, промывают колбу и фильтр подкисленной H_2SO_4 водой, прибавляют к фильтрату 3—8 к. с. азотной кислоты уд. в. 1,4 и осаждают медь электролитически.

¹⁾ Raschig готовит реактив следующим образом. 40 гр. бензидина, т.-е. свободного основания, хорошо растирают с 40 к. с. воды. Тесто с $\frac{3}{4}$ литра воды переводят в литровую колбу, прибавляют 50 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,19, дополняют водой до метки и взбалтывают. Коричневый раствор, если надо, фильтруют и затем дальнейшим разбавлением 1:20 получают реактив, 150 к. с. которого требуется для осаждения 0,1 гр. H_2SO_4 . Подробности о бензидиновом способе у А. Classen. Theorie und Praxis der Massanalyse 1912 — 188.

От найденного $\%$ Cu отнимают 0,01% на Bi и Sb. Описанный способ выработан в Duisburger Kupferhütte в Германии; конечно здесь можно пользоваться, смотря по удобству, и другими перечисленными при *меди* приемами (см. вып. III).

Новейшее видоизменение описанного способа состоит в следующем. Жидкость по прибавлении указанного количества фосфорноватистой соли для полного восстановления хлорного железа и удаления мышьяка выпаривают нагреванием при 100° до 120° С досуха. По прибавлении 7 к. с. концентрированной серной и небольшого количества азотной кислоты нагревают до выделения паров серной кислоты; сухую массу растворяют в горячей воде, по охлаждении отделяют на фильтре серносвинцовую соль и другое нерастворимое и промывают содержащей H_2SO_4 водой. К фильтрату прибавляют раствора 1 гр. лимонной кислоты и 2 гр. NH_4NO_3 , разбавляют примерно до 200 к. с. и осаждают медь на цилиндрическом катоде током 0,3—0,4 ампера. Наличный свинец осаждается частью с медью, частью на аноде в виде перекиси. Поэтому для очень точных анализов требуется новое осаждение. Выделенную медь растворяют в разбавленной горячей азотной кислоте, к охлажденному раствору прибавляют несколько серной кислоты и выделяют медь током 0,25 ампер. Свободные от As и Pb сорта колчедана растворяют прямо в 50 к. с. HNO_3 уд. в. 1,2 и 20 к. с. 50% серной кислоты, выпаривают до суха, растворяют в воде, фильтруют и по прибавлении лимонной кислоты и азотноаммониевой соли осаждают медь током один раз. По Müller'у возможно также при As и Fe содержащих сернокислых растворах колчедана Rio-Tinto при одновременном прибавлении HNO_3 прямое электролитическое осаждение меди без выделения As и Fe.

Свинец при обработке навески для определения серы или меди (царской водкой или азотной кислотой) получается в остатке в виде сернокислой соли. Ее извлекают (лучше из остатка после обработки азотной кислотой) нагреванием с концентрированным раствором уксусноаммониевой соли, выпаривают раствор по прибавлении небольшого количества чистой серной кислоты, под конец в фарфоровой чашечке или тигле, высушивают и прокаливают; 1 ч. PbSO_4 отвечает 0,6832 Pb.

Цинк определяют иногда в колчедане по той причине, что связанная с Zn сера не утилизируется. Описываемый ниже при цинковой обманке способ Schaffner'a в данном случае вследствие

преобладания железа заменяется весовым. Растворяют 1 гр. колчедана, как выше указано, в царской водке, удаляют азотную кислоту, растворяют остаток в 5 к. с. концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой, отделяют при наличности осаждаемых из кислого раствора металлов последние сероводородом, фильтруют, удаляют из фильтрата H_2S кипячением и окисляют небольшим количеством царской водки. По охлаждении прибавляют углеаммониевой соли, пока возникающий осадок будет лишь медленно снова растворяться, затем уксусноаммониевой соли, кипятят короткое время и фильтруют. Осажденная основная уксусножелезная соль, которая содержит цинк, растворяется в соляной кислоте и снова, как выше, осаждается; это повторяется до тех пор, пока в фильтрате будет обнаруживаться цинк. Соединенные фильтраты в случае надобности концентрируют, осаждают цинк при нагревании сероводородом, оставляют стоять на 24 часа, сливают прозрачную жидкость, отфильтровывают и промывают Zn ; обрабатывают осадок с фильтром разбавленной соляной кислотой, удаляют H_2S кипячением, фильтруют, осаждают угленатриевой солью, промывают ZnCO_3 , высушивают и превращают прокаливанием в ZnO , 1 часть которого = 0,8034 Zn . При совершенно точных определениях необходимо определить и отнять возможные примеси в окиси цинка SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , что редко необходимо.

Можно также солянокислый раствор перевести нагреванием с H_2SO_4 в сернокислый. По разбавлении его до 50—60 к. с. выделяют Cu , As и т. д. (в случае надобности после предварительного восстановления помощью NaH_2PO_2) сероводородом. Освобожденный кипячением от H_2S фильтрат по охлаждении точно нейтрализуют. К 500 к. с. жидкости прибавляют 3—4 капли полунормальной серной кислоты (уд. в. 1,12), нагревают и продолжительно обрабатывают пропусканием сероводорода, пока жидкость не охладится. Легко отфильтровываемый сернистый цинк промывают слабо подкисленной водой, под конец водой с содержанием NH_4NO_3 до исчезновения реакции на железо. После высушивания прокаливают при доступе воздуха примерно при 900° до постоянного веса; взвешивают ZnO .

Объемным способом можно воспользоваться после предварительного отделения железа эфирным способом Rothe (см. вып. II, стр. 3 и 70). Растворяют, как выше описано, 1,25 гр. колчедана в царской водке, удаляют азотную кислоту, растворяют остаток см. в 20 соляной кислоты уд. в. 1,105, фильтруют в разделительную воронку около 200 к. с. емкостью и промывают той же кислотой.

Фильтрат не должен превышать 60 к. с. Теперь прибавляют 60 — 70 к. с. эфира, взбалтывают (полезно охлаждение), оставляют в покое и затем собирают находящийся в нижней части воронки содержащий цинк раствор в колбу Эрленмейера. Последнюю слабо нагревают, затем жидкость выпаривают до суха. Остаток растворяют в 10 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,105, разбавляют несколько водой и для выделения Pb, As, Cu обрабатывают сероводородом. После отделения сернистых металлов раствор окисляют при кипячении 2 — 3 к. с. азотной кислоты (уд. в. 1,4) и переводят в колбу 250 к. с. емкостью. По охлаждении прибавляют 25 к. с. аммиака (уд. в. 0,915), наполняют водой до метки, взбалтывают, фильтруют и применяют 200 к. с. (соотв. 1 гр. вещества) со 100 к. с. воды для титрования помощью раствора сернистого натрия (1 к. с. = 0,005 гр. Zn). Контрольный раствор готовят подобным же образом, растворяя соответственное количество цинка в 5 к. с. соляной кислоты (уд. в. 1,19, прибавляя 1 — 2 к. с. азотной кислоты, воды и 25 к. с. аммиака; по разбавлении до 250 к. с. берут 200 к. с. со 100 к. с. воды и титруют одновременно с анализируемым раствором. Подробности см. при анализе цинковой обманки.

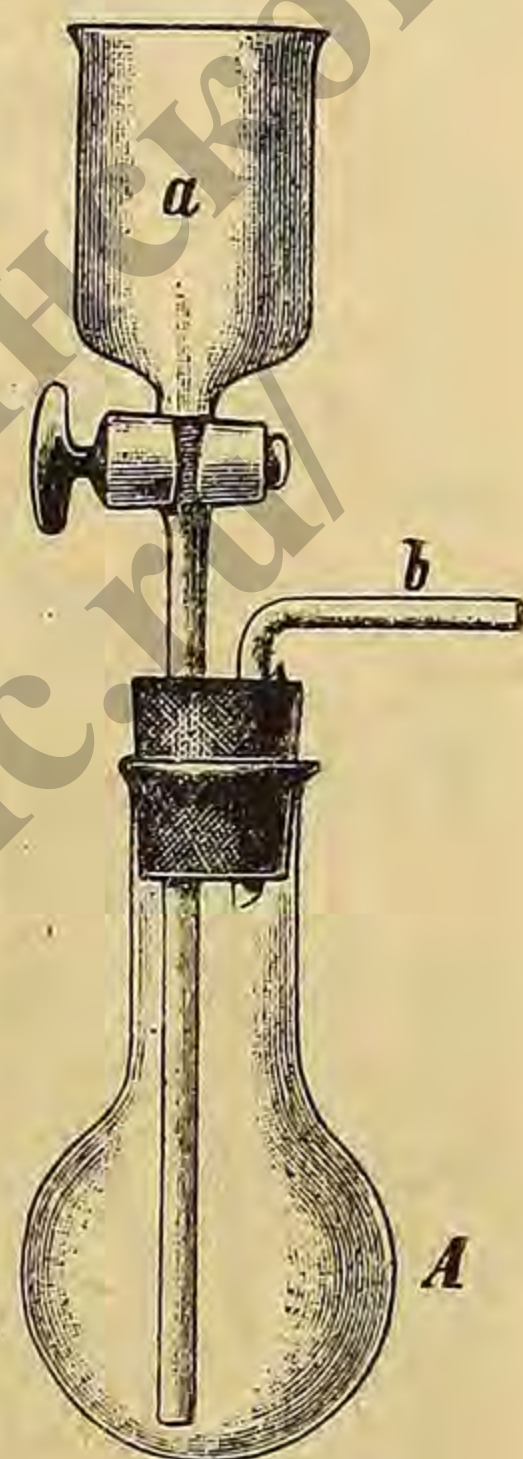


Рис. 1.

Углекислые соли щелочноземельных металлов определяют иногда вследствие того, что они связывают серу в виде сернокислых солей. Так как их количество всегда невелико, то определение CO_2 производят не по потере в весе и т. п., а непосредственно по выделении ее сильной кислотой весовым путем поглощением натристой известью в аппаратах Fresenius'a ¹⁾ или Classen'a; или же скорее и надежнее объемным путем в аппарате Lunge-Marchlewsk'ого. Служащая для выделения CO_2 колбочка о (рис. 10 в вып. II) вследствие ломкости заменяется простой колбочкой А, закрываемой каучуковой пробкой, рис. 1.

Принцип способа: выделение CO_2 при одновременном применении разрежения и нагревания, при чем для полноты вытеснения углекислоты служит развитие в жидкости водорода; измерение общего объема газов, поглощение CO_2 и вторичное измерение объема газа.

¹⁾ Quantitative Analyse 1 — 449; Mohr's Titrimethoden 6 Aufl. 597.

В колбочку *A* (о на рис. 10 в вып. II) всыпают навеску колчедана и кусочек железной или алюминиевой проволоки, достаточный для развития 70—100 к. с. водорода; при объеме газомерительной трубки 100 к. с., берут, например, около 0,06 гр., при 150 к. с. около 0,08 гр. алюминиевой проволоки. Затем колбочку плотно закрывают пробкой со вставленными в нее воронкой *a* и капиллярной трубкой *b*; по соединении последней с *n* (рис. 10 в вып. II) производят разрежение воздуха опусканием возможно ниже трубки *l*. Повертыванием двухходового крана при трубке *n* изолируют колбочку *A*, а трубку *n* сообщают с наружным воздухом и поднятием *l* вытесняют весь воздух из *n*; это разрежение повторяют еще 2—3 раза. Теперь чрез кран воронки *a* впускают в колбочку *A* несколько куб. см. разбавленной соляной кислоты (1 ч. концентрированной с 3 ч. воды), нагревают умеренно минуты 2, впускают еще 2 раза подобным же образом кислоты и продолжают нагревание, пока не будет разложено углекислое соединение и не растворится весь кусочек металла; во время реакции понижением трубки *l* поддерживается разрежение. Под конец впускают в колбочку чрез воронку столько кислоты, что она доходит по капиллярной трубке почти до крана при *n*; тогда этот кран закрывают, оставляют все минут на 10 для выравнивания температуры и устанавливают трубки *k* и *l* так, чтобы объем газа в *n* соответствовал 0°C и 760 мм. (ср. стр. 39 в вып. II). Между тем в поглотительном аппарате вдуванием чрез один конец (закрытый пробкой со вставленной трубкой с натристой известью) поднимают раствор щелочи (1 ч. едкого натра в 3 ч. воды) до наполнения капилляра с краном на другом конце и соединяют этот капилляр с капилляром при трубке *n*. По переведении всего газа в поглотительную трубку *p* и поглощении CO_2 , газ снова вводят в измерительную трубку газовойолметра и измеряют уменьшившийся объем. Если разность обоих измерений = *n*, а вес взятого вещества *g*, то содержание в процентах $\text{CO}_2 = \frac{0,1977 n}{g}$. Если при испытании брать навеску колчедана 1,977 гр., то каждый куб. см. разности отсчетов, т.-е. *n*, прямо дает % CO_2 ¹⁾.

Мышьяк. Определение мышьяка в колчедане особенно при небольшом его содержании представляется довольно сложным,

¹⁾ Этот же способ с некоторым несущественным изменением в аппаратуре описан в вышесказанном. „Taschenbuch“ со ссылкой на Zeitschr. für angew. Chemie XIX (1906)—1851 под названием способа Lunge и Rittener.

а потому выполняется на заводах не столь часто, как бы следовало ввиду его важности. Разложение колчедана можно производить мокрым путем (способы Reich'a и Fischer'a) или сухим путем (Clark).

Способ Reich'a, видоизмененный Mc Cay. Разлагают в фарфоровом тигле концентрированной азотной кислотой 0,5 гр. колчедана, выпаривают, но не досуха, свободную кислоту, прибавляют 4 гр. соды, высушивают вполне на песчаной бане, прибавляют 4 гр. селитры и нагревают, поддерживая массу в течение 10 минут в состоянии спокойного плавления. По выщелачивании сплава горячей водой, подкисляют отфильтрованный раствор небольшим количеством HNO_3 , нагревают продолжительное время для удаления всей CO_2 , прибавляют раствора AgNO_3 и тщательно нейтрализуют аммиаком. Отфильтрованный осадок, содержащий весь мышьяк в виде Ag_3AsO_4 , растворяют в разбавленной HNO_3 и определяют серебро по Volhard'у титрованием роданистым аммонием или же выпаривают жидкость в платиновой чашке и остаток высушивают и взвешивают; 1 ч. $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 = 0,1620 \text{ As}$ или 1 ч. $\text{Ag} = 0,2316 \text{ As}$. Другие способы дают довольно сильно отклоняющиеся от этого результаты.

Способ E. Fischer'a испытал многие изменения. На многих заводах Германии поступают следующим образом: 5 гр. тончайше истертого колчедана постепенно обливают в высоком стакане 50 к. с. азотной кислоты уд. в. 1,4, пока не ослабеет бурная реакция. Затем нагревают около $\frac{1}{4}$ часа на совсем небольшом пламени, пока не прекратится выделение коричневых паров, смывают содержимое стакана в объемистую фарфоровую чашку, постепенно прибавляют во время выпаривания всего 100 к. с. 20% серной кислоты и, наконец, нагревают на воздушной или песчаной бане до выделения белых паров серной кислоты ¹⁾. По охлаждении равномерно перемешивают содержимое чашки с возможно небольшим количеством соляной кислоты (1:1) и переводят помощью возможно небольшого количества соляной кислоты той же концентрации в дистилляционную колбу. Прибавляют туда 2—3 гр. поваренной соли, 20 к. с. концентрированного раствора FeCl_2 и 150 к. с. соляной кислоты (уд. в 1,19) и дистиллируют с нисходящим холодильником ²⁾

¹⁾ Тестообразный соляной остаток упорно удерживает азотную кислоту. Для полного разрушения последней рекомендуется к концу выпаривания прибавлять немного раствора железного купороса.

²⁾ Иногда в трубке холодильника образуется желтый налет As_2S_3 . Тогда по окончании дистилляции ополаскивают холодильник небольшим количеством разбавленного нагретого до 40-50° раствора едкого кали; жидкость спускают в дистиллят.

Дестиллат собирают в хорошо охлаждаемый наполненный водой приемник. Дестиллируют, пока не начнется кипение с толчками. Дестиллат разбавляют водою до двойного объема и обрабатывают сероводородом. Дают хорошо осесть образующемуся осадку As_2S_3 и отфильтровывают его чрез взвешенный фильтр или тигель G och'a. В заключение промывают небольшим количеством спирта и высушивают при 110° до постоянного веса. При очень ограниченном содержании мышьяка в колчедане увеличивают навеску до 10 граммов.

Способ Clark'a. Определение мышьяка может быть произведено осаждением из полученного раствора или после предварительной дестилляции.

В первом случае навеску истертой в порошок пробы (около 3 гр.) смешивают в платиновом тигле с четверным весом прокаленной магнезии и чистого едкого натра и нагревают открытый тигель около 10 минут умеренным бунзеновским пламенем; при этом масса несколько сседается, но не плавится. Вышelaчивают горячей водою, подкисляют фильтрат соляной кислотой, причем обильно выделяется H_2S , и кипятят теперь почти бесцветный раствор в течение нескольких минут, причем мышьяк выделяется в виде As_2S_3 . Для полноты осаждения пропускают еще сероводород, затем фильтруют, промывают, растворяют сернистый мышьяк в аммиаке, выпаривают раствор на водяной бане досуха и растворяют остаток в небольшом количестве крепкой азотной кислоты. Мышьяк определяют осаждением в виде мышьяково-аммониево-магниево-соли или осаждают в виде мышьяково-серебряной соли и вычисляют по серебру, которое определяют объемным путем по Volhard'у или купеляцией. Способ дает точные результаты и допускает определение мышьяка при нахождении его даже в очень небольшом количестве.

Во втором случае (с применением дестилляции) поступают следующим образом. Около 1,7 гр. колчедана в тонком порошке нагревают в открытом платиновом тигле над умеренным пламенем газовой горелки с шестикратным количеством магнезиенатровой смеси; в течение этого времени окисление оканчивается. Затем содержимое тигля, которое не представляется сплавленным, смачивают в склянке водою и растворяют в 70 к. см. крепкой соляной кислоты, причем в заключение нагревают, пока не будет заметно дальнейшего действия. Склянку, снабженную воронкой с погружающейся в жидкость трубкой, соединяют с небольшим стеклянным змеевичком, на конце которого укреплена прямая хлоркальциевая трубка. Затем вводят чрез воронку заметный избыток растворенного

в крепкой соляной кислоте восстановительного средства; для восстановления применяют подхлористую медь, так как она с хлористым натрием образует легко растворимую двойную соль и восстанавливает столь же хорошо, как и соли закиси железа. Содержимое склянки отгоняют теперь медленно в течение часа в воду, после чего добавляют около 30 гр. свежей крепкой соляной кислоты и дестиллируют еще в течение получаса. Весь мышьяк теперь в приемнике, однако, лучше еще прибавить несколько соляной кислоты, переменить приемник и исследовать дестиллат. Мышьяк осаждают сероводородом и собирают на взвешенном фильтре или титруют иодом. Способ допускает точное определение даже небольших количеств мышьяка и требует меньше времени, нежели любой другой прием. Он пригоден также для определения мышьяка в металлической меди ¹⁾).

Селен. Растворяют 20—30 гр. колчедана в соляной кислоте уд. в. 1,19 с прибавлением бертолетовой соли и отфильтровывают нерастворившуюся породу. В растворе производят цинком восстановление хлорного железа, подкисляют еще соляной кислотой и осаждают селен хлористым оловом (SnCl_2). Для отделения от мышьяковых соединений собранный на асбесте осадок обрабатывают раствором цианистого калия и выделяют из раствора селен соляной кислотой. Селен помещают в трубку из тугоплавкого стекла между двумя асбестовыми пробками и сожигают в струе кислорода в селенистую кислоту. Нагревание и пропускание кислорода повторяют, но каждый раз в противоположном направлении, чтобы надежно перевести весь селен в селенистую кислоту. Последнюю растворяют в воде и по прибавлении нескольких капель соляной кислоты и вытеснении воздуха углекислотой — прибавляют несколько граммов иодистого калия. После часового стояния закрытой колбы в темноте выделенный иод титруют серноватистонатриевой солью; 1 к. с. десятичного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает 0,00198 гр. Se.

Углерод. Иногда приходится определять углерод в колчедане, получаемом при выработке каменного угля. Определение можно произвести сожиганием обыкновенным приемом элементарного анализа в фарфоровой лодочке с применением слоя 30 см. окиси меди и 25 см. перекиси свинца для задерживания серы. Treadwell и

¹⁾ Об определении мышьяка и сурьмы см. также А. Н. Low в Journ. of the Amer. Chem. Society XXVIII (1906)—1715.

Koch пользуются также способом Corleis'a (см. вып. II, стр. 28), только газы по выходе из колбы для разложения проводят чрез трубку 10 см. длиной с накалиной окисью меди, затем чрез 10 см. твердой CrO_3 , чрез 2 небольшие U-трубки, каждая с 3 к. с. раствора CrO_3 в концентрированной серной кислоте, чрез трубку со смоченными концентрированной H_2SO_4 стеклянными бусами, затем 2 хлоркальциевые трубки и, наконец, 2 взвешенные трубки с натристой известью. Способ дал одинаковые результаты с элементарным анализом.

Средний состав серного колчедана разных месторождений¹⁾.
(United States Mineral Resources 1886)

Происхождение	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb	Ca Mg	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SO}_4 \end{array} \right.$	SiO ₂
Milan-Mine, New Hampshire № 1	46,00	40,00	3,75	следы	4,00	0	—	—	6,25
Davis-Mine, Mass.	49,27	45,30	1,47	следы	—	—	—	—	3,83
Arminius-Mine, Va.	46,00	44,50	2,10	—	—	—	—	—	7,40
Capelton, Canada.	40,21	35,20	5,10	следы	—	—	8,00	—	12,00
Rio-Tinto, Испания	48,50	40,92	4,21	0,33	0,22	1,52	0,90	—	3,46
Tharsis, тоже	49,90	42,55	3,10	0,47	0,35	0,93	0,87	—	2,20
S. Domingo, Португалия	49,07	44,28	3,25	0,38	—	—	0,93	—	2,50
Швеция в средн.	38,05	42,80	1,50	0,0	—	—	5,09	—	12,56
Норвегия „ „	46,15	44,20	2,10	следы	1,20	—	2,50	—	3,35
Франция „ „	46,60	39,70	0,0	—	—	—	0,20	—	13,50
Германия „ „	45,60	38,52	—	0,95	6,00	0,74	—	—	8,19
Бельгия „ „	42,80	36,70	—	0,20	0,40	0,92	5,45	—	12,47
Англия „ „	34,34	32,30	0,80	0,91	1,32	0,40	—	—	30,03

До войны русские заводы получали значительное количество колчедана из Испании (Rio-Tinto) и Норвегии. Из русских месторождений наибольшее значение представляли рудники Среднего Урала. За годы войны заводы снабжались почти исключительно уральским колчеданом.

В Верхне-Исетском Горн. Округе разрабатываются Белореченский и Калатинский рудники. Калатинский колчедан в среднем

¹⁾ Подробнейшие указания у Lunge. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1216. О составе колчедана русских месторождений см. Федотьев. Производство Серной Кислоты 1896 и Современное Состояние Химич. Промышл. в России 1902. Также В. Н. Томилин. Серно-колчеданные рудники среднего Урала 1916; Я. В. Самойлов. Месторождение серных колчеданов в России 1916.

содержит 47% S и 2,25% Cu. Содержание золота около $\frac{1}{2}$ золотника, серебра около $1\frac{1}{2}$ золотников на 100 пудов. Колчедан содержит селен. Мышьяка обыкновенно не содержится. В колчедане Белореченского рудника содержание селена достигает 0,011%.

В Кыштымском Горном округе поставщиком сернокислотных заводов являлся Кисовский рудник, частью также Смирновский. Колчедан Смирновского рудника содержит в среднем 45% S; меди в разных этажах восточной жилы 2,84—5,31%, в западной жиле 0,85—4,12%; в бедных, не идущих на плавку сортах 0,03—1,00%. Золота 0,13—0,5 золотников, серебра 1,3—3,9 золотников на 100 пудов. Имеется небольшое количество цинка (до 1% по скважинам). Более или менее постоянно присутствие $BaSO_4$. В колчедане Кисовского рудника (шел преимущественно для кислотных заводов) содержание золота несколько беднее, чем в других рудниках того же округа. Среднее содержание меди для отдельных этажей 1,8—2,16%. Содержание серы от 43 до 52%, среднее для отдельных этажей от 44% до 49-50% S. Цинка (по пробам буровых скважин) до 1,40%, свинца до 0,44%. Довольно значительно содержание $BaSO_4$, от 5,4% (буров. скважины) до 9,6% (верхние этажи). Содержание мышьяка от следов до долей % (0,009—0,27%).

Колчеданные огарки.

При правильной работе печей получается легкий пористый огарок красного (при медистом колчедане темнокрасного, черноватого) цвета; содержание серы колеблется обыкновенно в пределах 3—5%, но нередко и ниже 3%. В плохом огарке не трудно, разбивши его, увидеть ядро невыгоревшего колчедана. В огарке из современных механических печей содержание серы не превышает 1—1½%. При контроле производства ограничиваются определением общего содержания серы и меди; в отдельных случаях определяют еще железо.

Сера. Очень удобен по скорости и достаточной точности (до 0,2%) способ Watson'a. Точно 2 гр. двуугленатриевой соли известного алкалиметрического титра тщательно смешивают стеклянной палочкой в никкелевом тигле, 20—30 к. с. емкостью, с 3,206 гр. тонко истертого огарка и нагревают 10 минут на небольшой газовой горелке, едва касаясь острием пламени дна тигля. Снова перемешивают и нагревают 15 минут более сильно, однако, не до славления. Тигель во время нагревания должен быть накрыт, и в нем не должно производить перемешивания, ибо иначе выделяющаяся

CO₂ причинит потерю чрез распыление. Содержимое тигля переводят в фарфоровую чашку, промывают его водою, кипятят все 10 минут с прибавлением концентрированного вполне нейтрального и вполне свободного от MgCl₂ раствора NaCl и затем фильтруют; без прибавления поваренной соли трудно устранить позже некоторое прохождение чрез фильтр окиси железа. Остаток на фильтре промывают до исчезновения щелочной реакции, а раствор по охлаждении титруют (индикатор метил-оранж) нормальной соляной кислотой, 1 к. с. которой = 0,05300 гр. Na₂CO₃ = 0,01603 гр. S. Если 2 гр. двууглениатриевой соли требуют *a* к. с. соляной кислоты, а раствор при обратном титровании *b* к. с., то процентное содержание серы $= \frac{a-b}{2}$. См. также обожженная цинковая обманка.

Кроме описанного способа можно пользоваться для определения серы теми же приемами, как при колчедане. Вместо царской водки берут азотную кислоту с прибавлением нескольких капель соляной; при большем количестве соляной кислоты может происходить выделение сероводорода. Для окисления сухим путем можно пользоваться смесью 6Na₂CO₃ + KClO₃; на 1 гр. огарка надо 4 гр. этой смеси.

Медь определяют, как в колчедане; растворение 1 гр. пробы производят в соляной кислоте с прибавлением нескольких капель азотной. По Koelsch'у растворяют 10 гр. истертой в порошок пробы нагреванием до кипения с 6—7 гр. твердой фосфорноватистонатриевой соли (NaH₂PO₃. aq) и 40 к. с. соляной кислоты (уд. в. 1,16). Определение меди в растворе, как при колчедане.

Железо. Отвешивают две или несколько проб высушенного материала и прокаливают его сначала в закрытом, потом в открытом фарфоровом тигле для разрушения органических веществ. По охлаждении переводят содержимое тигля в Эрленмейеровскую колбу, 400—500 к. с. емкостью, смачивают 1—2 к. с. воды и прибавляют 100 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,19. Накрытую часовым стеклом или стеклянным шаром колбу поддерживают по крайней мере в течение 3 часов при 60° и затем нагревают до кипения жидкости. По прибавлении 150 к. с. воды с остающегося нерастворимого сливают жидкость декантацией чрез фильтр в колбу 500 к. с. Остаток по промывании нагревают в платиновом тигле до сгорания фильтра и выпаривают с плавиковой и серной кислотой, не доводя, однако, до прокаливания. Массу растворяют затем в соляной кислоте и воде. Этот раствор после окисления осаждают едким натром; выделившийся

гидрат окиси железа растворяют и прибавляют к главному раствору.

По дополнении раствора в колбе водой до метки отбирают 100 к. с., которые выпаривают до 50 к. с., и в нагретом состоянии восстанавливают раствором SnCl_2 (120 гр. чистого олова растворяют в 500 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,124 и приливают этот раствор к смеси 1 литра той же крепости соляной кислоты и 2 литров воды), пока не исчезнет желтое окрашивание. Тогда прибавляют еще 1—2 капли раствора SnCl_2 , охлаждают и прибавляют 25 к. с. 50% раствора HgCl_2 . После по крайней мере двухминутного стояния сливают раствор и промывные воды в два литра воды, к которой прибавлено 60 к. с. раствора серномарганцевой соли с фосфорной кислотой и немного марганцевокалиевой соли до слабого окрашивания. Раствор серномарганцевой соли и фосфорной кислоты готовят следующим образом: растворяют 200 гр. кристаллической серномарганцевой соли в литре дистиллированной воды, и этот раствор приливают в смесь 1 литра фосфорной кислоты (уд. в. 1,300), 600 к. с. воды и 400 к. с. концентрированной серной кислоты. Раствор марганцевокалиевой соли должен содержать 5,66 гр. KMnO_4 в литре.

Теперь раствор руды титруют хамелеоном (1 к. с. = 0,01 гр. Fe). Для титрования целесообразно пользоваться бюреткой в 75 к. с., разделенной на десятые доли к. с. (чтобы не приходилось доливать бюретку).

Для установления титра хамелеона служит приготовляемая Е. Мерск'ом по указаниям L. Brandt'a окись железа; этот препарат применяют после высушивания при 120°C .; попутно устанавливается потеря при прокаливании. 1 ч. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,6994$ ч. Fe.

Отделение меди для текущих анализов не представляется необходимым. Если медь выделяется сероводородом, то и раствор для установления титра должен быть обработан соотв. образом, чтобы испытание и установление титра происходили в возможно одинаковых условиях.

Цинковая обманка.

Общее содержание серы. Сплавляют в небольшом железном тигле 0,625 гр. тонко истертой пробы, смешанной примерно с 6—8 гр. перекиси натрия сначала при слабом нагревании, под конец сильнее, пока масса не сделается легкотекучей; оставляют охладиться

и обливают тигель с содержимым в стакане холодной водой. По прекращении реакции сливают все с взвешенным осадком окиси железа в четверть литровую колбу, промывают, дают охладиться, дополняют до метки водой, смешивают и переливают все в сухой мерный цилиндр того же объема. После возможно полного осаждения окиси железа отбирают 200 к. с. прозрачной жидкости, нейтрализуют (метилоранж в качестве индикатора), прибавляют еще избыток 2 — 3 к. с. соляной кислоты и кипятят до удаления выделяющегося хлора. Затем приливают одним приемом в кипящую жидкость кипящий же раствор хлористого бария (15 к. с. 10% раствора, разбавленного до 100 к. с.), кипятят еще одну минуту и оставляют в теплом месте для отстаивания. Осадок промывают 3 раза декантацией в общем около 100 к. с. воды, затем еще на фильтре высушивают, прокаливают и взвешивают; 1 ч. BaSO_4 отвечает 0,1373 ч. S.

При руде, богатой свинцом, надо обращать на промывание сернобариевой соли особое внимание и продолжать промывание до тех пор, пока фильтрат не будет более давать реакции на свинец.

Утилизируемая сера. При нахождении в обманке щелочно-земельных металлов (Ca, Ba, Sr) они при обжиге переходят практически целиком в соотв. сернокислые соли. Е. Proost указывает, что при одном лабораторном опыте до 85% кальция перешло в сернокислую соль. Так как температура разложения CaSO_4 лежит при 1200° и в обжигательных печах не достигается, то можно принять, что в технике весь кальций остается в продукте обжига в виде CaSO_4 . Временно образующийся MgSO_4 при условии нормального обжига переходит затем вполне в MgO . Свинец тем полнее переходит в сернокислую соль, чем меньше находится в обманке кремнекислоты (или кварца).

Лабораторный опыт обжига 50 — 100 гр. руды в соответственном лотке размерами около 10×20 см. может дать ценные указания на характер испытываемого сорта обманки и степень ее обжигаемости. Так как по Е. Proost'у (Cours de métallurgie 1912) в новейших обжигательных печах температуры держатся от (минимум) 750° и до (максимум) 880° , то опыт в небольшом электрически нагреваемом муфеле (напр., от W. C. Heraeus) с регулируемой температурой около 900° будет вполне соответственным. Обоженную при подобных условиях руду надо исследовать на общее содержание серы и установить обнаруживающееся при обжиге уменьшение веса.

Пусть, напр., руда содержит 25%, продукт обжига 2% всей серы; вес продукта обжига составляет 85% от первоначального.

Тогда утилизируемая сера составит $25 - 2 \times 0,85 = 23,3\%$. Произведенный подобный опыт, результаты которого можно сопоставить с данными анализа в отношении содержания в руде Pb, Ca, Sr и Ba, даст наилучшее представление о возможной степени обжига данной обманки.

На точные результаты конечно претендовать не приходится.

Цинк. *Нормальный Schaffner'овский способ.* Основания:

1) цинковая руда должна быть разложена кислотами настолько полно, чтобы получился не содержащий цинка нерастворимый остаток; 2) готовят аммиачный цинковый раствор, свободный от таких составных частей, которые могут вредить при титровании сернистым натрием; 3) железо осаждают только один раз; 4) обусловливаемая однократным осаждением железа потеря цинка компенсируется прибавлением железа к контрольному раствору; 5) контрольный раствор и проба титруются рядом одновременно.

Приготовление раствора руды. 1,25 гр. тонко истертой и высушенной при 100° руды разлагают парской водкой и затем выпаривают с 5 к. с. серной кислоты (1:1) до прекращения выделения паров серной кислоты. К сухому остатку прибавляют 10 к. с. соляной кислоты (уд. в. 1,09) и 20—30 к. с. воды, нагревают до растворения солей и приливают крепкой сероводородной воды для осаждения Cu, Pb и т. д. Для этого достаточно 100 к. с. хорошей сероводородной воды. Оставляют при умеренном нагревании, но не до кипения, стоять в течение некоторого времени, пока осадок не соберется в отдельные хлопья и фильтруют через гладкий фильтр в полулитровую колбу. Осадок сернистых металлов промывают теплой смесью 10 к. с. соляной кислоты уд. в. 1,09 и 100 к. с. воды с прибавлением небольшого количества сероводородной воды. Для удаления H_2S жидкость в колбе доводят до кипения (с прибавлением стекл. бус). К горячему еще раствору прибавляют 10 к. с. соляной кислоты 1,09 и 5 к. с. концентрированной HNO_3 (уд. в. 1,4) для окисления железа. По охлаждении приливают при взбалтывании постепенно 60 к. с. концентрированного аммиака (уд. в. 0,91) и в случае присутствия марганца 5—10 к. с. 3-процентной перекиси водорода. Оставляют на ночь. При несодержащих Mn рудах прибавление H_2O_2 излишне. На другой день дополняют колбу до метки, взбалтывают и отфильтровывают 200 к. с. (0,5 гр. навески) через складчатый фильтр в мерную колбочку. Переводят раствор в стакан и ополаскивают колбочку 100 к. с. воды.

Приготовление контрольного раствора (титра). Если приблизительное содержание цинка в пробе неизвестно, то

необходимо его установить предварительным опытом. Отвешивают столько химически чистого цинка, чтобы испытуемый и контрольный растворы по содержанию цинка не отличались более, чем на 3%; затем соответствующее содержанию в руде железа, марганца, глинозема количество железной проволоки. Вычисляют примерно необходимое для растворения Zn и Fe количество кислоты, приливают ее, а равно и то количество кислоты, которое было применено при растворении руды. По растворении металлов разбавляют и осаждают 60 к. с. концентрированного аммиака. Если вес суммы осаждающихся аммиаком окислов, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 и Al_2O_3 не известен, необходимо установить его предварительной пробой. Прибавление перекиси водорода здесь излишне. Контрольный раствор обрабатывается затем, как раствор руды; в конце концов в стакан для титрования отмеривают 200 к. с. и 100 к. с. промывных вод.

Титрование. Контрольный раствор и пробу титруют поочередно с помощью двух выверенных бюреток с применением в качестве индикатора глянцевитой свинцовой бумажки; капли каждого раствора наносятся рядом на одну и ту же полоску реактивной бумажки. После десятисекундного действия капли смывают и продолжают титрование до тех пор, пока обе капли будут производить окрашивание одинаковой интенсивности. После отсчета убеждаются в тождественности состояния контрольного и исследуемого растворов тем, что к одному из них прибавляют 0,2 к. с. раствора Na_2S ; при этом должен обнаружиться перерасход реактива по сравнению с другим. Раствор сернистого натрия готовят такой концентрации, чтобы 1 к. с. соответствовал около 0,005 гр. $\text{Zn} = 1\%$ ¹⁾.

При рудах известного происхождения и в существенном более или менее одинакового состава между сторонами может быть соглашение в отношении корректуры, причем становится излишним прибавление железа к контрольному раствору. Так, напр., для австралийского концентрата примерно с 45% Zn вызываемый однократным отделением железа минус составляет 0,35% Zn.

Если отвешенное для „титра“ количество цинка равно a , число израсходованных на 200 к. с. „титра“ куб. см. раствора

¹⁾ Schaffner'овский способ в качестве „технического“ находит часто применение на заводах в двух видоизменениях. В тексте описано, так называемое, „бельгийское“; другое с несущественной разницей в выполнении имеет название немецкого. Сравнение в A. Classen's Theorie und Praxis der Massanalyse 1912, 678—693. Скорых точных способов определения цинка (в рудах, сплавах и т. д.) пока не имеется.

сернистого натрия b , число пошедших на 200 к. с. раствора руды (0,5 гр. руды) куб. см. c , то процентное содержание в руде

$$\text{цинка} = \frac{40 ac}{b}.$$

Jensch обращает внимание на то, что иногда встречаются образцы силикатосодержащей обманки, которые упорно противостоят обычным приемам исследования.

О других способах определения цинка см. в III вып. при цинке.

Свинец. Осажденные при вышеописанной обработке H_2S сернистые металлы кипятят с довольно концентрированным раствором сернистого натрия; разбавляют, фильтруют, промывают, растворяют остаток на фильтре струей горячей разбавленной (1,20) HNO_3 (возможная в остатке серносвинцовая соль также переходит при этом в раствор); фильтруют, выпаривают с избытком серной кислоты и определяют свинец в виде PbSO_4 , 1 ч. которого $= 0,6832 \text{ Pb}$.

Кальций, барий (редко стронций) определяются всегда, так как они при обжиге связывают серу. Растворяют 2,5 гр. обманки, как указано при определении цинка (стр. 27). Остаток от выпаривания растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты и воды; к этому раствору прибавляют 1 — 2 гр. хлористого аммония для надежности удержания образованного CaSO_4 в растворе. Фильтруют, промывают остаток, смывают его с фильтра и экстрагируют для удаления PbSO_4 аммиачным раствором винноаммониевой соли. Затем прокаливают остаток, сжигают фильтр и сплавляют все в платиновом тигле с KNaCO_3 . Сплав обрабатывают водой и отделяют BaCO_3 (SrCO_3) фильтрацией (фильтрат А). Углекислые соли растворяют в небольшом количестве уксусной кислоты, несколько разбавляют раствор, нагревают до $50 - 60^\circ$ и осаждают хромовоаммониевой солью. После часового отстаивания в теплом месте отфильтровывают осадок BaCrO_4 и промывают его разбавленным холодным раствором уксусноаммониевой соли. Прокаливают при невысокой температуре и взвешивают 1 часть BaCrO_4 отвечает 0,6052 ч. BaO .

Фильтрат нейтрализуют аммиаком и прибавляют к нему углеаммониевой соли. Образованный SrCO_3 оставляют на 10 часов при 50° ; фильтруют, промывают, растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты и осаждают, наконец, при 50° небольшим количеством разбавленной серной кислоты в виде SrSO_4 ; 1 часть взвешенной SrSO_4 отвечает 0,5641 ч. SrO .

При отсутствии стронция находящийся на фильтре BaCO_3 (см. выше) растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты и осаждают BaSO_4 разбавленной серной кислотой. 1 ч. BaSO_4 отвечает 0,6570 частей BaO .

Выше полученный, содержащий соли Co , Fe , Zn и т. д. фильтрат первоначального раствора с фильтратом А обрабатывают прежде всего сероводородом для осаждения свинца. Фильтрат по удалении H_2S кипячением окисляют азотной кислотой и дважды осаждают железо аммиаком (при наличии марганца каждый раз прибавляют несколько не содержащей фосфорной кислоты перекиси водорода); второе осаждение производят при обыкновенной температуре. Соединенные в случае надобности сгущенные фильтраты осаждают при кипении кипящим же раствором избытка щавелевоаммониевой соли. Дают отстояться, фильтруют, вполне промывают горячей, содержащей несколько NH_3 , водой, расправляют фильтр и растворяют осадок в разбавленной горячей серной кислоте. Этот раствор титруют при 70° раствором хамелеона, 1 к. с. которого отвечает 0,01 гр. $\text{Fe} = 0,005$ гр. CaO . Можно также при небольшом количестве извести перевести щавелевокальциевую соль сильным прокаливанием в CaO .

При наличии воластонита (CaSiO_3), особенно, напр., в сортах шведской обманки требуется разложение руды сухим путем — сплавлением с KNaCO_3 .

Мышьяк определяется, как в колчедане.

Углекислота может быть определена, как в колчедане. Это определение представляет интерес даже рядом с определением CaO и BaO , так как обманки иногда содержат шпатовый железняк и галмей.

Фтор, содержащийся нередко в цинковой обманке в заметном количестве, представляется иногда очень вредным (напр., при контактом способе). Определение его в обманке основывается на разложении минерала серной кислотой в присутствии кремнекислоты и разложении фтористого кремния водой (способ описан при анализе фосфоритов в отделе „удобрения“). Так как в данном случае возможно выделение с фтористым кремнием сернистой кислоты (или сернистого водорода), то F. Bullnheimer ¹⁾ прибавляет в колбу

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1901 — 103, Classen указывает еще на работы E. Prost et F. Balthasar. Sur le dosage du Fluor dans les Blendes, Bruxelles, 1900.

для разложения хромовой кислоты, причем сера обманки вполне окисляется в серную кислоту. Вследствие этого окисления температура в реакционной колбе поднимается выше указываемой термометром в контрольной колбе. Но так как для избежания значительного улетучивания серной кислоты надо точно знать наличную температуру, то термометр в данном случае вставляют прямо в реакционную колбу. Пользуются колбой 300 — 350 к. с. с широким горлом. Для полноты конденсации увлекаемой с воздухом и фтористым кремнием серной кислоты газы проводят прежде всего через *U*-трубку со стеклянной ватой, затем через охлаждаемый водой стеклянный змеевичок. В последний можно прибавить несколько капель концентрированной, окрашенной CrO_3 серной кислоты и контролировать отсутствие в газах SO_2 и H_2S . За змеевичком следует промывная склянка Drehschmidt'a с 80 к. с. раствора KCl . После испытания составленного аппарата на плотность вводят в колбу тесную смесь 2,5 гр. тонко истертой обманки с 3 — 5 гр. порошка кварца и прибавляют 20 гр. CrO_3 и 100 к. с. концентрированной серной кислоты. Если хромовый ангидрид не абсолютно безводен, то его следует предварительно смешать с серной кислотой и уже эту смесь приливать в колбу. Колбу быстро закрывают и легким повертыванием содействуют перемешиванию содержимого, после чего начинают пропускание воздуха. Через некоторое время нагревают установленную на железной плите колбу и дают температуре медленно подняться до 80°C . Теперь начинается, особенно при более богатом серой и фтором материале, довольно энергичная реакция, вследствие чего температура сама собой поднимается выше, так что горелку приходится иногда совсем удалять. Только когда по медленному прохождению пузырьков газа чрез промывную склянку обнаружится, что выделение кислорода начинает ослабевать, снова нагревают до 150° — 160°C . Пока происходит выделение кислорода, пропускание воздуха может быть совершенно прекращено. После трехчасового нагревания весь фтористый кремний переходит в приемник. Для полного поглощения достаточно одной промывной склянки Drehschmidt'a (опускающаяся в жидкость трубочка заканчивается продыравленным сверху колоколообразным расширением). При невысоком большею частью содержании фтора в обманке (до 4%) выделение кремнекислоты незначительно, так что нечего опасаться закупоривания приводной трубочки.

Определение фтора производится объемным путем. S. L. Penfield нашел, что прямое титрование кремнефтористоводородной кислоты

невозможно, так как образованный кремнефтористый металл, коль скоро достигнута щелочная реакция, испытывает медленное разложение; конец реакции становится неопределенным. Если же к раствору кремнефтористоводородной кислоты прибавить раствора хлористого калия, то после полного осаждения кремнефтористого калия спиртом освобожденную соляную кислоту без затруднения можно титровать нормальной щелочью; титрование можно производить в той же жидкости, так как просвечивающий осадок калиевой соли допускает точное определение конца реакции. В нашем случае, по переводе всего фтористого кремния в приемник, Bullnheimer рекомендует прибавление к жидкости равного объема спирта (80 к. с.) и оставление на некоторое время покрытой склянки в покое. Затем титруют десятичным раствором едкого кали с фенолфталеином, титруют быстро до появления первого слабого розового окрашивания.

При нахождении в обманке хлористых соединений способ дает неточные результаты (перегоняется соляная кислота). В таких случаях после отгонки фтористого кремния сливают жидкость из приемника и по отфильтровывании выделяемой кремнекислоты прибавляют хлористого калия и равный объем спирта. Кремнефтористокалиевую соль взвешивают на тарированном фильтре (способ Prost-Balthasar). При этом находят фтора на 0,6 — 0,8% меньше.

Состав цинковой обманки.

Чистая цинковая обманка ZnS содержит 32,9% S и 67,1% Zn. Обыкновенные перерабатываемые руды вообще очень не чисты. Minor даст следующие анализы иррейнской обманки:

Составные части.	%	%	%	%
Сера	30,24	27,94	22,11	21,05
Zn в виде ZnS	22,73	27,14	34,46	31,16
Zn в друг. соедин.	5,03	4,75	5,83	6,35
Железо	15,98	12,12	2,06	2,33
Порода по разности	21,02	27,02	35,54	38,84

Drasche в обманке из Каринтии нашел 68,41% ZnS ; 4,55% PbS ; 205% FeS_2 ; 2,40% $ZnCO_3$; 8,93% $CaCO_3$; 10,62% $MgCO_3$; 0,63% Al_2O_3 ; 2,32% кварца и т. д. Genth в обманке из Пенсильвании: 32,69%—33,06% S; 66,47% Zn; 0,38% Fe; 0,34% Co. В цинковой

обманке часто встречаются фтор и ртуть. Мышьяк встречается в обманке вообще в самом ничтожном количестве ¹⁾).

Обожженная цинковая обманка.

Сера. Описанный при колчеданных огарках способ при значительном содержании в колчедане цинка уже не точен, а для цинковой обманки совершенно неприменим.

1. Для определения общего содержания серы поступают в общем, как указано для колчеданного огарка, только по Lunge и Stierlin'у прибавляют к смеси еще около 2 гр. порошка бертолетовой соли. Дно тигля должно быть к концу накалиено до красна, содержимое же тигля доведено только до спекания, но не до плавления. Тигель во время установки должен быть закрыт, а массу при нагревании не следует перемешивать. Вычисление производится как на стр. 24; следовательно, $S\% = \frac{a-b}{2}$.

Прибавление $KClO_3$ требуется уже при анализе огарка от цинксоодержащего колчедана. Для огарков с содержанием выше 6% S готовят следующую смесь: 1,603 гр. огарка, 2,000 гр. $NaHCO_3$, 4 гр. $KClO_3$, 2—3 гр. свободной от серы окиси железа. Процентное содержание S тогда $= a - b$, причем a — первоначальный титр (потребление) норм. кислоты, b — расход при обратном титровании.

Способ применим еще для необожженной обманки, причем смешивают 0,3206 гр. обманки, 2,000 гр. $NaHCO_3$, 2 гр. $KClO_3$, 2 гр. Fe_2O_3 . Содержание $S\% = 5(a - b)$.

2. Еще могущая быть выделенной или для заводчика вредная (потерянная) сера. Так как мы остаемся в неведении относительно происходящего при обжиге большего или меньшего сульфатизирования, особенно при рудах со значительным содержанием свинца, то общее содержание серы в продукте обжига не дает критерия о достоинстве обжига. По Nasereidter'у в качестве вредной серы приходится считать сумму количеств, находящихся в виде сернистого соединения и в виде серноцинковой соли. К первому роду относится та сера, которая при надлежащей обработке соляновислым $SnCl_2$ выделяет H_2S (колчедан, FeS_2 , едва ли может находиться в продукте обжига, так как уже в первой стадии обжига образуется FeS).

¹⁾ См. Lunge. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916 — 119. См. также M. Liebig, Zink und Cadmium 1913.

а) Сера в виде сернистых соединений. В зависимости от ожидаемого содержания такой серы обрабатывают 0,5 — 2,0 гр. очень тонко истертой, смоченной 2 — 3 к. с. воды, пробы в установленной на сетке, снабженной предохранительной воронкой, колбе 30 к. с. дымящей соляной кислоты и примерно 20 — 30 к. с. солянокислого хлористого олова после предварительного вытеснения из колбы воздуха индифферентным газом. Количества хлористого олова (о приготовлении см. при определении железа в колчед. огарке, стр. 25) должно быть более чем достаточно для перевода находящейся в продукте обжига окиси железа в хлористое железо. При осторожном нагревании, которое постепенно доводят до кипения и продолжают около 10 — 15 минут, выделяющийся при одновременном пропускании струи индифферентного газа сероводород проводят через установленный на колбе обратный холодильник в десяти-шариковую трубку (см. рис. 4), в которой находится 20 к. с. десятичного иодного раствора и 10 — 20 к. с. воды. Шариковая трубка соединяется с прямоугольно вниз загнутой трубкой, нижний конец которой погружен в колбу Эрленмейера с 20 к. с. десятичного раствора серноватистонатриевой соли. После достаточно продолжительного кипения для полноты удаления сероводорода проводят через колбу еще некоторое время индифферентный газ. После этого разъединяют шариковую трубку и отогнутую книзу трубку, промывают последнюю снаружи и внутри, сливают содержимое шариковой трубки (которая должна еще содержать избыток газа) и воду от ее ополаскивания в раствор серноватистонатриевой соли и титруют последний десятичным иодным раствором до наступления желтого окрашивания. Каждый куб. см. израсходованного таким образом иодного раствора отвечает 0,0016 гр. серы в виде сернистого соединения.

б) Сера в виде серноцинковой соли. 12,5 гр. измельченной в порошок пробы обрабатывают в четверть литровой колбе (по временам взбалтывая) примерно 200 к. с. (теплой или холодной) воды. По наполнении колбы до метки отмеренную часть жидкости, напр., 200 к. с. (10 гр. навески) переводят в стакан и определяют содержание цинка способом Schaffner'a. На каждые 65,37 частей цинка считают 32,06 ч. серы в виде сернокислой соли. (Вполне возможно что в водный раствор переходят также сернокислые соли кадмия, марганца или кобальта).

Е. Eskert определяет неиспользованную серу, как разность между общим содержанием в продукте обжига и тем количеством, которое переходит в раствор при продолжительном кипячении

обоженной руды с раствором соды. Его результаты вполне согласуются с получаемыми выше описанным способом.

В качестве грубой пробы на самом заводе можно пользоваться следующим приемом; нагревают пробу с 10 к. с. соляной кислоты (1:2) в колбочке, в горлышке которой держат смоченную нейтральным или слабощелочным раствором уксусносвинцовой соли полоску бумаги; по степени коричневого окрашивания последней судят о степени обжига заряда руды.

Цинк определяется, как в руде. Обоженные руды содержат очень часто неразлагаемые царской водкой цинковые алюминаты или комплексные силикаты. Разложение нерастворимого остатка производят тогда самое лучшее плавиковой кислотой обычным способом, или нагреванием солянокислого раствора руды с 10 к. с. концентрированной серной кислоты до наступления выделения обильных белых паров. В последнем случае к „титру“ необходимо добавлять также 10 к. с. серной кислоты.

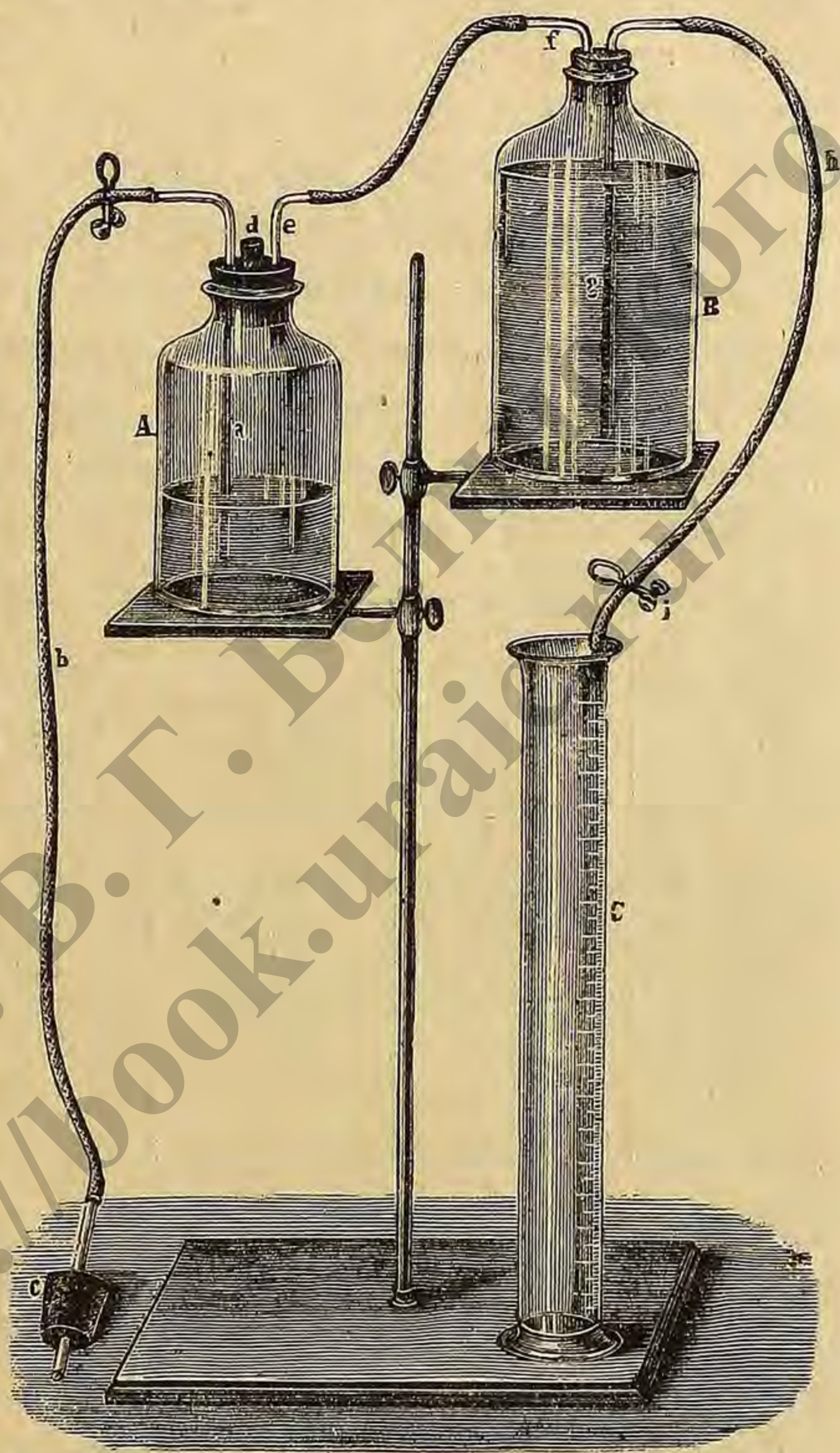


Рис. 2.

Анализ газов.

Печные газы. а) *Определение SO_2 (способ Reich'a).* Чрез подкрашенный крахмалом находящийся в широкогорлой склянке А, рис. 2, 200 к. с. емкостью, иодный раствор пропускают газ до тех пор, пока жидкость почти обесцветится. Склянка А соединена

с другой—несколько большого размера—*B*, служащей аспиратором, для чего она снабжается краном внизу или сифоном. Из аспиратора вода выпускается в градуированный цилиндр *C* 250 к. с. емкостью, где определяется ее объем; объем пропущенного газа равен объему воды + объем поглощенной SO_2 . В склянку *A* прибавляют пред испытанием 10 к. с. десятичного раствора иода (12,692 гр. *I* в 1 литре), около 50 к. с. воды, немного крахмального раствора и несколько двуугленатриевой соли. Вышеозначенное количество иода соответствует 0,03203 гр. $\text{SO}_2 = 10,95$ к. с. при 0°C и 760 мм. давления. Если последнее число помножить на 100 и разделить на объем вытекшей воды + 10,95, то и получим % содержание в газе SO_2 . Для упрощения расчетов служит следующая табличка, в которой приведен соответственно различным объемам вытекшей воды % SO_2 .

Воды вуб. см.	Объемн. % SO_2 .	Воды вуб. см.	Объемн. % SO_2 .	Воды вуб. см.	Объемн. % SO_2 .
80,5	12	104,6	9,5	145,7	7
84,4	11,5	110,9	9	157,8	6,5
88,8	11	118,1	8,5	171,8	6
93,5	10,5	126,1	8	188,5	5,5
98,7	10	135,3	7,5	208,4	5

Здесь не приняты во внимание температура и давление; если принимать их во внимание, то определенный объем приводят к 0°C и 760 мм. и находят % SO_2 соответственно этому исправленному объему.

Если газ при давлении *H* (приведенном к нулю) и температуре t° занимает объем *V*, то при 0° и 760 мм. $V_0 = \frac{V}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H}{760}$; при измерении объема над водой из *H* надо вычесть переведенную на столб ртути высоту столба воды, т.-е. вместо *H* в формуле будет *H* — *b*.

б) *Определение $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ (по Lunge)*. Здесь может служить тот же самый только что описанный аппарат, в котором, однако, газопроводная трубочка *a* имеет глухой конец и в находящейся под уровнем жидкости части снабжена многими небольшими отверстиями для лучшего распределения струи газа. Газ пропускают через подкрашенный фенолфталеином десятичный раствор едкого натра (при постоянном взбалтывании жидкости) до тех пор,

пока исчезнет окрашивание. Вычисление, как при SO_2 , причем можно пользоваться приведенной там табличкой.

В обоих случаях (а и б) может встретиться при некоторых обстоятельствах ошибка от скопляющейся в газоприводной трубке As_2O_3 ; мера против этого—фильтрование газа через азбест.

Камерные газы можно анализировать вообще, как выходящие из камерной системы (отработавшие) газы. Для определения содержания SO_2 и азотистых газов поступают по Raschig'у, причем в аппарат Reich'a помещают 10 к.-с. десятичного иодного раствора, около 100 к.-с. воды, несколько крахмального раствора и еще 10 к.-с. насыщенного на холоду раствора уксусонатриевой соли. Определение производят, как выше, с той предосторожностью, чтобы в иодный раствор не попали капельки серной кислоты, для чего камерные газы фильтруют через стеклянную вату. Вычисление содержания SO_2 , как выше. Для определения азотистых газов прибавляют к обесцвеченной пробе после определения SO_2 каплю фенолфталеина и титруют десятичным раствором едкого натра до появления розового окрашивания. От найденного числа куб. сантиметров отнимают 10 к.-с. на иодистоводородную и 10 к.-с. на образованную серную кислоту соответственно реакции $\text{SO}_2 + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$. Превышение расхода едкой щелочи над указанными 20 к. с. падает на азотную или азотистую кислоту.

Отработавшие газы. а) *Кислород*. Пред определением очищают газы промыванием раствором едкого кали или натра от кислых составных частей. Можно брать отдельные пробы в любое время в течение дня; целесообразнее однако вместе с этим отбирать при помощи непрерывно действующего подходящего аспиратора большую пробу, по крайней мере 10—20 литров; эта средняя за 24 часа проба уже подвергается анализу.

Определение кислорода лучше всего выполняется поглощением влажным фосфором в аппарате Orsat (см. рис. 9 в вып. I) с двумя поглотительными пипетками, из которых одна наполняется раствором едкого кали для удаления кислых газов, другая—очень тонкими палочками фосфора. Способ работы совершенно тот же, как при анализе топочных газов; необходимо только иметь в виду, что температура не должна быть ниже 16°C , лучше 18°C ; в противном случае аппарат следует несколько подогревать.

Удобен следующий упрощенный для данного случая аппарат Orsat (Cl. Winkler-Lindemann'a), рис. 3. Измерительная трубка А

имеет на верху трехходовой кран; емкость ее 100 к. с., из которых 25 к. с. приходятся на нижнюю цилиндрическую часть, разделенную на десятые доли куб. сантиметра. *B* — поглотительная трубка с фосфором. Обращение, как с прибором Orsat.

б) *Окислы серы и азота.* Если хотят определить количество находящейся еще SO_2 , то поступают по видоизмененному Raschig'ом способу Reich'a (см. выше); или проводят определенный объем

газов чрез раствор соды и выливают последний после сильного разбавления водой в хлорную или бромную воду. Подкисленную соляной кислотой жидкость нагревают и осаждают хлористым барием. Каждый грамм BaSO_4 отвечает 93,78 к. с. сухого SO_2 (при 0° и 760 мм.).

Для полного исследования поступают следующим образом. Определяют с одной стороны окислы серы, с другой стороны окислы азота все вместе, независимо от степени окисления. При посредстве какого-либо непрерывнодействующего аспиратора отбирают постоянно пробу от выходящих из Гей-

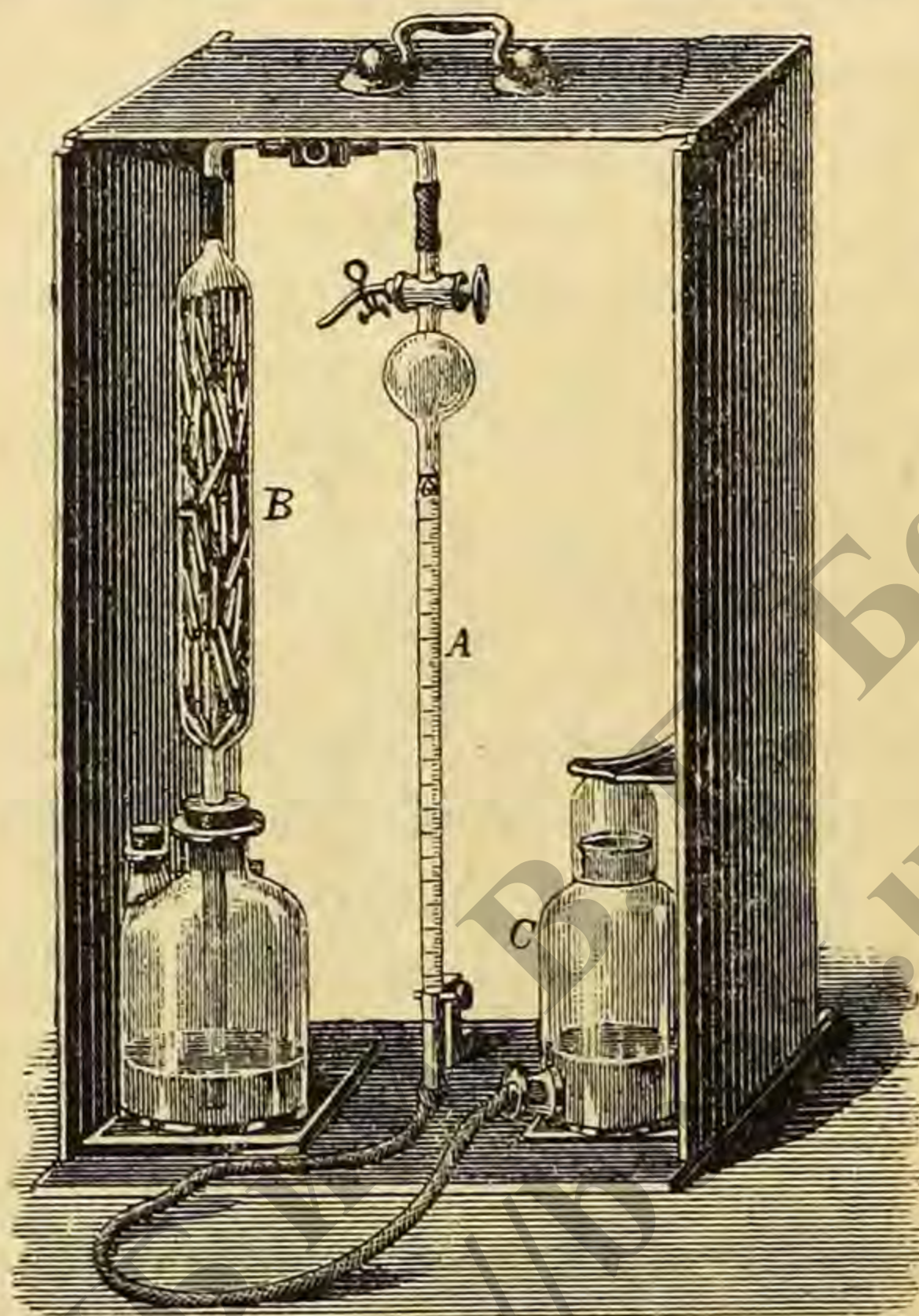


Рис. 3.

Люссаковой башни газов, всего по крайней мере $\frac{1}{2}$ куб. метра. Отобранный объем *V* необходимо достаточно точно измерить, например, помощью калибровки аспиратора или посредством газовых часов; по приведении к 0°C и 760 мм. объем будет равен V_1 . Для возможности практических сравнений в отчетах дают число куб. м. камерного пространства на каждый сгоревший в 24 часа и поступивший в камеры килограмм серы (среднее за неделю); затем расстояние пробного отверстия от того пункта, где газы оставляют башню. Газ проводят через 4 поглотительных склянки, из которых каждая содержит 100 к. с. жидкости высотой по 75 мм.

Внутр. диаметр впускных трубок не должен переходить за $\frac{1}{2}$ мм. (измерение нормальной проволокой). Три первые склянки содержат по 100 к. с. свободного от селитры нормального раствора едкого натра (31 гр. Na_2O в литре), четвертая 100 к. с. дистил-

лированной воды. Газы исследуют на: 1) общую кислотность (выраженн. в SO_2), 2) содержание серы и 3) азот в форме окислов; последние 2 определения в граммах на куб. метр газа (при 0°C и 760 мм.). Поступают следующим образом.

Соединяют содержимое четырех склянок, ополаскивают их небольшим количеством воды и делят все на три части, причем третья служит лишь для запаса. Первую треть титруют обратно нормальной серной кислотой (49,04 гр. H_2SO_4 в 1 литре) и этим определяют общее содержание кислот SO_2 , H_2SO_4 , N_2O_3 , HNO_3 ; пусть число израсходованных куб. см. серной кислоты будет x . Вторую треть вливают постепенно в теплый, разбавленный большим количеством чистой серной кислоты раствор KMnO_4 ; последнего должен остаться еще небольшой избыток, который удаляют несколькими каплями раствора SO_2 , пока не останется лишь слабое розовое окрашивание. Теперь все окислы азота находятся в виде HNO_3 , которую определяют по ее действию на железный купорос. Для этого вливают в колбу 25 к. с. раствора купороса (100 гр. крист. купороса и 100 гр. чистой серной кислоты в литре), прибавляют еще 25 к. с. конц. чистой H_2SO_4 и оставляют охладиться, после чего прибавляют обработанную хамелеоном смесь. Через пробку склянки проходят две трубки, из которых одна соединена с постоянно действующим аппаратом для выделения CO_2 , другая образует погружением в воду гидравлический затвор. Вытесняют углекислотой воздух и нагревают до тех пор, пока окрашенная сперва окисью азота в темный цвет жидкость не примет светложелтого цвета. Это может продолжаться $\frac{1}{4}$ —1 час в зависимости от количества азотной и от прибавленной серной кислоты. Неокислившаяся азотной кислотой закись железа титруется обратно полунормальным раствором хамелеона (1 к. с. которого отдает 0,004 гр. кислорода; приготовление в вып. I стр. 14); число израсходованных куб. см. последнего пусть будет y . Так как титр вышеупомянутого железного раствора довольно быстро меняется, то необходимо сравнивать его каждый день с раствором хамелеона; отбирают пипеткой, служащей для описанного аппарата, 25 к. с. и титруют хамелеоном; число израсходованных при этом куб. см. хамелеона пусть будет z . Искомые величины определяются по числам x , y и z следующими формулами:

$$1) \text{ Общая кислотность (в грамм. } \text{SO}_2 \text{ на куб. м.)} = \frac{0,120(100-x)}{V_1}.$$

$$2) \text{ Сера (в грамм. на куб. м.)} = \frac{0,008(600-6x-z+y)}{V_1}.$$

$$3) \text{ Азот (в грамм. на куб. м.)} = \frac{0,007(z+y)}{V}.$$

Вместо только что описанного, несколько сложного и длительного способа можно ограничиться для многих случаев простым определением *общей кислотности* с помощью десятичного раствора едкого натра и фенолфталеина, как описано выше (стр. 36), или в описываемой вслед за сим шариковой трубке. В Англии допускаемое содержание окислов в выходящих газах составляет $= 9,15$ гр. SO_3 в 1 к. м. В Германии при работе с колчеданом 5 гр., при цинковой обманке 8 гр. (все кислоты выражены в SO_3).

с) *Окись азота* может все еще содержаться в выходящих газах, даже если они прошли через поглотительные склянки. Если желательнее ее определить, то между последней склянкой только что описанного аппарата и аспиратором помещают поглотительную трубку с 10 шариками, рис. 4. Ее наполняют 30 к. с. полунормального раствора хамелеона и прибавляют 1 к. с. серной кислоты



Рис. 4.

уд. в 1,25. После 24-часового прохождения газа трубку опоражнивают и промывают. К жидкости прибавляют 50 к. с. раствора железного купороса (титр которого соответств.

вышеизложенному выразится чрез $2z$ к. с. хамелеона) и титруют обесцвеченную жидкость хамелеоном до появления снова розового окрашивания; последнее количество пусть будет u . На окись азота израсходовано таким образом $(30 + u - 2z)$ к. с. полунормального хамелеона; соотв. этому содержание азота в прошедшем через аспиратор газе (в грамм. на куб. м.) $N = \frac{0,007 (30 + u - 2z)}{3V_1}$.

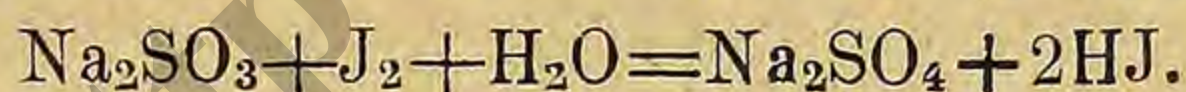
d) *Газы из контактных аппаратов.* Проводят газы чрез отмеренное количество иодного раствора, за которым устанавливают для предотвращения потери иода поглотительную склянку с раствором серноватистонатриевой соли. Свободный иод титруют обратно и определяют общую кислотность раствором барита или десятичным раствором едкого натра с фенолфталеином; при этом необходимо по существу дела сделать тот же вычет на кислоту, как при способе Reich-Raschig'a (см. стр. 35 и 38). Если будет израсходовано a к. с. десятичного иодного раствора и b к. с. десятичного раствора едкого натра или барита, то содержание избежавшей катализа SO_2 $x = 0,003203 \times a$ гр., и образованного SO_3 $y = 0,004 \times (b - 2a)$. Выход серного ангидрида в объемных процентах будет равен: $\frac{(b - 2a) \times 100}{b - a}$.

Сернистая кислота и ее соли.

Чистые растворы сернистой кислоты можно исследовать по удельному весу. Giles и Shearer нашли следующие соотношения при 15,5° (предпоследнее число при 12,5; последнее, 1,0665, при 11°):

Уд. вес.	%SO ₂	Уд. вес.	%SO ₂	Уд. вес.	%SO ₂
1,0041	0,99	1,0287	5,89	1,0530	10,75
1,0092	2,05	1,0340	7,01	1,0591	11,65
1,0138	2,87	1,0389	8,08	1,0665	13,09
1,0194	4,04	1,0428	8,68	—	—
1,0242	4,99	1,0482	9,80	—	—

Растворы свободной сернистой кислоты и ее солей целесообразнее всего анализируют следующим образом. После соответствующего разбавления (несодержащей воздуха прокипяченной водой) жидкость при постоянном перемешивании содержимого стакана вводят под десятичный иодный раствор и обратно титруют избыток иода. Твердые соли можно прямо вводить в избыток иодного раствора. Приходится считаться со следующими реакциями:



Образующийся иодистый водород можно определить титрованием щелочью или по прибавлении иодноватонатриевой соли ($5\text{HJ} + \text{HJO}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$) иодометрически титрованием серноватистонатриевой солью. Находящаяся уже вначале минеральная (напр., серная) кислота определяется перерасходом десятичного раствора NaOH или Na₂S₂O₃ сверх указанного вышеприведенными реакциями.

Для вычисления результатов анализа можно пользоваться следующими отношениями. Пусть общий расход иода = a к. с. десятичного иодного раствора. Нейтрализация HJ десятичным раствором NaOH или при способе с иодноватой солью расход десятичного раствора Na₂S₂O₃ = b к. с.; тогда при определении SO₂ и H₂SO₄: SO₂ = $a \times 0,003203$ гр.; H₂SO₄ = $(b - 2a) \cdot 0,004904$ гр. При совместном определении SO₂ и NaHSO₃: SO₂ = $(2b - 3a) \cdot 0,01281$ гр.;

$\text{NaHSO}_3 = (2a - b) \cdot 0,01041$ гр. При совместном определении NaHSO_3 и Na_2SO_3 : $\text{NaHSO}_3 = (1,5 a - b) \cdot 0,01261$ гр.; $\text{Na}_2\text{SO}_3 = (b - a) \cdot 0,01041$ гр.

Жидкий сернистый ангидрид.

Главнейшие примеси: вода, серная кислота, смазочное масло воздух, иногда углекислота. Для исследования на воду, серную кислоту и смазочное масло отбирают и отвешивают более значительную пробу с помощью пипетки с двумя кранами. Это продолговатая обыкновенного типа пипетка, снабженная по обоим концам притертыми кранами. При горизонтально или наклонно расположенной бомбе присоединяют к боковому патрубку помощью тонкой латунной трубки пипетку и наполняют ее жидкостью. Помещают затем пипетку стойком в большой цилиндр, соединяют верхний конец с двумя взвешенными трубками с нейтральным хлористым кальцием и, открывши обращенный к трубкам кран, предоставляют SO_2 испаряться. По испарении большей части помещают пипетку горизонтально в воздушную баню, нагревают до 70° и пропускают последние остатки летучих веществ чрез поглотительные трубки при содействии струи тщательно высушенного воздуха. Привес трубок отвечает содержанию воды, определение которой очень важно в том случае, когда сернистая кислота предназначена для холодильных машин. Сернистый ангидрид с содержанием воды действует на стальные вентили компрессоров. Содержание воды не должно превышать $0,5\%$.

В нелетучем остатке в бюретке находятся серная кислота и смазочное масло. Для определения серной кислоты промывают пипетку дистиллированной водой, нагревают для удаления остатков сернистой кислоты и титруют щелочью с метилоранжем. Смазочное масло можно экстрагировать эфиром.

При пользовании сернистой кислотой в промышленности пищевых веществ (напр., сатурация сахарного сока) иногда производят качественное испытание на присутствие мышьяка. Кипятят остаток после испарения SO_2 для удаления всей сернистой кислоты и исследуют способом Marsch'a.

Для непосредственного определения содержания SO_2 наполняют беретку Bunte (см. далее при электролитическом хлоре) подлежащим исследованию газом, вводят отмеренное количество десятичного иодного раствора, взбалтывают до полного окисления, выпускают содержимое в колбу Эрленмейера, ополаскивают бюретку

несколько раз дистиллированной водой и титруют избыток иода десятичным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 1 к. с. десятичного иодного раствора отвечает 1,0946 к. с. сухого газа SO_2 при 0° и 760 мм. ¹⁾).

Исследование серной кислоты.

Качественное исследование на присутствие окислов азота лучше всего выполнять при помощи дифениламина. Растворяют его примерно в 100 кратном количестве чистой серной кислоты; за неимением таковой можно освободить кислоту от окислов азота кипячением с небольшой прибавкой серноаммониевой соли; к кислоте прибавляют около $\frac{1}{10}$ объема воды. Раствор можно тотчас же употреблять или сохранять. При испытании концентрированной кислоты около 2 к. с. ее наливают в пробирочку и затем осторожно, не давая быстро смешиваться, прибавляют около 1 к. с. раствора дифениламина. При более разбавленной кислоте или других более легких жидкостях поступают наоборот, ибо здесь раствор дифениламина тяжелее. Малейшие следы окислов азота обнаруживаются появлением в месте соприкосновения обеих жидкостей красивого голубого окрашивания.

В присутствии селена, дающего с дифениламином ту же реакцию, сколько либо заметное количество окислов азота обнаруживают по обесцвечиванию индигового раствора; ничтожнейшие следы открывают по красному окрашиванию раствора сернокислого брудина ²⁾).

Количественное определение свободной серной кислоты. Отвешивают в пипетке (рис. 10 стр. 58) 2—3 гр. кислоты; по взвешивании наполненной и снаружи вычищенной (вытертой) пипетки выпускают ее содержимое в довольно большое количество воды и взвешивают пипетку (не промывая ее) снова. Для следующего определения незачем мыть и высушивать, достаточно несколько раз набрать в нее кислоты и снова выпустить. Этот способ вполне

¹⁾ Об определении содержания воздуха см. Treadwell's Quantitative Analyse (1923)—718. Могущую находиться углекислоту определяют поглощением в калиалпарате после предварительного окисления SO_2 проведением через промывные склянки с подкисленным серной кислотой раствором хромпика.

²⁾ О количественном определении ничтожных следов азотистой кислоты колориметрич. путем см. в Zeitschr. für angew. Chemie 1894—344; также Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I.

пригоден не только для обыкновенной кислоты, но и для слабо дымящих смесей из серной и азотной кислот.

Титруют нормальным раствором едкого натра; индикатором служит метилоранж (см. стр. 10 вып. I), который следует применять только на холоду. Хотя азотистая кислота разрушает этот пигмент, но обыкновенная заводская или продажная серная кислота никогда не содержит N_2O_3 в таком количестве, которое оказывало бы вредное действие при титровании; даже нитрозу или дымящую азотную кислоту можно титровать с метилоранжем, если прибавлять его только пред наступлением нейтрализации, или же если сначала пересытить кислоту раствором щелочи и затем по прибавлении индикатора титровать обратно кислотой. Азотистая кислота в отношении насыщения едким натром относится к метилоранжу подобно сильным минеральным кислотам.

Результаты определения выражаются всегда в весовых процентах моногидрата H_2SO_4 . В заводской практике и торговле при испытании кислоты часто ограничиваются определением уд. веса или плотности ареометром (см. далее таблицу уд. веса).

Азотистая кислота. Титруют полунормальным раствором хамелеона. При этом легко может случиться потеря вследствие выделения окиси азота, если не придерживаться при работе следующих приемов ¹⁾. Азотистую серную кислоту наливают в бюретку со стеклянным краном и выпускают при перемешивании в отмеренное, разбавленное пятикратным количеством теплой ($30-40^\circ C$) воды, количество хамелеона, пока только исчезнет окрашивание ²⁾.

¹⁾ Эти же условия должно соблюдать при анализе *натриевого нитрита*; только хамелеон следует подкислять так сильно, чтобы нитрит тотчас окислялся при приливании его раствора к хамелеону. При анализе нитрита растворяют 15 гр. в литре и этот раствор приливают из бюретки к разбавленному до 25 к. с. раствору 30 к. с. полунормального хамелеона, подкисленного 20 к. с. 20% серной кислоты; нагретую до 40° жидкость все время взбалтывают; 1 к. с. полунормального хамелеона отвечает 0,01725 гр. $NaNO_2$.

Для анализа нитрозы и нитрита можно пользоваться также Volhard'овским способом. Исследуемый раствор приливают к подкисленному *взятому в избытке* нагретому полунормальному раствору хамелеона; затем охлаждают. Через 2 минуты к охлажденному раствору прибавляют иодистого калия и по истечении 5 минут обратно титруют выделившийся иод серноватистонатриевой солью. Zeitschr. für angew. Chemie XVIII (1905)—1286.

²⁾ При работе часто происходит выделение двуокиси марганца, затрудняющее точное установление конца реакции. Это устраняют, не поднимая температуру выше 40° и достаточно разбавляя хамелеон (примерно до 200 к. с.).

Смотря по тому, испытывают ли крепкую нитрозу или лишь серную кислоту с небольшим содержанием N_2O_3 , хамелеона берут больше или меньше, имея всегда в виду, что каждый его куб. см. показывает 0,0095025 гр. N_2O_3 . При испытании камерной кислоты, напр., берут самое большее 5 к. с., при хорошей нитрозе 50 к. с. хамелеона. Если количество (к. с.) хамелеона будет x , пошедшей на обесцвечивание нитрозы y , то содержание в гр. на литр $N_2O_3 = \frac{9.5025x}{y}$. При расчете на HNO_3 вместо 9,5025 надо поставить 15,75; для азотной кислоты в 36°В (при 15°С) 29,86; для азотной кислоты 40°В 25,46; для $NaNO_3$ 21,253.

Следующая таблица устраняет необходимость вычислений для всех случаев, когда при пробах берут 50 к. с. полунормального хамелеона. В первой графе находится там число израсходованных куб. см. нитрозы, в графах a содержание в гр. на литр, в графах b содержание в весовых % по отношению к 60 градусной нитрозе. При другом уд. весе вес. % определяют разделением чисел графы a на $10 \times$ уд. вес кислоты.

Таблица для определения азотистой кислоты в нитрозе.

Употреблено к-ты к. с.	HNO_3		$NaNO_3$		Азотн. кислоты в 36° Baumé.		Азотн. кислоты в 40° Baumé.	
	Гр. на литр a	Весов. проц. b	Гр. на литр a	Весов. проц. b	Гр. на литр a	Весов. проц. b	Гр. на литр a	Весов. проц. b
10	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,71	127,7	7,48
11	71,6	4,20	96,5	5,65	135,3	7,92	116,0	6,80
12	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4	6,23
13	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2	5,75
14	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9	5,31
15	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0	4,97
16	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9	4,68
17	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0	4,39
18	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8	4,15
19	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2	3,95
20	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7	3,73
21	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7	3,55
22	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8	3,39
23	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3	3,24
24	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0	3,11
25	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0	2,98
26	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0	2,87
27	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3	2,76
28	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5	2,66
29	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0	2,57

Употреблено к-ты к с.	HNO ₃		NaNO ₃		Азотн. кислоты в 36° Baumé		Азотн. кислоты в 40° Baumé	
	Гр. на литр а	Весов. проц. b	Гр. на литр а	Весов. проц. b	Гр. на литр а	Весов. проц. b	Гр. на литр а	Весов. проц. b
30	26,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5	2,49
31	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3	2,42
32	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0	2,34
33	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6	2,27
34	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5	2,20
35	22,5	1,32	30,4	1,78	42,5	2,49	36,5	2,13
36	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5	2,07
37	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34,5	2,02
38	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5	1,96
39	20,2	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7	1,91
40	19,7	1,15	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8	1,86
41	19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
42	18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
43	18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
44	17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
45	17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66
46	17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
47	16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
48	16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
49	16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
50	15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
55	14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
60	13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
65	12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
70	11,2	0,655	15,1	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
75	10,5	0,615	142,5	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
80	9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
85	9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
90	8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
95	8,3	0,475	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
100	7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,750

Общее содержание окислов азота. Можно считать, что серная кислота содержит лишь N₂O₃ (в виде нитрозилсерной кислоты SO₂.OH.ONO) и HNO₃; ничтожнейшим количеством NO, который рядом с HNO₃ вообще не может и находиться, пренебрегают. Азотноватая кислота в соприкосновении с серной тотчас распадается на два указанные соединения. Только что описанное определение хамелеоном дает лишь N₂O₃. Общее содержание окислов азота определяют нитрометром, в котором окислы эти при взбалтывании со ртутью целиком восстанавливаются в NO; а окись азота уже измеряют в газовольметре. Аппарат этот описан в вып. I стр. 152 и в вып. II стр. 38, а в главном воспроизведен на рис. 5. Обыкновенные нитрометрические операции можно производить и

прямо в трубке *A*, для чего трубочку при кране на верху надо снабдить только воронкой. Однако, предпочтительнее производить в *A* только измерение газа, реакции же выполнять в отдельной неградуированной трубке *E*, снабженной собственной уравнительной трубкой *F*.

Трубка *E* при объеме около 150 к. с. может служить и для анализа селитры. Измерительная трубка *A* представляет для данной цели разделенную на $\frac{1}{10}$ к. с. цилиндрическую трубку в 50 к. с. (Для всяких других целей удобнее трубки с шарообразным расширением посредине и общим объемом около 140 к. с.; ниже шара деления 100—140, выше шара 0—40 к. с.). Вместо запаивания или закрывания обыкновен. стекл. краном редукционной трубки Lunge предложил следующее более удобное приспособление, рис. 6.

В стеклянной притертой пробке *b* сделан на нижней половине продольный боковой желобок, которому отве-

чает такой же желобок в другой половине шейки трубки; при поворачивании пробки можно открыть или запереть воздушный канал. Сверху наливают ртути чрез *e*, а пробку *b* нажимают пробкой *d*, которою для надежности можно привязать и припечатать. Уравнительной трубке для экономии ртути придают форму, изобр. на рис. 7. Самое определение производится следующим образом. Поднятием трубки *F* наполняют *E* ртутью так, чтобы немного последней

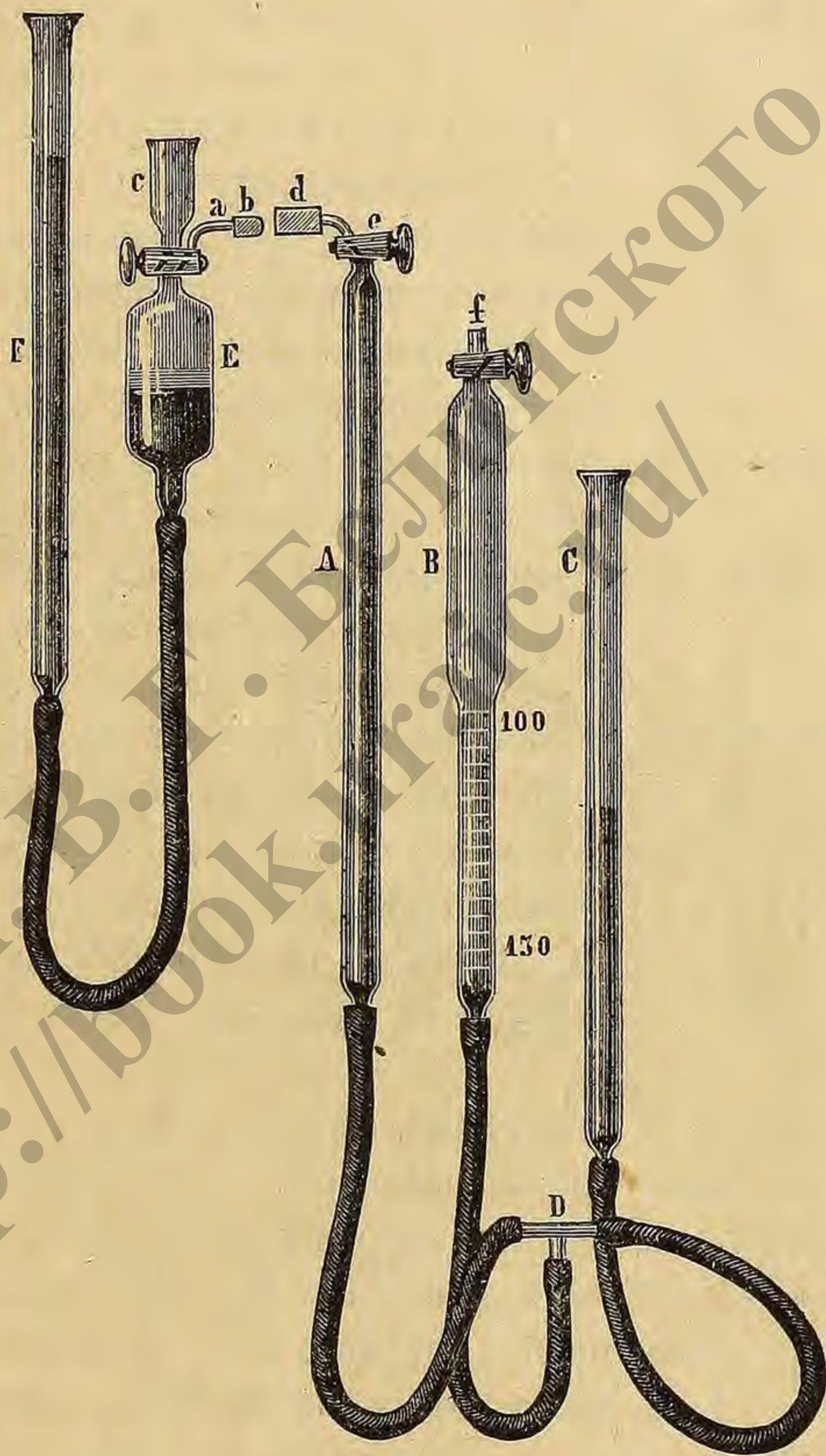


Рис. 5

перешло и в трубочку при кране. Приливают в воронку посредством



Рис. 6

разделенной на сотые доли куб. см. односантиметровой пипетки нитрозы (при крепкой нитрозе 0,5 к. с. при более слабой 2 — 5 к. с.), опускают трубку *F* и осторожным открытием крана вводят нитрозу в трубку *E*, стараясь, чтобы не проникли пузырьки воздуха; вводят в воронку 2 — 3 к. с. абсолютно свободной от окислов азота серной кислоты и впускают ее также в трубку *E*, затем обмывают воронку еще 1 — 2 к. с. серной кислоты. Теперь трубку *E* вынимают из зажима и сильно взбалтывают, приводя ее несколько раз в почти горизонтальное положение и затем быстро в вертикальное; затем встряхивают 1 — 2 минуты, пока не будет более выделяться газа. Когда исчезнет пена и жидкость осветлится, соединяют капилляр при кране трубки *E* с капилляром при кране газоизмерительной трубки *A* помощью каучукового отрезка и переводят газ в трубку *A* (предварительно наполненную ртутью). Опустив *C* и подняв *F*, осторожным открытием крана вводят газ в *A*, пока кислота не наполнит капилляра при кране трубки *E*. После этого кран при *A* закрывают и устанавливают соответствующим образом трубки *A*, *B* и *C* (см. стр. 152 вып. I). Для вычислений можно воспользоваться табличкой на стр. 67.



Рис. 7.

Селен открывают прибавлением к кислоте концентрированного раствора железного купороса, дающего с селеном коричневокрасный осадок, который не может быть смешан с простым окрашиванием от NO . Littmann рекомендует осаждение красного металлического селена иодистым калием. К разбавленной кислоте прибавляют кристаллик иодистого калия, выделенный иод устраняют избытком $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при чем красный селен остается в виде тончайшей мути, переходя чрез непродолжительное время вследствие избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в лимонножелтое сернистое соединение.

Свинец. Если исследуется крепкая кислота, то разбавляют ее равным объемом воды и двойным объемом спирта, оставляют на некоторое время стоять и отфильтровывают могущий образоваться осадок PbSO_4 ; фильтр должен быть по

возможности освобожден от осадка, который прокаливают в фарфоровом тигле; 1 ч. $\text{PbSO}_4 = 0,683 \text{ 2 Pb}$

Железо ¹⁾. Если кислота не содержит окислов азота, то для окисления железа кипятят ее с каплей HNO_3 , немного разбавляют и прибавляют раствора KCNS . Красное окрашивание указывает на присутствие железа; если содержание его не слишком ничтожно, то для количественного определения берут другую пробу кислоты, нагревают с небольшим количеством чистого цинка, сливают кислоту и промывают цинк, а по охлаждении жидкость титруют раствором хамелеона до появления розового окрашивания. Лучше всего для данной цели в десять раз разбавленный полунормальный раствор KMnO_4 (1 к. с. $= 0,002792$ гр. Fe). При пробах берут довольно много кислоты, напр., 50 к. с., и прибавляют к ней большой избыток роданистого раствора. Не поддающиеся определению хамелеоном следы железа определяют колориметрическим путем, как в сернокислом глиноземе (см. ниже).

Мышьяк. Испытание на мышьяк представляется очень важным, особенно при переходе к работе с новыми материалами. Кислота из уральских сортов колчедана вообще не содержит (в некоторых случаях следы) мышьяка. Кислота из привозного (испанского, португальского) колчедана может содержать 0,1—0,2% As_2O_3 , иногда и больше.

Для *качественного открытия* мышьяка пользуются приемами March-Berzelius'a, Gutzeit'a и Reinsch'a.

а) Способ Marsch-Berzelius'a. Все мышьяковые соединения в кислом растворе восстанавливаются водородом в момент выделения в мышьяковистый водород AsH_3 . Восстановление сернистых соединений совершается медленно, окислов же даже при обыкновенной температуре—быстро. Для восстановления применяют цинк и серную кислоту. При пропускании мышьяковистого водорода через *накалённую*, наполненную водородом стеклянную трубку он разлагается на водород и металлический мышьяк, который

¹⁾ При определении железа в кислоте, идущей на фабрикацию чистого сернокислого глинозема, лучше поступать следующим образом. Смотря по степени чистоты несколько сот граммов кислоты по разбавлении водой нейтрализуют небольшим избытком аммиака. Когда осадок, гл. обр., гидраты глинозема и окиси железа, отстоится, прозрачную жидкость сливают через небольшой фильтр, затем осадок на том же фильтре промывают, растворяют в небольшом количестве слабой серной кислоты, восстанавливают цинком и титруют хамелеоном, как указано.

отлагается на стенках трубки позади и близко от нагреваемой части ее в виде буро-черного зеркала. Таким путем можно открыть до 0,0007 миллигр. мышьяка. Контрольный опыт состоит в сожигании мышьяка (зеркала) при доступе воздуха, при чем уже в присутствии 0,01 миллигр. мышьяковистого ангидрида ясно чувствуется характерный чесночный запах. Если зеркало находится в оттянутом конце стеклянной трубки, то при наклонном ее положении As_2O_3 осаждается по охлаждению в расширенном месте за пламенем в виде октаэдров с алмазным блеском.

b) Способ Gutzeit'a основан на отношении AsH_3 к азотносеребряной соли. Опыт производят следующим образом. В небольшую пробирку вводят небольшое количество разбавленной исследуемой кислоты, прибавляют кусочек чистого цинка и вставляют в верхнюю часть пробирки немного ваты в качестве фильтра. Отверстие вертикально расположенной пробирки покрывают куском фильтровальной бумаги и кладут на нее кристалл азотносеребряной соли. В присутствии мышьяка кристаллик окрашивается в желтый и затем тотчас в черный цвет (образование сначала желтого $\text{AsAg}_3 \cdot (3\text{AgNO}_3)$, затем выделение металлического серебра). Необходимо иметь в виду что фосфористый и сурьмянистый водород дают с азотносеребряной солью совершенно аналогичные реакции ¹⁾.

c) Способ Reinsch'a очень удобен, хотя не так чувствителен, как предыдущие. Способ основан на том, что при погружении блестящей медной пластинки в солянокислый раствор мышьяковистой кислоты поверхность пластинки покрывается серым налетом As_2Cu_3 ; из концентрированных растворов мышьяк выделяется уже на холоду, из разбавленных только при нагревании. Мышьяковая кислота восстанавливается только при нагревании. Так как сурьма из своих растворов также выделяется медью, то присутствие мышьяка в серой массе должно быть подтверждено контрольным опытом (сухим путем).

¹⁾ Надежнее проба Bettendorf'a. При прибавлении к концентрированной соляной кислоте нескольких капель раствора с содержанием мышьяковой кислоты и затем полк. с. насыщенной хлористым оловом соляной кислоты жидкость быстро бурет, и спустя некоторое время выделяется черный осадок металлического мышьяка. Нагревание ускоряет реакцию. Разбавленный водный раствор мышьяковистой кислоты этой реакции не дает. Подробности о качественном открытии мышьяка см. у Treadwell. Качеств. анализ. Применяемые при открытии As реактивы должны быть гарантированно чисты.

Количественное определение. а) Около 20 гр. кислоты разбавляют водой и обрабатывают струей SO_2 , пока жидкость не будет сильно пахнуть сернистым газом; эта довольно продолжительная и требующая значительного избытка SO_2 обработка имеет целью восстановление мышьяковой кислоты в мышьяковистую. По удалении избытка SO_2 нагреванием и пропусканием CO_2 раствор нейтрализуют точно содой и небольшим количеством NaHCO_3 и титруют десятичным иодным раствором до появления (с крахмалом) голубого окрашивания. 1 к. с. иодного раствора 0,004948 гр. As_2O_3 . При сколько либо значительном содержании железа последнее следует сперва удалить. Присутствие Pb, Sb, Cu, Pt и т. д. делает это определение довольно сложным.



Рис. 8.

б) По Böckmann'у из обработанной как выше SO_2 и CO_2 кислоты осаждают при умеренном нагревании много часовым пропусканием H_2S мышьяк и другие осаждающиеся из кислых растворов металлы. Промывают на фильтре горячей водой (сначала с прибавлением нескольких капель кислоты), пока при выпаривании промывной воды на платиновой пластинке не будет получаться остатка; затем высушивают и взвешивают. После взвешивания смачивают состоящий из сернистого мышьяка и сернистой сурьмы осадок холодной водой и, когда фильтр снова сделается вполне влажным, повторно промывают аммиаком. Получающийся на фильтре остаток (серы и сернистой сурьмы) промывают горячей водой и высушивают. Разница двух взвешиваний даст (с достаточной для технич. определений точностью) содержание As_2S_3 . Переводный фактор на $\text{As} = 0,6092$, на $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,8042$.

в) Hattensauer разбавляет 500 к. с. серной кислоты 500 к. с. воды, прибавляет при охлаждении жидкости 500 к. с. разбавленной соляной кислоты (1 : 2), пропускает при охлаждении H_2S в течение $\frac{3}{4}$ — 1 часа и тотчас отфильтровывает чистый, свободный от свинца, осадок As_2S_5 . Фильтрование и промывание можно выполнять в тигле Goosch'a из платины или фарфора, рис. 8; под конец удаляют следы серы горячим спиртом, высушивают осадок

и взвешивают в тигле. Переводный фактор на $\text{As} = 0,4833$, на $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,6380$.

d) Koelsch разбавляет 25 к. с. серной кислоты до 200 к. с. и кипятит с 5 к. с. раствора иодистого калия (50 гр. KI в литре) до появления желтого или коричневого окрашивания жидкости. Затем прибавляет 5 к. с. раствора сернистонатриевой соли (25 гр. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в литре), кипятит еще 5 минут и осаждает в горячем состоянии раствором сернистого натрия (40 гр. $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в литре). Собирающийся в хлопья и легко промываемый осадок растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода и осаждается в виде $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. По прокаливании взвешивают $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Фактор на $\text{As} = 0,4827$, на $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,6373$.

Или после указанной обработки иодистым калием и сернистонатриевой солью охлаждают раствор, сливают его в литровый стакан, доводят объем жидкости (с промывной водой) примерно до 700 к. с., доводят щелочью (с метилоранжем) почти до нейтральности, прибавляют NaHCO_3 и титруют десятичным иодным раствором. Небольшие количества HNO_3 не влияют на результат, более значительные делают способ неприменимым.

О тигле Goosch'a см. в вып. II, стр. 37. При отсутствии тигля Goosch'a растворяют вышеполученный осадок сернистого мышьяка на фильтре в 20 к. с. разбавленного аммиака (1 : 2); выпарив в фарфоровом тигле, окисляют в мышьяковую кислоту и определяют в виде мышьяково аммониевомagneзиевой соли. При первом видоизменении способа (определение в виде As_2S_5) всю работу можно выполнить в 3—4 часа.

Хлористые соединения. Кипятят 10 к. с. кислоты в колбочке, проводят пары над поверхностью находящейся в небольшом количестве в колбочке воды, которая поглощает HCl ; соляную кислоту определяют ацидиметрически или по нейтрализации содой титруют десятичным раствором азотносеребряной соли (см. стр. 19 в вып. I).

Анализ серного ангидрида и дымящей кислоты (олеум).

Олеум обыкновенно отвешивают в тарированных тонкостенных шариках около 2 см. диаметром, по двум протитиположным сторонам которых находятся капиллярные трубочки. В подобный шарик

Удельный вес растворов серной кислоты при 15°/4°.

(Lunge, Isler, Naef und Domke)

Удельный вес	Град. Ванне	100 вес. частей содержат:				1 литр содерж. килограмм			
		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:	
				60° В	50° В			60° В	50° В
1,000	0,	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	12,27	15,03	19,36	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598

Удельный вес	Град. Вауме.	100 вес. частей содержат:				1 литр содерж. килограмм			
		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:	
				60° В	50° В			60° В	50° В
1,230	26,9	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,582	0,725
1,275	31,1	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370

Удельный вес	Град. Baumé	100 вес. частей содержат:				1 литр. содерж. килограмм.			
		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:	
				60° В	50° В			60° В	50° В
1,485	47,1	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	51,73	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	52,6	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	60,82	74,51	85,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	61,93	75,86	97,21	121,33	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	65,50	80,24	102,82	128,33	1,136	1,392	1,784	2,228

Удельный вес	Град. Вауме	100 вес. частей содержат:				1 литр содерж. килограмм			
		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в		SO ₃	H ₂ SO ₄	Кислоты в:	
				60° В	50° В			60° В	50° В
1,740	61,4	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	66, 2	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	68,49	83,90	107,51	137,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	...	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	...	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	...	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	...	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	...	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	...	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	...	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	...	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	...	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	...	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	...	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	...	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	...	78,69	96,38	123,45	154,20	1,458	1,774	2,272	2,838
1,8415	...	79,47	97,35	124,35	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	...	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	...	80,43	98,52	126,18	157,62	1,483	1,814	2,325	2,903
1,8400	...	80,59	98,72	126,44	157,94	1,481	1,816	2,327	2,906
1,8395	...	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	...	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,971
1,8385	...	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921
1,837	...	81,63	100,00	128,14	159,92	1,508	1,847	2,367	2,954

Влияние температуры на уд. вес серной кислоты.

а—уд. вес при $15^{\circ}/4^{\circ}$; в графе температур — соответствующие поправки Δa .

а	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
1,840	+ 0,015	+ 0,005	— 0,005	— 0,015	— 0,025	— 0,034	— 0,044
1,820	16	5	5	16	26	37	47
1,800	17	5	5	16	27	37	47
1,780	17	5	5	16	27	37	47
1,760	16	5	5	16	26	36	47
1,740	16	5	5	15	25	35	45
1,720	15	5	5	15	25	35	44
1,700	15	5	5	14	24	33	43
1,680	15	5	5	14	24	33	42
1,660	14	5	5	14	23	32	41
1,640	14	5	4	14	23	32	40
1,620	14	4	4	14	22	31	40
1,600	14	4	4	13	22	31	39
1,580	14	4	4	13	22	30	39
1,560	13	4	4	13	21	30	38
1,540	13	4	4	13	21	30	38
1,520	13	4	4	13	21	29	37
1,500	13	4	4	12	21	29	37
1,480	13	4	4	12	20	28	36
1,460	12	4	4	12	20	28	36
1,440	12	4	4	12	20	28	35
1,420	12	4	4	12	19	27	35
1,400	12	4	4	12	19	27	34
1,380	12	4	4	11	19	27	34
1,360	11	4	4	11	19	26	34
1,340	11	4	4	11	19	26	33
1,320	11	3	4	11	18	26	33
1,300	11	3	3	11	18	26	33
1,280	11	3	3	11	18	25	33
1,260	11	3	3	11	18	25	32
1,240	11	3	3	10	18	24	32
1,220	10	3	3	10	17	24	31
1,200	10	3	3	10	17	23	30
1,180	10	3	3	10	16	23	29
1,160	9	3	3	9	15	22	28
1,140	8	3	3	8	14	20	27
1,120	8	2	2	8	14	19	26
1,100	7	2	2	7	13	18	24
1,080	6	2	2	7	12	17	23
1,060	5	2	2	6	10	16	21
1,040	3	1	1	5	9	14	20
1,020	2	1	1	4	8	13	18
1,010	2	1	1	4	7	12	17

При температурах ниже 15° значения поправок надо вычитать, при температурах выше 15° прибавлять к наблюдаемому уд. весу, чтобы получить значение для 15° .

втягивают (несколько меньше половины его по объему) 3—4 гр. только расплавленного вполне однородного олеума. Втягивание

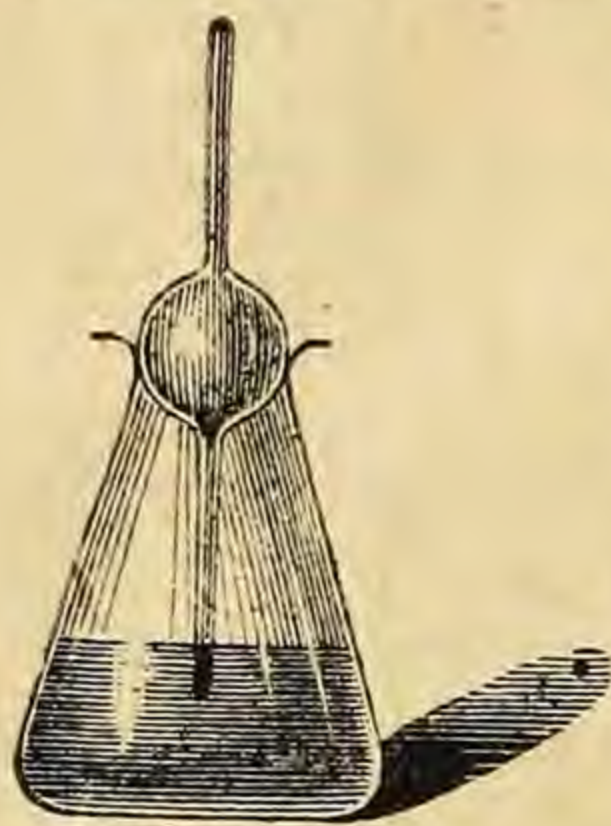


Рис. 9.

выполняется удобнее всего с помощью обыкновенной узкогорлой склянки, закрытой каучуковой пробкой, через которую проходит плотно запирающийся стеклянный кран с натянутой на свободный его конец каучуковой трубкой. Отсасыванием помощью рта устанавливают в склянке частичное разрежение, закрывают кран, надевают свободный конец каучуковой трубки на один из капилляров стеклянного шарика и по открытии крана вводят через другой капилляр любое количество олеума. Обтерев

трубочку, один из капилляров запаивают (испарения SO_3 или притяжения влажности через другой капилляр во время взвешивания

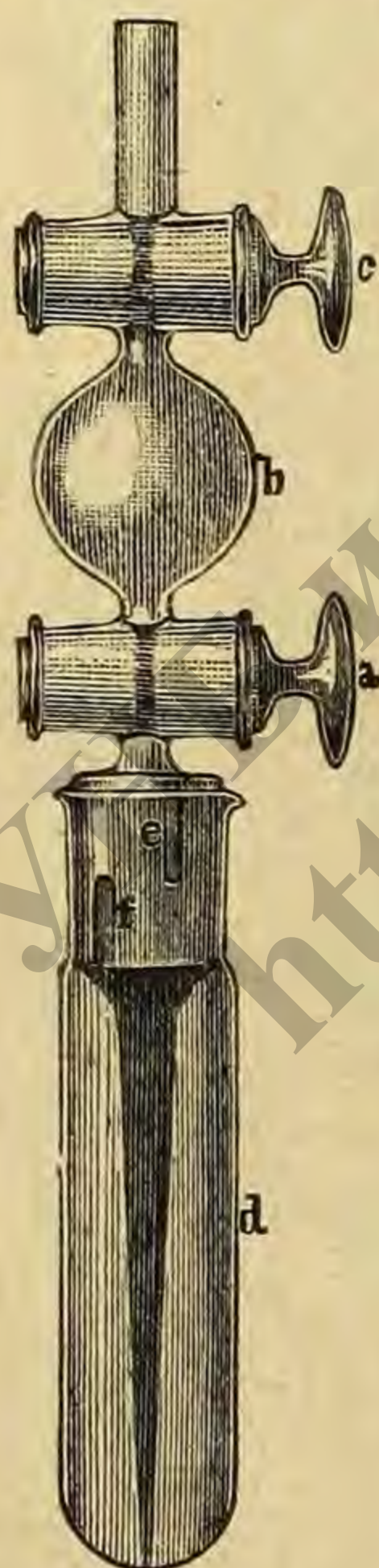


Рис. 10.

в сколько либо заметной степени не происходит) и затем шарик взвешивают, самое лучшее на платиновом тигельке с двумя небольшими выемками для помещения концов шариковой трубки. При случайной поломке шарика кислота попадает таким образом в тигель, а не на весы. После взвешивания пипеточка вставляется открытым концом в небольшую Эрленмейерову колбу, рис. 9, горлышко которой вполне закрывается шариком. В колбе находится столько воды, чтобы конец капилляра довольно глубоко погружался в жидкость. Таким образом предупреждается потеря от испарения SO_3 при соприкосновении олеума с водой. Теперь отламывают верхний запаянный конец, промывают трубочку, по полном стекании олеума, впуская через верхний капилляр каплю воды, наконец хорошо промывают всю пипеточку втягиванием в нее воды. Объем жидкости доводят до 500 к. с. и берут для титрования по 50 к. с. Титруют $\frac{1}{5}$ норм. раствором едкого натра (1 к. с. = 0,008006 гр. SO_3), употребляя индикатором лакмус или лучше метилоравж. Найденную общую кислотность исправляют по определении SO_2 (иодным раствором).

Гораздо удобнее не только для настоящей цели, но вообще для всех случаев отвешивания летучих жидкостей (дымящие кислоты всякого рода, аммиак и т. д.) пипетки Lunge-Rey,

рис. 10 ¹⁾ Краны *a* и *c* должны плотно держать без всякой смазки. По закрытии *a* и открытии *c* производят в шарике разрежение и запирают во время последнего *c*. Теперь погружают конец в кислоту и открывают *a*, причем кислота вступает в пипетку; она не должна однако же доходить до *a*. Пары задерживаются в *b*. По закрытии *a* обтирают пипетку снаружи, вставляют в предохранительную трубку *d* и взвешивают. Затем вынимают ее из *d*, опускают в воду, дают открыванием *a* содержимому медленно вытечь, вводят через верх несколько воды в *d*, оставляют немного постоять и тщательно промывают. При навеске всего 0,5—1 гр. кислоты, лучше титровать все сразу. При больших количествах разбавляют до определенного объема и берут для титрования известную часть.

При олеуме с содержанием выше 70% своб. SO_3 нельзя его выпускать непосредственно в воду, не рискуя потерей. В этом случае отвешивание производят, как выше, в шарике; затем запаривают оба капилляра, опускают шарик в содержащую довольно много воды склянку, закрывают ее хорошо притертой стеклянной пробкой, разбивают шарик встряхиванием склянки, оставляют на некоторое время в покое и титруют. Предлагавшееся прежде выпускание в порошкообразную глауберову соль дает не вполне точные результаты, ибо переход цвета индикатора при этом не столь заметен.

Твердый олеум (пироксерная кислота) должен быть предварительно превращен умеренным нагреванием в жидкость ²⁾; затем он остается в течение долгого времени достаточно текучим, чтобы по взвешивании еще вытечь из пипетки. Собственно ангидрид или близкие к нему продукты уже не могут быть отвешиваемы описанным путем, ибо они выделили бы заметное количество паров. В этом случае поступают по Stroof'у так. Отвешивают несколько

¹⁾ Можно еще указать на пипетку Berl'я на подставочке см. „Taschenbuch“ или Chemiker-Zeitung XXXIV (1910)—428.

²⁾ Продукты с содержанием до 45% своб. SO_3 безопасно могут быть обращены в жидкость в закрытых сосудах на песчаной бане при 30°C. Запаянные жестянки ставятся на заводах обыкновенно в нагретом помещении, так что их содержимое без того жидко. Если пред нагреванием открыть пробку и тотчас снова накрыть часовым стеклом, то заметной потери не произойдет; это предупреждает повышение давления, могущее причинить при открывании несчастие.

Более богатые ангидридом продукты при нагревании не переходят вполне в жидкость; всегда получается желатинообразный остаток; однако, так как он имеет тот же состав, что и жидкая часть, то можно спокойно брать пробу из последней.

кусочков ангидрида в склянке с притертой пробкой и здесь смешивают с таким количеством точно анализированного моногидрата, чтобы получился остающийся жидким при обыкновенной температуре примерно 70 процентный олеум. Растворение ускоряют нагреванием до $30-40^{\circ}\text{C}$ при свободно вставленной пробке. Анализ смеси выполняется, как выше.

Обычная примесь дымящей серной кислоты SO_2 , которую определяют известным способом иодным раствором; для случая определения общей кислотности с метилоранжем, когда переход цвета для SO_2 совершается уже при образовании NaHSO_3 , от полученного расхода едкой щелочи отнимают на каждый куб. см. иодного раствора 0,05 к. с. норм. раствора (или 0,1 к. с. полунорм.) едкого натра. Если, следовательно, всего пошло n к. с. норм. едкого натра и на то же количество олеума m к. с. десятичного иодного раствора, то содержание ангидрида будет равно $0,04003 (n - 0,05m) \text{SO}_3$.

К найденному $\%$ SO_3 прибавляют вычисленный по формуле $0,003203 m$ процент SO_2 и остаток принимают за H_2O . Умножением количества воды на 4,444 найдем соотв. ей количество SO_3 и затем по разности содержания в олеуме свободного SO_3 . Конечно это применимо только для такой кислоты, которая кроме SO_2 других примесей не содержит; но в дымящей кислоте кроме землистых частиц, окиси железа, обугленных веществ, иногда содержится селен, окислы азота (когда для удаления красящих веществ прибавляют HNO_3). Если дымящая кислота готовится растворением SO_3 в обыкновенном купоросном масле, то она содержит и обычные примеси последнего S (As , PbSO_4 и т. д.). Кислота из NaHSO_4 может содержать Na_2SO_4 . Все указанные примеси определяются, как в обыкновенной серной кислоте.

Пример вычисления. Для анализа отвешено 3,5562 гр. олеума; от раствора в воде, всего 500 к. с., для каждого определения было взято 100 к. с. = 0,71124 гр. олеума. При титровании (с метилоранжем) $\frac{1}{2}$ норм. едким натром израсходовано 34,40 к. с. При титровании иодным раствором 5,40 к. с. Содержание $\text{SO}_3 = (17,20 - 0,27) 0,04003 \text{ гр.} = 0,6777 \text{ гр.} = 95,28\%$; $\text{SO}_2 = 5,4 \times \times 0,003203 \text{ гр.} = 2,43\%$; воды по разности $2,29\%$, чему для образования H_2SO_4 соответствует $10,49\%$ SO_3 . Следовательно, дымящая кислота содержит $95,28 - 10,49 = 84,79\%$ свободного ангидрида.

Для случая вполне чистой дымящей кислоты (олеума, ангидрида) можно пользоваться следующей вычисленной Knietsch'ем табли-

цей ¹⁾. На практике с таким чистым продуктом встречаться не приходится; при вышеприведенном вычислении определение воды по разности также неправильно; необходимо сверх того определить по крайней мере нелетучий остаток. Твердый остаток определяют осторожным выпариванием олеума.

Таблица для определения в дымящей кислоте свободного ангидрида (R. Knietsch).

SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃	
Всего	Своб.	Всего	Своб.	Всего	Своб.	Всего	Своб.	Всего	Своб.	Всего	Своб.
81,3	0,0	84,7	16,7	87,8	33,6	90,9	50,5	94,0	67,3	97,1	84,2
81,7	0,4	84,8	17,2	87,9	34,1	91,0	51,0	94,1	67,9	97,2	84,8
81,8	0,9	84,9	17,8	88,0	34,7	91,1	51,6	94,2	68,4	97,3	85,3
81,9	1,5	85,0	18,3	88,1	35,2	91,2	52,1	94,3	69,0	97,4	85,8
82,0	2,0	85,1	18,9	88,2	35,8	91,3	52,6	94,4	69,5	97,5	86,4
82,1	2,6	85,2	19,4	88,3	36,3	91,4	53,2	94,5	70,1	97,6	86,9
82,2	3,1	85,3	20,0	88,4	36,8	91,5	53,7	94,6	70,6	97,7	87,5
82,3	3,6	85,4	20,5	88,5	37,4	91,6	54,3	94,7	71,2	97,8	88,0
82,4	4,2	85,5	21,0	88,6	37,9	91,7	54,8	94,8	71,7	97,9	88,6
82,5	4,7	85,6	21,6	88,7	38,5	91,8	55,4	94,9	72,2	98,0	89,1
82,6	5,3	85,7	22,2	88,8	39,0	91,9	55,9	95,0	72,8	98,1	89,7
82,7	5,8	85,8	22,7	88,9	39,6	92,0	56,4	95,1	73,3	98,2	90,2
82,8	6,4	85,9	23,2	89,0	40,1	92,1	57,0	95,2	73,9	98,3	90,7
82,9	6,9	86,0	23,8	89,1	40,6	92,2	57,5	95,3	74,4	98,4	91,3
83,0	7,5	86,1	24,3	89,2	41,2	92,3	58,1	95,4	75,0	98,5	91,8
83,1	8,0	86,2	24,9	89,3	41,7	92,4	58,6	95,5	75,5	98,6	92,4
83,2	8,5	86,3	25,4	89,4	42,3	92,5	59,2	95,6	76,1	98,7	92,9
83,3	9,1	86,4	26,0	89,5	42,8	92,6	59,7	95,7	76,6	98,8	93,5
83,4	9,6	86,5	26,5	89,6	43,4	92,7	60,3	95,8	77,1	98,9	94,6
83,5	10,2	86,6	27,0	89,7	43,9	92,8	60,8	95,9	77,7	99,0	94,0
83,6	10,7	86,7	27,6	89,8	44,5	92,9	61,3	96,0	78,3	99,1	95,1
83,7	11,3	86,8	28,1	89,9	45,0	93,0	61,9	96,1	78,8	99,2	95,6
83,8	11,8	86,9	28,7	90,0	45,6	93,1	62,4	96,2	79,3	99,3	96,2
83,9	12,3	87,0	29,2	90,1	46,1	93,2	63,0	96,3	79,9	99,4	96,7
84,0	12,9	87,1	29,8	90,2	46,6	93,3	63,5	96,4	80,4	99,5	97,3
84,1	13,4	87,2	30,3	90,3	47,2	93,4	64,1	96,5	81,0	99,6	97,8
84,2	14,0	87,3	30,9	90,4	47,7	93,5	64,6	96,6	81,5	99,7	98,4
84,3	14,5	87,4	31,4	90,5	48,3	93,6	65,2	96,7	82,0	99,8	98,9
84,4	15,1	87,5	31,9	90,6	48,8	93,7	65,7	96,8	82,6	99,9	99,5
84,5	15,6	87,6	32,5	90,7	49,9	93,8	66,2	96,9	83,1	—	—
84,6	16,2	87,7	33,0	90,8	50,0	93,9	66,8	97,0	83,7	—	—

¹⁾ Эта и следующие таблицы Knietsch'a, относящиеся к хим. чистым продуктам, приведены в его сообщении в Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1900 — 1069.

Удельный вес дымящей серной кислоты при 35°.

(R. Knietsch).

Процент SO ₃		Удельн. вес	Процент SO ₃		Удельн. вес	Процент SO ₃		Удельн. вес
Всего	Своб.		Всего	Своб.		Всего	Своб.	
81,63	0	1,8186	87,87	34	1,9405	91,11	68	1,9600
81,99	2	1,8270	88,24	36	1,9474	94,48	70	1,9564
82,36	4	1,8360	88,60	38	1,9534	94,85	72	1,9502
82,73	6	1,8425	88,97	40	1,9584	95,21	74	1,9442
83,09	8	1,8493	89,33	42	1,9612	95,58	76	1,9379
83,46	10	1,8565	89,70	44	1,9643	95,95	78	1,9315
83,82	12	1,8627	90,07	46	1,9672	96,32	80	1,9251
84,20	14	1,8692	90,44	48	1,9702	96,69	82	1,9183
84,56	16	1,8756	90,81	50	1,9733	97,05	84	1,9115
85,92	18	1,8830	91,18	52	1,9749	97,42	86	1,9046
85,30	20	1,8919	91,55	54	1,9760	97,78	88	1,8980
85,66	22	1,9020	91,91	56	1,9772	98,16	90	1,8888
86,03	24	1,9092	92,28	58	1,9754	98,53	92	1,8800
86,40	26	1,9158	92,65	60	1,9738	98,90	94	1,8712
86,76	28	1,9220	93,02	62	1,9709	99,26	96	1,8605
87,14	30	1,9230	93,38	64	1,9672	99,63	98	1,8488
87,50	32	1,9338	93,75	66	1,9636	100,00	100	1,8370

Удельный вес концентрированной и дымящей серной кислоты

при 15° и 45°.

(R. Knietsch).

H ₂ SO ₄	Всего SO ₃	Своб.	Уд. вес	Уд. вес	Всего SO ₃	Своб.	Уд. вес	Уд. вес
%	%	SO ₃ %	при 15°	при 45°	%	SO ₃ %	при 15°	при 45°
95,93	78,35	—	1,8418	—	85,30	20,0	1,920	1,887
96,68	78,92	—	1,8429	—	87,14	30,0	1,957	1,920
96,99	79,18	—	1,8431	—	88,97	40,0	1,979	1,945
97,66	79,72	—	1,8434	—	90,81	50,0	2,009	1,964
98,65	80,53	—	1,8403	—	92,65	60,0	2,020	1,959
99,40	81,14	—	1,8388	—	94,48	70,0	2,018	1,942
99,76	81,44	—	1,8418	—	96,32	80,0	2,008	1,890
100,00	81,63	0,0	1,8400	1,822	98,16	90,0	1,990	1,864
—	83,46	10,0	1,888	1,858	100,00	100,0	1,984	1,814

Приготовление смесей олеума по М. Gerster.

Очень часто является задача приготовить из высокопроцентного олеума разбавлением серной кислотой менее концентрированный. Пусть даны:

высокопроцентный олеум с $a\%$ свободного SO_3 ,
серная кислота с $c\%$ H_2SO_4 и $(100-c)\%$ воды.

Надо приготовить олеум с $b\%$ SO_3 , причем $b < a$.

Задача I. Должно 100 гр. олеума А смешать с x гр. серной кислоты, чтобы получился олеум В с $b\%$ SO_3 . При этом надо принять во внимание, что вода серной кислоты $(100-c)$ потребляет SO_3 для образования 100 процентной серной кислоты. 100 гр. нашей серной кислоты потребуют поэтому:
 $\text{H}_2\text{O} : \text{SO}_3 = (100-c) : x$

$$\text{или } x = \frac{(100-c) 80,07}{18,016} = 4,44 (100-c).$$

100 гр. с процентной серной кислоты требуют поэтому $4,44 (100-c)$ гр. SO_3 , а x гр. той же кислоты $0,0444 (100-c) x$ гр. SO_3 .

Теперь: $(100 + x) : [a - 0,0444 (100-c) \cdot x] = 100 : b$

$$x = \frac{100 (a-b)}{444 + b - 4,44 c} \text{ гр. } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Пример. Олеум А содержит $25,5\%$ $\text{SO}_3 = a$.
Серная кислота содержит $98,2\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = c$. Требуется приготовить олеум—с 19% SO_3 . Подставив соответствующие значения в вышеприведенную формулу, получим $x = 24,07$ гр. H_2SO_4 . Следовательно, необходимо прибавить 24,07 гр. 98,2 процентной серной кислоты к 100 гр. 25,5 процентного олеума для получения 19 процентного олеума.

Задача II. Приготовить смешением x гр. олеума с $a\%$ SO_3 и y гр. серной кислоты с $c\%$ H_2SO_4 и $(100-c)\%$ воды А гр. олеума с $b\%$ SO_3 . Рассуждениями, подобными вышеприведенным, найдем:

$$x = \frac{b + 4,44 (100-c)}{a + 4,44 (100-c)} \cdot A \text{ гр. олеума с } a\% \text{ } \text{SO}_3.$$

$$y = \frac{a-b}{a + 4,44 (100-c)} A \text{ гр. серной кислоты с } c\% \text{ } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Точки плавления серной кислоты и олеума с 0—100% SO₃.
(R. Knietsch).

Под точкой плавления подразумевается здесь тот градус температуры, до которого поднимается ртуть погруженного в затвердевающую жидкость термометра и затем *останавливается*. Нельзя не упомянуть, что при больших количествах дымящей кислоты, напр., в бочках, температуры плавления часто не соответствуют приведенной таблице, так как при перевозке или хранении дымящая кислота часто теряет однородность; при этом выделяются кристаллы *другой* концентрации, которые тогда, естественно, обнаруживают соотв. другие точки плавления.

Серная кислота				Олеум.				
Всего SO ₃ %	Точка плавл.	Всего SO ₃ %	Точка плавл.	Всего SO ₃ %	Точка плавл.	Своб. SO ₃ %	Точка плавл.	Точка плавл.
1	— 0,6°	23	— 40,1°	80	+ 3,0°	0		
2	— 1,0	—	} ниже	81	+ 7,0	5	+10,0°	
3	— 1,7	—		816,3	+ 10,0	10	3,5	
4	— 2,0	61		82	+ 8,2	15	4,8	
5	— 2,7	62	— 20,0	83	— 0,8	20	11,2	
6	— 3,6	63	— 11,5	84	— 9,2	25	11,0	
7	— 4,4	64	— 4,8	85	— 11,0	30	0,6	
8	— 5,3	65	— 4,2	86	— 2,2	35	15,2	
9	— 6,0	66	+ 1,2	87	+ 13,5	40	26,0	
10	— 6,7	67	+ 8,0	88	+ 26,0	45	33,8	
11	— 7,2	68	+ 8,0	89	+ 34,2	50	34,8	
12	— 7,9	69	+ 7,0	90	+ 34,2	55	28,5	
13	— 8,2	70	+ 4,0	91	+ 25,8	60	18,4	
14	— 9,0	71	— 1,0	92	+ 14,2	65	0,7	
15	— 9,3	72	— 7,2	93	+ 0,8	70	0,8	
16	— 9,8	73	— 16,2	94	+ 4,5	75	9,0	
17	— 11,4	74	— 25,0	95	+ 14,8	80	17,2	
18	— 13,2	75	— 34,0	96	+ 20,3	85	22,0	
19	— 15,2	76	— 32,0	97	+ 29,2	90	33,0	
20	— 17,1	77	— 28,2	98	+ 33,8	95	34,0	
21	— 22,5	78	— 16,5	99	+ 36,0	100	36,0	
22	— 31,0	79	— 5,2	100	+ 40,0		40,0	

Числа в этой графе представляют точки плавления еще не полимеризованного свежеприготовленного олеума.

Анализ хлорсульфоновой кислоты.

Около 1 гр. хлорсульфоновой кислоты отвешивают в небольшом стеклянном шарике с оттянутым капилляром, как это указано далее при отвешивании дымящей азотной кислоты (примечание). Шарик с кислотой вводят в высокий толстостенный стеклянный

цилиндр около 150 к. с. с притертой пробкой, в котором находится около 100 к. с. воды. По закрытии цилиндра пробкой сильным встряхиванием разбивают шарик и оставляют в покое, пока в цилиндре совершенно не будет заметно тумана. Теперь переводят жидкость с промывной водой в полулитровую колбу, дополняют до метки, и 200 к. с. титруют десятичным раствором щелочи с применением метиловой красной в качестве индикатора. К другим 200 к. с. прибавляют в небольшом избытке чистой углекальцевой соли и по прилитии небольшого количества раствора K_2CrO_4 в качестве индикатора, титруют десятичным раствором $AgNO_3$. Если отвешено было а гр. хлорсульфоновой кислоты и израсходовано b к. с. десятичного раствора едкой щелочи и с к. с. азотносеребряной соли, то

$$HCl \% = \frac{0,9118 \times C}{a}; SO_3 \% = \frac{1,00075 (b - C)}{a}.$$

Производство азотной кислоты.

Натриевая селитра.

Искусственно получаемая ныне селитра содержит до 99% $NaNO_3$, кроме того немного воды и хлористого натрия (реже соды и нитрита). Чилийская селитра менее чиста; содержание в ней $NaNO_3$ колеблется от 95% до 98%.

В заводской практике и при текущем контроле часто пользуются непрямым определением $NaNO_3$, т.-е. находят влажность, нерастворимый остаток $NaCl$, Na_2SO_4 , остальное же принимают за азотнатриевую соль. Однако, так как в чилийской селитре часто встречается KNO_3 , содержание азотной кислоты в котором ниже, чем в $NaNO_3$, то при указанном приеме возможны ошибки выше 1% $NaNO_3$. Поэтому рядом с непрямым анализом необходимо определение содержания калия или содержания азотной кислоты.

Влажность. Высушивают 10 гр. или более хорошо взятой средней пробы в стеклянной или фарфоровой чашечке 4—5 часов при $130^\circ C$ до постоянного веса.

Азотная кислота. Так как довольно затруднительно взять очень небольшую среднюю пробу, то берут около 20 гр., высушивают при $110^\circ C$, растирают в тонкий порошок, тщательно перемешивают и уже отсюда отвешивают необходимое для определения

290/22

азотной кислоты (а также и для других определений) количество. Для данной цели всыпают образец в тонкую трубочку для взвешиваний, которая вмещает до пометки около 0,35 гр., закрывают трубочку и взвешивают. Затем, отсыпавши селитру в вороночку нитрометра для селитры (т.-е. емкостью 130 к. с.), трубку снова взвешивают; разность дает вес селитры. Следует отве- шивать такое количество, чтобы развивающаяся окись азота не занимала при наличных температуре и давлении объем ниже 100 к. с. или выше 120 к. с. Селитру всыпают по возмож- ности на дно воронки; трехходовой кран должен быть установлен так, чтобы не было сообщения ни вверх, ни в сторону. Теперь наливают в воронку около $1\frac{1}{2}$ к. с. теплой воды, ждут немного, пока селитра почти или совершенно не разойдется и открытием крана при осторожном опускании уравнильной трубки вводят раствор с кристаллами во внутренность измерительной трубки. Обмывают воронку $1\frac{1}{2}$, самое большее 1, к. с. воды и вводят затем в нитрометр около 15 к. с. концентрированной чистой серной кислоты. При употреблении слишком большого количества воды, т.-е. в общем более $1\frac{1}{2}$ к. с., слишком разбавляется серная кислота, и тогда образуется препятствующая точному отсчету, продолжительное время держащаяся пена, причем выделяется много основной сернортутной соли. До энергичного взбалты- вания кислого раствора со ртутью уравнильную трубку уже устанавливают довольно правильно, чтобы тем устранить значи- тельную разницу давлений и опасность неплотности крана. После по крайней мере получасового охлаждения устанавливают трубку окончательно, причем принимают, что каждые $6\frac{1}{2}$ делений слоя кислоты уравнивают 1 деление ртути. Наливают в воронку немного кислоты и чуть-чуть приоткрывают кран, чтобы убедиться, что газ находится действительно при атмосферном давлении (уровень в трубке не меняется). Отсчитывают объем газа и замечают температуру и барометрическое давление. Каждый куб. см. NO отвечает 0,0037963 гр. NaNO_3 ; если объем NO составляет x к. с., навеска селитры a гр., то $\%$ содержание

$$\text{NaNO}_3 = \frac{0,37963 x}{a}.$$

Пред началом опыта необходимо убедиться, что нитрометр до деления 100 заключает объем точно в 100 к. с. Перевернув трубку, наливают ртути до деления 100, затем выпускают ее и взвешивают; должно получиться при 15°C 1355,1 грамма. При

ином весе необходимо ввести соответствующую поправку. Гораздо удобнее пользоваться в данном случае газовольметром, а разложение производить в отдельном аппарате, как это было выше (стр. 47) описано. Если измерительная трубка имеет объем в 100 к. с., то отвешивают около 0,25 гр., при 50 к. с. только 0,15 гр. чилийской селитры. Различные расчеты при нитрометрических определениях могут быть облегчены следующей табличкой.

Куб. см. NO при 0°С и 760	N	NO	N ₂ O ₃	Na NO ₃	HNO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃
	м и л л и г р а м м ы.						
1	0,6256	1,3402	1,974	3,7963	2,8143	4,5152	3,5748
2	1,2513	2,6804	3,948	7,5926	5,6286	9,0304	7,1496
3	1,8769	4,0206	5,922	11,3889	8,4429	13,5456	10,7244
4	2,5024	5,3608	6,7896	15,1852	11,2572	18,0608	14,2992
5	3,1280	6,7010	8,4870	18,9815	14,0715	22,5760	17,8740
6	3,7536	8,0412	10,1844	22,7778	16,8858	27,0910	21,4488
7	4,3792	9,3814	11,8818	26,5741	19,7001	31,6060	25,0236
8	5,0048	10,7216	13,5792	30,3704	22,5144	36,1210	28,5984
9	5,6304	12,0618	15,2766	34,1874	25,3287	40,6370	32,1732

Нерастворимый остаток. Растворяют 10 гр. в воде, фильтруют, промывают и прокаливают; при значительном количестве органических веществ высушивают сперва при 100°С и взвешивают фильтр с осадком, а затем прокаливают. Раствор служит для определения Na₂SO₄, NaCl и калия.

Сернонатриевую соль определяют весовым путем, как это указано далее при исследовании сульфата.

Хлористый натрий определяют титрованием азотносеребряной солью, см. поваренная соль.

Калий. Выпаривают раствор несколько раз с крепкой соляной кислотой до суха, до полного разрушения азотнокислых соединений, и определяют калий, как в хлористом калии, см. соли калия. Его перечисляют на азотнокалиевую соль, 100 ч. которой эквивалентны 84,08 ч. NaNO₃.

Иод открывают восстановлением иодноватой кислоты цинком, нагреванием раствора с концентрированной серной кислотой (при-

чем освобождается иод), разбавлением и взбалтыванием с CS_2 , который своб. иодом окрашивается в розовый цвет. Еще точнее приведенная при азотной кислоте проба. Auzenat ¹⁾ предлагает колориметрическую пробу, основанную на том, что в присутствии КJ уксусная кислота разлагает иодноватые (но не азотнокислые) соли.

Хлорнокислая соль (по Gilbert'y). 20 гр. высушенной пробы пропитывают в чашке из железа или из чистого никкеля, около 200 к. с. емкостью, 6 к. с. насыщенным на холоду раствором соды, прибавляют около 1 гр. не содержащей хлора перекиси марганца, высушивают на небольшом пламени, доводят до плавления и нагревают, накрывши крышкой, 15 минут до темнокрасного каления. Сплав по охлаждении растворяют в горячей воде и разбавляют раствор до 250 к. с.; 50 к. с. фильтрата (4 гр. селитры) подкисляют 10 к. с. азотной кислоты уд. в. 1,2 и прибавляют при взбалтывании по каплям раствора хамелеона (40 гр. в литре), пока жидкость не будет сохранять красное окрашивание в течение одной минуты. Затем прибавляют железных квасцов и титруют серебряным раствором по Volhard'y (см. вып. I, стр. 19). Разность между израсходованными к. см. десятичного раствора AgNO_3 и приходящимися на NaCl по умножении на $0,01386 \times 25$ даст проценты KClO_4 .

Другие приемы определения хлорной соли в селитре приведены ниже в вып. V в отделе „удобрения“.

Бисульфат.

Свободная кислота определяется титрованием раствором едкого натра, как указано ниже при сульфате. При сколько либо значительном содержании окиси железа или глинозема прибавляют нормального раствора едкого натра без всякого индикатора до тех пор, пока не появятся первые хлопья осадка; это и покажет окончание реакции.

Азотная кислота может быть определена в нитрометре или газовойолетре тем же способом, как в селитре; растворяют навеску в воронке нитрометра в очень небольшом количестве воды и разлагают в нитрометре с большим количеством серной кислоты. Так как в бисульфате всегда находится лишь немного азотной кислоты,

¹⁾ Chemisch. Centralblatt. 1900, I—571.

то следует брать нитрометр, служащий для анализа кислот, т.-е. с узкой измерительной трубкой.

Окись железа и глинозем (если потребуется) определяют, как в сульфате.

Азотная кислота.

В заводском обиходе часто ограничиваются определением уд. веса помощью ареометра Боме и нахождением по таблицам соотв. % содержания кислоты. Табл. на стр. 73 относится к химически чистой кислоте. При крепкой кислоте значительное влияние на удельный вес оказывает примесь азотноватой кислоты.

Определение общей кислотности. Титруют разбавленную пробу нормальным едким натром; индикатором может (кроме лакмуса) и здесь служит метилоранж, если работать при соблюдении условий, привед. на стр. 44. В этом случае присутствие N_2O_3 не вредит; ср. также ниже анализ смеси кислот.

При кислоте не высокой крепости отмеривают ее пипетками или бюретками; дымящую кислоту отвешивают в пипетке (рис. 10, стр. 58), медленно выпускают в большое количество едкой щелочи и обратно титруют нормальной кислотой ¹⁾.

Хлор. Насыщают несодержащей хлора содой до нейтральной или слабощелочной реакции и титруют серебряным раствором; см. поваренная соль.

Серная кислота. Почти вполне насыщают содой и осаждают хлористым барием, стр. 11. Если кислота содержит заметный твер-

¹⁾ При сильно дымящих сортах кислоты отвешивание в указанной пипетке дает не вполне точные результаты (все время проникающие в шарик пары не удается уловить промывкой водой без потерь). Здесь лучше пользоваться пипеткой Вегл'я (см. стр. 59). Несколько более обстоятельный, но зато более точный, способ состоит в следующем. Охлажденную кислоту втягивают в слегка подогретый взвешенный стеклянный шарик с оттянутой трубочкой; последнюю затем запаивают, причем хорошо погружать на это время шарик в охлаждающую смесь. Шарик с отвешенной пробой разбивают затем встряхиванием частью наполненной водой склянки с притертой пробкой. Раствор титруют щелочью.

дый остаток, то последний состоит большею частью из сернонатриевой соли; это надо иметь в виду при определении H_2SO_4 .

Азотистая (азотноватая) кислота. Приливают из бюретки кислоту в отмеренный объем разбавленного умеренно нагретого раствора хамелеона, см. стр. 44. Результат перечисляют обыкновенно на N_2O_4 ; каждый куб. см. полунормального хамелеона соответствует 0,023005 гр. N_2O_4 . Следовательно, при взятии n к. с. хамелеона и расходе m к. с. испытываемой кислоты содержание $\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{0,023005 n}{m}$ граммов на 1 к. с. кислоты.

Твердый остаток, состоящий большею частью из сернонатриевой соли с небольшой примесью окиси железа и т. п., определяют выпариванием 50 к. с. в защищенном от пыли месте до суха, прокаливанием и взвешиванием.

Железо. Пересыщают пробу аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его и взвешивают по прокаливанию Fe_2O_3 . Следы железа определяют колориметрическим путем (см. сернокислый глинозем).

Иод ¹⁾ открывают, как при селитре, непродолжительным обработыванием пробы чистым цинком для восстановления HJO_3 и получения некоторого количества N_2O_3 , освобождающей иод и из HJ ; свободный иод при взбалтывании с CS_2 окрашивает последний в красный цвет. Еще точнее проба Вескуртса^а. К сильно разбавленной кислоте прибавляют несколько капель раствора KJ в прокипяченной воде и одну каплю раствора крахмала, причем ничтожнейшие следы HJO_3 обнаруживаются голубым окрашиванием жидкости. Во всяком случае необходима контрольная проба с чистой кислотой и KJ , ибо последний сам часто содержит KJO_3 .

Смесь кислот (смесь для нитрования, отработанные кислоты).

Для внутреннего, заводского контроля можно пользоваться ниже-следующими приемами определений.

¹⁾ На иод и железо испытывают только, так называемую, „химически чистую“ кислоту.

Серная кислота. Отвешивают 2—3 гр. в шариковой пипетке (рис. 10, стр. 58), выпускают в небольшую фарфоровую чашку, в которой находится около 25 к. с. воды, и нагревают $\frac{1}{2}$ —1 час на водяной бане с прибавлением небольшого количества воды (для разрушения всей нитрозилсерной кислоты), пока даже при взбалтывании не будет более ощущаться азотистого запаха. Выделение азотной кислоты можно ускорить, если по временам осторожно дуть на кислоту и слегка поворачивать (взбалтывать) чашку. Затем сливают все в стакан и титруют нормальным или полунормальным раствором едкого натра (с метилоранжем), что и покажет только H_2SO_4 .

Азотистую кислоту определяют, как выше (стр. 70), перечисляя на HNO_2 , N_2O_3 или N_2O_4 . Если напр. x = куб. см. взятого полунорм. хамелеона, y куб. см. израсходовано на его обесцвечение кислоты, s уд. вес последней, то содержание N_2O_4 в гр. в литре = $\frac{23 \cdot x}{y}$, а в весовых % = $\frac{23 \cdot x}{y \cdot s}$.

Азотная кислота. Отвешивают в шариковой пипетке 2—3 гр., выпускают осторожно в большое количество воды и определяют общую кислотность титрованием едким натром (лакмус или метилоранж с соотв. предосторожностями, стр. 44). От полученного результата отнимают расход щелочи на серную и азотистую кислоты; на каждые 0,04904 гр. H_2SO_4 или 0,03801 гр. N_2O_3 (0,04601 гр. N_2O_4) считают 1 к. с. норм. раствора $NaHO$. Разность в куб. см. израсходованного натра $\times 0,06302 = HNO_3$.

Определяют нитрометром общее содержание окислов азота и тем контролируют полученные выше результаты для N_2O_3 и HNO_3 .

При исследовании отработанных кислот приходится считаться кроме того с нахождением органических веществ.

I) Для определения *общей кислотности* поступают, как несколько выше указано при азотной кислоте. Пусть расход нормальной щелочи выразится чрез a к. с.

II) *Общее содержание окислов азота* определяют нитрометром; пусть количество NO при 0° и 760 мм. b к. с. Или прибавляют к нейтрализованному раствору (при определении общей кислотности) 50 к. с. раствора хлористого магния (20 гр. крист. $MgCl_2$ в 100 к. с. воды) и 5 гр. медномagneзиевого сплава, разбавляют водой примерно до 400 к. с. и отгоняют две трети жидкости.

Перегоняющийся аммиак улавливают норм. серной кислотой; положим расход норм. кислоты составит b_1 к. с.

III) Определяют азотную кислоту совместно с органическими веществами. а) Общее содержание всех окисляющихся органических веществ и азотной кислоты. Приливают кислоту к избытку полунормального раствора хамелеона, нагревая до кипения, и поддерживают в этом состоянии 5 минут; оставляют вполне охладиться и по прибавлении иодистого калия избыток хамелеона титруют по Volhard'у полунормальным раствором серноватистонатриевой соли = с к. с. Реакция: $\text{KMnO}_4 + 5\text{KJ} + 8\text{HCl} = 5\text{J} + 6\text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. При небольшом содержании определяем. веществ работают с десятичными растворами, расход которых перечисляют на полунормальные.

б) Легкоокисляющиеся органические вещества и азотистая кислота. Титруют разбавленную водой кислоту хамелеоном при $40 - 45^\circ$ (см. стр. 44).

IV) Определение в отдельности всего количества окисляющихся органических веществ. К разбавленной (около 5 гр.) смеси кислот прибавляют около 200 к. с. воды с 3—5 гр. чистой свободной от хлора серноаммониевой соли, нагревают до кипения, поддерживая в этом состоянии 10 минут. После этого кипятят в течение 5 минут с полунормальным раствором хамелеона и по полном охлаждении титруют обратно, как показано в III а ¹⁾.

Вычисление содержания отдельных компонентов.

При перечислении на:	П р о ц е н т ы				
	H_2SO_4	HNO_3	N_2O_3	$(\text{COOH})_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$	4,905 $(a - b_1)$	6,302 b_1	—	—	—
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	4,905 $(a - b_1)$	$6,302 (b_1 - \frac{c}{4})$	0,9503 c	—	—
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{N}_2\text{O}_3, (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5), \text{H}_2\text{O}$	4,905 $(a - b_1)$	$6,302 (b_1 - \frac{c-d}{4})$	0,9503 $(c-d)$	—	0,3377 d
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{N}_2\text{O}_3, (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5), (\text{COOH})_2, \text{H}_2\text{O}$	$4,905 (a - b_1 - \frac{d_1}{2})$	$6,302 (b_1 - \frac{c-d}{4})$	0,9503 $(c-d)$	2,251 d_1	0,3377 d

¹⁾ В смеси кислот от нитрования целлюлозы органические вещества находятся в более легко и более трудно окисляемой форме. Легко окисляющиеся перечисляют на щавелевую кислоту $(\text{COOH})_2$, более трудно окисляемые на целлюлозу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$.

При общем расходе полунормальн. раствора хамелеона (см. выше), с к. с. на легко окисляемые органические вещества приходится d_1 к. с., получаемых из IV + IIIb — IIIa.

Для трудно окисляемых органических веществ d_2 к. с. = IIIa — IIIb.

Следовательно, для всего количества органических веществ $d_1 + d_2 = d$ (по IV) к. с. полунорм. хамелеона.

Если общее содержание азотн. окислов определено нитрометром, то для пользования вышеприведенной таблицей число куб. см. NO при норм. услов. (b) надо помножить на 0,04466 и принимать в расчет найденную величину (b_1). Вода везде определяется по разности.

Удельный вес растворов азотной кислоты при 15°/4°.
(Lunge und Rey).

Удельный вес	Град. Ваумэ	100 весовых частей содержат					1 литр содерж. килограммов				
		N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью			N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью		
				36° В	40° В	48 ¹ / ₂ В			36° В	40° В	48 ¹ / ₂ В
1,000	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,103	0,092	0,058
1,035	4,7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	9,14	10,67	20,22	17,24	10,95	0,097	0,113	0,214	0,183	0,116
1,065	8,7	9,86	11,50	21,79	18,59	11,81	0,105	0,122	0,232	0,198	0,126
1,070	9,4	10,56	12,32	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	11,26	13,14	24,90	21,24	13,49	0,121	0,141	0,268	0,228	0,145
1,080	10,6	11,95	13,94	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,285	0,243	0,155
1,085	11,2	12,63	14,73	27,91	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	13,30	15,52	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,174
1,095	12,4	13,98	16,31	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,338	0,289	0,183
1,100	13,0	14,66	17,10	32,40	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	15,33	17,88	33,88	28,89	18,35	0,169	0,198	0,374	0,319	0,203
1,110	14,2	15,99	18,66	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,213
1,115	14,9	16,66	19,44	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,491	0,350	0,222
1,120	15,4	17,33	20,22	38,32	32,67	20,75	0,194	0,226	0,429	0,366	0,232
1,125	16,0	17,99	20,99	39,78	33,91	21,54	0,202	0,236	0,448	0,381	0,242
1,130	16,5	18,65	21,76	41,24	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252

Удельный вес	Град. Вауме	100 весовых частей содержат					1 литр содержит килограммов				
		N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью			N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью		
				36°В	40°В	48 ¹ / ₂ °В			36°В	40°В	48 ¹ / ₂ °В
1,135	17,1	19,31	22,53	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,262
1,140	17,7	19,97	23,30	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,503	0,429	0,273
1,145	18,3	20,63	24,07	45,61	38,89	24,70	0,236	0,276	0,522	0,445	0,283
1,150	18,8	21,28	24,83	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,541	0,461	0,293
1,155	19,3	21,93	25,59	48,49	41,35	26,26	0,253	0,296	0,560	0,478	0,303
1,160	19,8	22,59	26,35	49,93	42,57	27,04	0,262	0,306	0,579	0,494	0,314
1,165	20,3	23,24	27,11	51,37	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	23,89	27,87	52,81	45,03	28,59	0,280	0,326	0,618	0,527	0,335
1,175	21,4	24,53	28,62	54,23	46,24	29,36	0,288	0,336	0,637	0,543	0,345
1,180	22,0	25,17	29,37	55,66	47,45	30,14	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	25,82	30,12	57,08	48,67	30,91	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	26,46	30,87	58,50	49,86	31,68	0,315	0,367	0,696	0,593	0,377
1,195	23,5	27,08	31,60	59,88	51,06	32,43	0,324	0,378	0,716	0,610	0,388
1,200	24,0	27,72	32,34	61,28	52,25	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	28,34	33,07	62,67	53,43	33,94	0,341	0,398	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	28,97	33,80	64,05	54,61	34,68	0,351	0,409	0,775	0,661	0,420
1,215	25,5	29,59	34,53	65,43	55,79	35,43	0,360	0,420	0,795	0,678	0,430
1,220	26,0	30,22	35,26	66,82	56,97	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	30,86	36,01	68,24	58,18	36,95	0,378	0,441	0,836	0,713	0,453
1,230	26,9	31,51	36,76	69,66	59,40	37,72	0,388	0,452	0,857	0,731	0,464
1,235	27,4	32,15	37,51	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,878	0,749	0,475
1,240	27,9	32,80	38,27	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,899	0,767	0,487
1,245	28,4	33,45	39,03	73,96	63,06	40,05	0,416	0,486	0,921	0,785	0,499
1,250	28,8	34,11	39,80	75,42	64,31	40,84	0,426	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	34,76	40,56	76,86	65,54	41,62	0,436	0,509	0,965	0,823	0,522
1,260	29,7	35,42	41,32	78,30	66,76	42,40	0,446	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	36,07	42,08	79,74	67,99	43,18	0,456	0,532	1,009	0,860	0,546
1,270	30,6	36,73	42,85	81,20	69,24	43,97	0,466	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	37,39	43,62	82,66	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,899	0,571
1,280	31,5	38,05	44,39	84,12	71,73	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	38,71	45,16	85,57	72,97	46,34	0,497	0,580	1,100	0,938	0,595
1,290	32,4	39,37	45,93	87,04	74,21	47,13	0,508	0,592	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	40,03	46,70	88,50	75,46	47,92	0,518	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	40,69	47,47	89,96	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	41,35	48,24	91,41	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	42,04	49,05	92,95	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	42,74	49,88	94,52	80,59	51,19	0,562	0,676	1,243	1,060	0,673
1,320	35,0	43,45	50,69	96,06	81,90	52,02	0,574	0,669	1,268	1,081	0,687
1,325	35,4	44,15	51,51	97,61	83,23	52,86	0,585	0,683	1,293	1,103	0,700
1,330	35,8	44,86	52,34	99,18	84,57	53,71	0,597	0,696	1,319	1,125	0,714
1,3325	36,0	45,23	52,77	100,00	85,26	54,15	0,603	0,703	1,333	1,136	0,722
1,335	36,2	45,59	53,19	100,80	85,94	54,58	0,609	0,710	1,346	1,147	0,729
1,340	36,6	46,32	54,04	102,41	87,36	55,49	0,621	0,725	1,372	1,171	0,744
1,345	37,0	47,05	54,90	104,04	88,71	56,34	0,633	0,738	1,399	1,193	0,758
1,350	37,4	47,79	55,76	105,67	90,09	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	48,54	56,63	107,31	91,50	58,11	0,658	0,767	1,454	1,240	0,787
1,360	38,2	49,32	57,54	109,04	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,266	0,803
1,365	38,6	50,10	58,45	110,76	94,44	59,98	0,684	0,798	1,512	1,289	0,819
1,370	39,0	50,88	59,36	112,49	95,91	60,91	0,697	0,813	1,541	1,314	0,834

Удельный вес	Град. Baumé	100 весовых частей содержат					1 литр содержит килограммов				
		N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью			N ₂ O ₅	HNO ₃	Кислоты крепостью		
				36° В	40° В	48 1/2° В			36° В	40° В	48 1/2° В
1,375	39,4	51,66	60,27	114,21	97,38	61,85	0,710	0,829	1,570	1,339	0,850
1,380	39,8	52,49	61,24	116,05	98,95	62,84	0,724	0,845	1,601	1,366	0,867
1,3833	40,0	53,03	61,89	117,28	100,00	63,51	0,734	0,856	1,622	1,383	0,879
1,385	40,1	53,32	62,21	117,89	100,52	63,84	0,738	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	54,17	63,20	119,76	102,11	64,85	0,753	0,878	1,665	1,419	0,901
1,395	40,8	55,04	64,22	121,70	103,76	65,90	0,768	0,896	1,698	1,447	0,919
1,400	41,2	55,94	65,27	123,69	105,46	66,98	0,783	0,914	1,732	1,476	0,938
1,405	41,6	56,89	66,37	125,77	107,23	68,11	0,799	0,932	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	57,83	67,47	127,86	109,01	69,24	0,815	0,951	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	58,80	68,60	130,00	110,84	70,40	0,832	0,971	1,840	1,568	0,996
1,420	42,7	59,80	69,77	132,21	112,73	71,60	0,849	0,991	1,877	1,601	1,017
1,425	43,1	60,81	70,95	134,45	114,63	72,81	0,867	1,011	1,916	1,633	1,038
1,430	43,4	61,83	72,14	136,71	116,56	74,03	0,884	1,032	1,955	1,667	1,059
1,435	43,8	62,86	73,35	139,00	118,51	75,27	0,902	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	63,97	74,61	141,44	120,60	76,59	0,921	1,075	2,037	1,737	1,103
1,445	44,4	65,09	75,97	143,91	122,70	77,93	0,941	1,097	2,079	1,773	1,126
1,450	44,8	66,20	77,24	146,37	124,80	79,26	0,960	1,120	2,122	1,810	1,149
1,455	45,1	67,33	78,56	148,87	126,93	80,62	0,980	1,143	2,166	1,847	1,173
1,460	45,4	68,51	79,94	151,49	129,16	82,03	1,000	1,167	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	69,76	81,38	154,22	131,49	83,51	1,022	1,192	2,259	1,926	1,223
1,470	46,1	71,01	82,86	157,02	133,88	85,03	1,044	1,218	2,308	1,968	1,250
1,475	46,4	72,34	84,41	159,96	126,38	86,62	1,067	1,245	2,359	2,012	1,278
1,480	46,8	73,71	86,01	162,99	138,97	88,26	1,091	1,273	2,412	2,057	1,306
1,485	47,1	75,13	87,66	166,12	141,63	89,95	1,116	1,302	2,467	2,103	1,336
1,490	47,4	76,75	89,56	169,72	144,70	91,90	1,144	1,334	2,529	2,156	1,369
1,495	47,8	78,47	91,56	173,51	147,93	93,96	1,173	1,369	2,594	2,212	1,405
1,500	48,1	80,59	94,04	178,21	151,94	96,50	1,209	1,410	2,673	2,279	1,448
1,501	—	81,03	94,55	179,17	152,76	97,02	1,216	1,419	2,689	2,293	1,456
1,502	—	81,46	95,03	180,08	153,54	97,52	1,224	1,427	2,705	2,306	1,465
1,503	—	81,85	95,50	180,97	154,3	98,00	1,230	1,435	2,720	2,319	1,473
1,501	—	82,24	95,95	181,83	155,03	98,46	1,237	1,443	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	82,57	96,34	182,56	155,66	98,86	1,243	1,450	2,749	2,343	1,488
1,506	—	82,88	96,71	183,27	156,25	99,24	1,248	1,456	2,760	2,353	1,495
1,507	—	83,20	97,08	183,97	156,85	99,62	1,254	1,463	2,772	2,364	1,501
1,508	48,5	83,52	97,45	184,87	157,45	100,00	1,259	1,470	2,785	2,374	1,508
1,509	—	83,81	97,79	185,31	158,00	100,35	1,265	1,476	2,796	2,384	1,514
1,510	48,7	84,03	98,05	185,80	158,42	100,62	1,269	1,481	2,806	2,392	1,519
1,511	—	84,22	98,27	186,22	158,77	100,84	1,273	1,485	2,814	2,399	1,524
1,512	—	84,40	98,48	186,62	159,11	101,06	1,276	1,489	2,822	2,406	1,528
1,513	—	84,57	98,68	187,00	159,44	101,26	1,280	1,493	2,829	2,412	1,532
1,514	—	84,72	98,85	187,32	159,71	101,44	1,283	1,497	2,836	2,418	1,536
1,515	49,0	84,86	99,02	187,64	159,99	101,61	1,286	1,500	2,843	2,424	1,539
1,516	—	84,98	99,16	187,91	160,21	101,76	1,288	1,503	2,849	2,429	1,543
1,517	—	85,09	99,29	188,15	160,42	101,89	1,291	1,506	2,854	2,434	1,546
1,518	—	85,20	14,99	188,58	160,62	102,01	1,293	1,509	2,860	2,439	1,549
1,519	—	85,29	99,52	188,59	160,79	102,12	1,296	1,513	2,867	2,444	1,552
1,520	49,4	85,38	99,62	188,78	160,96	102,23	1,298	1,514	2,869	2,447	1,554
1,524	49,5	85,71	100,00	189,50	161,58	102,62	1,305	1,522	2,885	2,460	1,562

Влияние температуры на удельный вес азотной кислоты.

a	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
1,520	+0,028	+0,009	—0,009	—0,028	—0,045	—0,062	—0,079
1,500	27	9	9	27	42	58	75
1,480	26	8	8	26	40	57	73
1,460	25	8	8	25	39	55	70
1,440	25	8	8	25	38	53	68
1,420	24	7	7	24	37	51	66
1,400	24	7	8	23	37	51	65
1,380	22	7	8	23	36	48	61
1,360	20	6	7	20	34	46	58
1,340	19	7	7	19	32	43	54
1,320	18	6	6	17	30	40	51
1,300	17	6	6	17	27	37	47
1,280	17	6	6	16	27	37	46
1,260	17	6	5	16	27	36	45
1,240	16	5	5	15	25	35	44
1,220	15	5	5	14	24	34	43
1,200	13	4	5	14	23	33	42
1,180	12	4	4	13	22	30	39
1,160	12	4	4	12	20	28	36
1,140	11	4	4	11	19	26	33
1,120	9	3	4	10	17	24	30
1,100	8	2	3	9	15	21	27
1,080	8	2	3	9	15	20	25
1,060	7	2	3	8	12	17	22
1,040	7	2	3	7	12	17	22
1,020	7	2	3	7	12	17	21
1,010	7	2	3	7	12	17	21

α — уд. вес при 15°/4°; в графе температур — соответствующая поправка $\Delta\alpha$. При температурах ниже 15° значения поправок надо вычитать, при температурах выше 15° — прибавлять к наблюдаемому уд. весу, чтобы получить значение для 15°.

Контроль при контактном окислении аммиака в кислоту.

Две круглых колбы 1—2 л. емкостью, закрытых каждая при-
шлифованными пробками с короткими патрубками 2 мм. вн. диа-
метром со стеклянными кранами, эвакуируют с измерением оста-
точного давления. Если концентрация газа в печи лежит выше
9 объем. % NH_3 , то эвакуируют колбу для определения NO только
примерно до 80 мм. ртутного столба, при содержании NH_3 выше
10 объемн. % только до 160 мм., чтобы оставалось достаточно

кислорода для окисления азотистого газа. Затем помощью уравни-
тельных склянок с длинной каучуковой трубкой вводят воду темпе-
ратуры помещения, пока не наступит равновесие при равных высотах
жидкости. Пусть веса обеих наполненных колб равны G_1 и G_2
килограммов.

Для взятия пробы газа предварительно хорошо высушенные
колбы эвакуируют до того же давления, как при определении G_1 и
 G_2 , и помощью тонкой стеклянной трубочки в притык при очень
медленном открытии стеклянного крана наполняют газовой смесью
из внутреннего пространства печи одновременно перед и позади
контакта.

По соединении с каучуковой трубкой уравнительной склянки
вводят в колбы примерно 50 к. с. воды и по временам взбалтывают.
По истечении получаса наряду с практически полным растворением
газа достигается уравнивание с температурой помещения. Только
теперь вводят в колбу дальнейшее количество воды до уравнивания
давления остающихся газов с наружным давлением, еще раз взбал-
тывают и устанавливают (предотвращая обратное выступление воды
из крана) помощью уравнительной склянки равновесие с атмосфер-
ным давлением. Колбы снова взвешивают. Пусть веса соотв. равны g_1
и g_2 килогр.

$G_1 - g_1$ и $G_2 - g_2$ дадут литры остаточного газа, которые по
приведении в 0° и 760 мм. выразятся, положим, чрез R_1 и
 R_2 литр. Количество поглощенного аммиака или кислоты опреде-
ляется титрованием содержимого колб $\frac{1}{5}$ норм. серной кислотой
(с к. см.) или $\frac{1}{5}$ норм. едкой щелочью (d к. см.) с применением
метилоранжа индикатором.

Тогда содержание аммиака в объемн. процентах

$$a = \frac{100 \cdot c \cdot 0,00448}{R_1 + c \cdot 0,00448}$$

Фактор на сжатие для общей кислотности для упрощения способа
принимают в соответствии с опытными указаниями 2,9.

Поэтому содержание окиси азота в объемн. процентах

$$b = \frac{100 \cdot d \cdot 0,00448}{R_2 + 2,9 \cdot d \cdot 0,00448}$$

$$\text{Степень превращения} = \frac{100b}{a} \cdot \frac{1 - 0,0125a}{1 - 0,0125b} \%$$

Способ допускает быстрое определение степени превращения
в момент опыта с колебаниями между параллельными анализами
самое большее $\pm 0,5\%$ (степени превращения).

Временные колебания в концентрации аммиака причиняют даже при медленном отбирании газа большие ошибки.

Производство плавиковой кислоты.

Плавиковый шпат.

Для производства плавиковой кислоты требуется плавиковый шпат высокой степени чистоты. Материал должен содержать возможно меньше кремнекислоты; содержание CaF_2 достигает большей частью 97—98% и выше. Анализ подобного материала сводится поэтому большей частью к определению SiO_2 , Al, Ca и F. Иногда встречается примесь небольшого количества BaSO_4 .

Если речь идет не только об исследовании плавикового шпата для производства кислоты, но и об общем характере породы (контроль выработки), то могут быть еще определения органических веществ, CaCO_3 и иногда гипса. Однако, подобных примесей почти всегда оказывается немного.

Кремнекислота. 1 гр. тончайше истертого и высушенного при 105° материала обливают в платиновом тигле вполне свободной от нелетучего остатка плавиковой кислотой, выпаривают последнюю на водяной бане, повторяют прибавку и снова выпаривают. Затем нагревают сначала небольшим пламенем и, наконец, еще прокаливают в течение около 5 минут. Таким же образом прокаливают 1 гр. материала во втором платиновом тигле. По разнице в весе определяют количество SiO_2 . Если при прокаливании без прибавления плавиковой кислоты также происходит уменьшение в весе, то это должно быть принято в расчет при определении кремнекислоты.

Железо и алюминий; кальций; сернобариевая соль. 1 гр. тончайше истертого материала обливают в объемистой платиновой чашке по смачивании водой примерно 5 к. с. чистейшей плавиковой и 3 к. с. концентрированной серной кислоты. Затем сначала выпаривают на водяной бане, а под конец осторожно удаляют серную кислоту нагреванием. Серная кислота должна быть удалена совершенно. По охлаждении обливают состоящий из гипса остаток 20 к. с. соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют нагретой до кипения водой до совершенного наполнения чашки. После этого нагревают на водяной бане раздавливая остаток время от времени оплавленной

стеклянной палочкой. Через некоторое время гипс переходит целиком в раствор. Если, однако, растворение происходит очень медленно, то сливают прозрачную жидкость через беззольный фильтр и обливают остаток новым количеством горячей воды, в которой прибавляют немного разбавленной соляной кислоты. Наконец, переводят весь остаток на фильтр и хорошо промывают нагретой до кипения водой. Фильтр сжигают. Если теперь обнаружится, что осталась нерастворимая часть, то ее необходимо подвергнуть тщательному исследованию. Остаток этот может состоять из BaSO_4 , но также и из кварца. По этой причине выпаривают еще раз или два с плавиковой кислотой. Если и теперь получится остаток, то это *сернобариевая соль*, что можно установить сплавлением со смесью углещелочных солей.

К фильтрату прибавляют при кипении небольшой избыток аммиака. При этом осаждаются гидрат окиси железа и глинозем. Фильтруют, собирая фильтрат в литровую колбу. Целесообразно растворить осадок на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и повторить осаждение аммиаком. Второй фильтрат прибавляют к первому. Осадок по высушивании и прокаливании взвешивают; получаем сумму *окиси железа и глинозема*.

Для определения *кальция* осаждают его в отмеренной части фильтрата щавелевоаммониевой солью. Осадок переводят прокаливанием в CaO или титруют десятичным раствором хамелеона.

Если речь идет о быстром определении кальция, то не осаждают предварительно окись железа и глинозема. После перевода гипса в раствор разбавляют его до литра и осаждают в части его, напр., в 250 к. с., кальций аммиаком и щавелевоаммониевой солью, не обращая внимания на железо и глинозем; осадок с фильтром переводят в служивший для осаждения стакан обливают горячей водой и 20% серной кислотой, нагревают примерно до 70° и титруют раствором хамелеона.

Определение фтора по способу Fresenius'a ¹⁾. Способ основан на разложении фтористого соединения концентрированной серной кислотой в присутствии кремневой кислоты, причем образуется SiF_4 ; фтористый кремний разлагается водой с образованием H_2SiF_6 , которую титруют щелочью (см. ниже). Аппарат описан в вып. V в отделе удобрений (рис. 4); в данном случае в качестве приемника

¹⁾ В видоизменении Offermann'a и Hauffe.

служат два последовательно соединенные Volhard'овские сосуда емкостью каждый 500 к. с. с дистиллированной водой.

0,3 гр. тончайше истертой высушенной при 105° пробы смешивают в колбе для разложения с 1 гр. также тонко истертого кварцевого порошка. Затем закрывают колбочку пробкой с тремя отверстиями, выпускают из воронки 50 к. с. моногидрата серной кислоты и протягивают чрез аппаратуру слабую струю хорошо высушенного воздуха. Одновременно начинают нагревание, причем температуру постепенно поднимают, пока она, наконец, не достигнет 250° . Время анализа продолжается около 2—3 часов. Собирающаяся в приемниках кремнефтористоводородная кислота титруется при температуре водяной бани $1/4$ норм. раствором едкого кали с фенолфталеином в качестве индикатора. Расход щелочи на второй приемник оказывается большею частью сравнительно с расходом на первый незначительным, однако, ни в каком случае им нельзя пренебрегать¹⁾. 1 к. с. $1/4$ норм. щелочи отвечает $(\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6\text{KOH} = 6\text{KF} + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O})$ 0,00475 гр. фтора. Получаемые этим способом результаты оказываются примерно на 0,5% выше истинного. Найдено целесообразным испытывать аппаратуру время от времени на удовлетворительность ее состояния для работы путем производства анализа чистейшего плавикового шпата или материала с точно установленным составом.

Плавиковая кислота.

Общая кислотность. Отвешивают в парафинированной скляночке определенное количество кислоты и смывают ее в избыток находящегося в стакане полунормального раствора едкого натра. Затем нагревают и титруют обратно при температуре кипения полунорм. соляной кислотой. Если отвешено e_1 гр., израсходовано полунорм. раствора щелочи a к. с., то расход на 100 гр. $= \frac{a \cdot 100}{e_1}$ к. с. = А.

Серная кислота. Отвешенное количество исследуемой кислоты нагревают в платиновой чашке до удаления всей плавиковой кислоты.

¹⁾ В трубке, соединяющей последнюю U-трубку с Volhard'овским приемником, выделяется на нижнем конце желатинообразная кремнекислота, которая с трудом может быть удалена; она, однако, содержит включения заметных количеств кремнефтористоводородной кислоты. Во время титрования погружают поэтому названную трубку в находящуюся в Volhard'овском приемнике жидкость.

Смывают остаток в стакан и титруют полунорм. щелочью с метилоранжем. Пусть отвешено e_2 гр., израсходовано полунорм. щелочи b к. с.

$$\text{Расход на 100 гр.} = \frac{b \cdot 100}{e_2} \text{ к. с.} = B; \% \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,02452 B.$$

Кремнефтористоводородная кислота. Отвешенное количество кислоты смывают в находящийся в фарфоровой чашке в достаточном для нейтрализации количестве раствор полунорм. едкого натра (вычисляется по общей кислотности). Затем прибавляют углеаммониевой соли и избыток аммиачного раствора окиси цинка и выпаривают до суха. Растворяют в воде, фильтруют и остаток смывают в фарфоровую чашку, разлагают соляной кислотой и отделяют кремнезем известным образом. Если отвешено было e_3 гр. и найдено SiO_2 c гр., то $\% \text{ H}_2\text{SiF}_6 = \frac{2,393 \cdot c \cdot 100}{e_3} = C.$

Вычисление содержания плавиковой кислоты. Найденное количество кремнефтористоводородной кислоты перечисляют на полунормальную: $\frac{1}{2}n - \text{H}_2\text{SiF}_6 = D = \frac{C \cdot 1000 \cdot 12}{144,3} = C \cdot 83,02;$
 $\frac{1}{2}n - \text{HF} = A - (B + D) = F; \% \text{ HF} = 0,01 F.$

Удельный вес растворов плавиковой кислоты.
 (Eckelt).

Гр. Бо́ме.	Уд. вес.	Проц. HF.	Гр. Бо́ме.	Уд. вес.	Проц. HF.	Гр. Бо́ме.	Уд. вес.	Проц. HF.
1	1,0069	2,32	16	1,1239	32,78	31	1,2716	66,61
2	1,0139	4,04	17	1,1326	35,15	32	1,2828	68,76
3	1,0211	5,76	18	1,1415	37,53	33	1,2943	70,91
4	1,0283	7,48	19	1,1506	39,91	34	1,3059	73,06
5	1,0356	9,20	20	1,1598	42,29	35	1,3177	75,21
6	1,0431	10,92	21	1,1691	44,67	36	1,3298	77,36
7	1,0506	12,48	22	1,1786	47,04	37	1,3421	79,51
8	1,0583	14,04	23	1,1883	49,42	38	1,3546	81,66
9	1,0661	15,59	24	1,1981	51,57	39	1,3674	83,81
10	1,0740	17,15	25	1,2080	53,72	40	1,3804	85,96
11	1,0820	18,86	26	1,2182	55,87	41	1,3937	88,10
12	1,0901	21,64	27	1,2285	58,02	42	1,4072	90,24
13	1,0983	24,42	28	1,2390	60,17	43	1,4211	92,39
14	1,1067	27,20	29	1,2497	62,32	44	1,4350	94,54
15	1,1152	29,98	30	1,2605	64,47	45	1,4493	96,69

Сульфат и соляная кислота,

Поваренная соль.

Влажность. 5 гр. соли нагревают в закрытом платиновом тигле (чтобы устранить потерю при растрескивании) сначала очень умеренно, затем поддерживают несколько минут при слабом калении. При более богатых водой сортах, когда кроме того предстоит выполнить одновременно несколько определений, гораздо лучше отвешивать 5 гр. в $\frac{1}{4}$ литровой плоскодонной Эрленмейеровской колбочке, закрываемой воронкой. Ряд таких колбочек нагревают по снятии воронок 3 — 4 часа на песчаной бане при $140-150^{\circ}\text{C}$ и затем, закрывши воронками, прямо охлаждают на воздухе и взвешивают. Небольшой остаток химически связанной воды можно затем удалить прямым нагреванием на проволочной сетке, однако, в этом обыкновенно нет надобности.

Нерастворимый остаток. 5 гр. растворяют, нерастворившееся отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Хлор. Отвешивают 5,846 гр. влажной соли, растворяют, доводя объем до 500 к. с., отбирают пипеткой 25 к. с. раствора и титруют десятичным раствором AgNO_3 ; в качестве индикатора служит K_2CrO_4 , раствора которого прибавляют до получения жидкостью ясного желтого оттенка. Раствор серебряной соли приливают из 50 сантиметровой бюретки до тех пор, пока осадок даже по взбалтывании не будет окрашен в ясный, хотя и слабо розовый цвет. Если отнять из израсходованного числа куб. см. раствора 0,2 к. с., пошедших на окрашивание, и помножить остаток на 2, то и получим прямо $\%$ содержание в соли NaCl . Вместо хромово-калиевой соли можно пользоваться еще более чувствительным индикатором — мышьяковонатриевой солью; при этом нет необходимости в отнятии 0,2 к. с. от израсходованного на титрование числа к. см. реактива.

Кальций. Растворяют 5 гр. соли, в случае надобности с прибавлением небольшого количества соляной кислоты. При нечистой каменной соли необходимо нагревать более продолжительное время с разбавленной соляной кислотой для растворения всего гипса и затем отфильтровать от могущей находиться глины; при отсутствии глины все должно перейти в раствор кроме

крупинок песку и т. п. Из прозрачного раствора осаждают кальций аммиаком и щавелево-аммониевой солью; после 12 часового стояния осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и прокалывают 20—30 минут на паяльной горелке; 1 ч. CaO отвечает 2 4280 ч. CaSO_4 , на какую соль и перечисляется.

Серная кислота. Растворяют 10 гр. с прибавлением соляной кислоты в теплой воде, разбавляют до 1 литра, фильтруют через сухой складчатый фильтр и осаждают 250 к. с. ($= 2,5$ гр. соли) хлористым барием, см. стр. 11.

Магний. Осаждают из фильтрата по выделении кальция фосфорной солью и определяют в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При вычислении результатов анализа избыток серной кислоты против CaSO_4 относят на MgSO_4 . По T. und S. Wiernik ¹⁾ хлористый магний можно определить прямо высушиванием соли, обработкой абсолютным спиртом, удалением спирта из фильтрата, содержащего только MgCl_2 , и титрованием серебряной солью.

Сульфат (заводская сернонатриевая соль).

Хороший сульфат представляет мелкозернистую однородную массу светложелтого цвета. Красный цвет, присущий некоторым партиям сульфата, не может служить признаком значительного содержания железа, а показывает только, что масса несколько перекалена, причем соль железа перешла в окись; обыкновенно при этом происходит и спекание массы в большие куски. Внутри кусков сульфата при хорошей работе не должно находиться зерен неразложившейся соли; сероватые поздраватые куски попадаются только в плохо переработанных зарядах. Лучший сульфат содержит 96—97% Na_2SO_4 и не более 0,5% NaCl , при таком же или несколько большем % свободной кислоты.

При заводском контроле ограничиваются обыкновенно определением свободной кислоты и хлористого натрия. При покупке производят и другие указанные определения.

Свободная кислота. Растворяют 20 гр. сульфата и доводят объем жидкости до 250 к. с.; отбирают пипеткой 50 к. с., при-

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1893 — 43.

бавляют лакмусу или метилоранжа и титруют нормальным едким натром до нейтрализации. Каждый куб. см. щелочи отвечает 1% SO_3 ; общую кислотность ¹⁾ перечисляют на SO_3 . Если при более значительном содержании солей алюминия и железа хотят устранить их влияние на это определение, то совсем не прибавляют индикатора, а приливают щелочь до появления первых исчезающих хлопьев осадка; этот момент относится к нейтрализации свободной кислоты и бисульфата.

Хлористый натрий. От вышеприготовленного раствора берут пипеткой еще 50 к. с., прибавляют для полной нейтрализации найденное выше число куб. см. едкой щелочи, затем немного раствора K_2CrO_4 или Na_3AsO_4 и титруют десятичным раствором AgNO_3 , как выше, стр. 82. Каждый куб. см. этого раствора (за вычетом от общего расхода 0,2 к. с. при пользовании $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) соответствует 0,1462% NaCl . Или пользуются в этом случае раствором, содержащим 2,906 гр. AgNO_3 в литре, причем 1 к. с. отвечает 0,001 гр. NaCl , для данного случая каждый куб. см. этого раствора соответствует 0,025 % NaCl .

Железо. Растворяют 10 гр. сульфата в воде, восстанавливают окись небольшим количеством цинка с серной кислотой и титруют хамелеоном.

Нерастворимый остаток. если он есть, отделяют и определяют, как обыкновенно.

Кальций и магний. Растворяют 10 гр. в воде, если потребуется с прибавлением небольшого количества соляной кислоты, прибавляют хлористого аммония и аммиаку, осаждают щавелевоаммониевой солью и взвешивают по прокаливании CaO (вычесть Fe_2O_3), ср. стр. 82. В фильтрате осаждают фосфорной солью магний; после 24 ч. отстаивания фильтруют, промывают слабым аммиачным раствором, высушивают, прокаливают и взвешивают. 1 ч. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ отвечает 0,3621 MgO .

Глинозем. Осаждают раствор вполне свободным от CO_2 аммиаком, фильтруют, прокаливают осадок, взвешивают его и вычитают от

¹⁾ Т.-е. также HCl , а равно NaHSO_4 и кисло реагирующие соли железа и алюминия.

найденного веса определенное выше количество Fe_2O_3 ; остальное составит Al_2O_3 .

Сернонатриевая соль. Растворяют 1 гр. сульфата, осаждают, как выше, кальций вместе с железом, фильтруют, выпаривают фильтрат до-суха с прибавлением нескольких капель чистой серной кислоты, прокалывают сначала прямо, затем еще раз с прибавлением кусочка углеаммониевой соли и взвешивают. От найденного веса отнимают: 1) количество Na_2SO_4 , соотв. хлористому натрию ($1,000 \text{ NaCl} = 1,2150 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, или каждый израсход. куб. см. десятичного серебряного раствора $= 0,601777 \text{ гр. Na}_2\text{SO}_4$): 2) количество MgSO_4 , соотв. найденн. весу MgO ($1,000 \text{ MgO} = 2,9856 \text{ MgSO}_4$). Остаток равен действительно находящемуся в сульфате Na_2SO_4 .

Определение хлористого водорода в выходящих газах.

В Англии закон требует сгущения 95% всего количества HCl , причем выпускаемые в атмосферу газы не должны содержать более 0,457 гр. в 1 куб. метре; общая кислотность всех газов не должна превосходить эквивалента 9,15 гр. SO_3 в куб. метре. Газ приводится к $15,5^\circ\text{C}$ и 760 мм. давления.

Для отбирания проб может служить любой аспиратор, напр., калиброванный жестяной цилиндр с водоуказательной трубкой и спускным краном и т. п. В Англии фабричные инспектора пользуются каучуковым аспиратором-мехом Fletcher'a, который при употреблении вымеряют, выпуская из него газ в наполненную водой и опрокинутую в воду склянку и определяя объем газа (обычный объем $\frac{1}{10}$ куб. фута). Для взятия проб из дымовой трубы вставляют в нее довольно далеко проникающую стеклянную, фарфоровую или платиновую трубку 12 мм. диаметром; пред началом опыта как трубку, так и мех промывают дистиллированной водой. Для наиболее

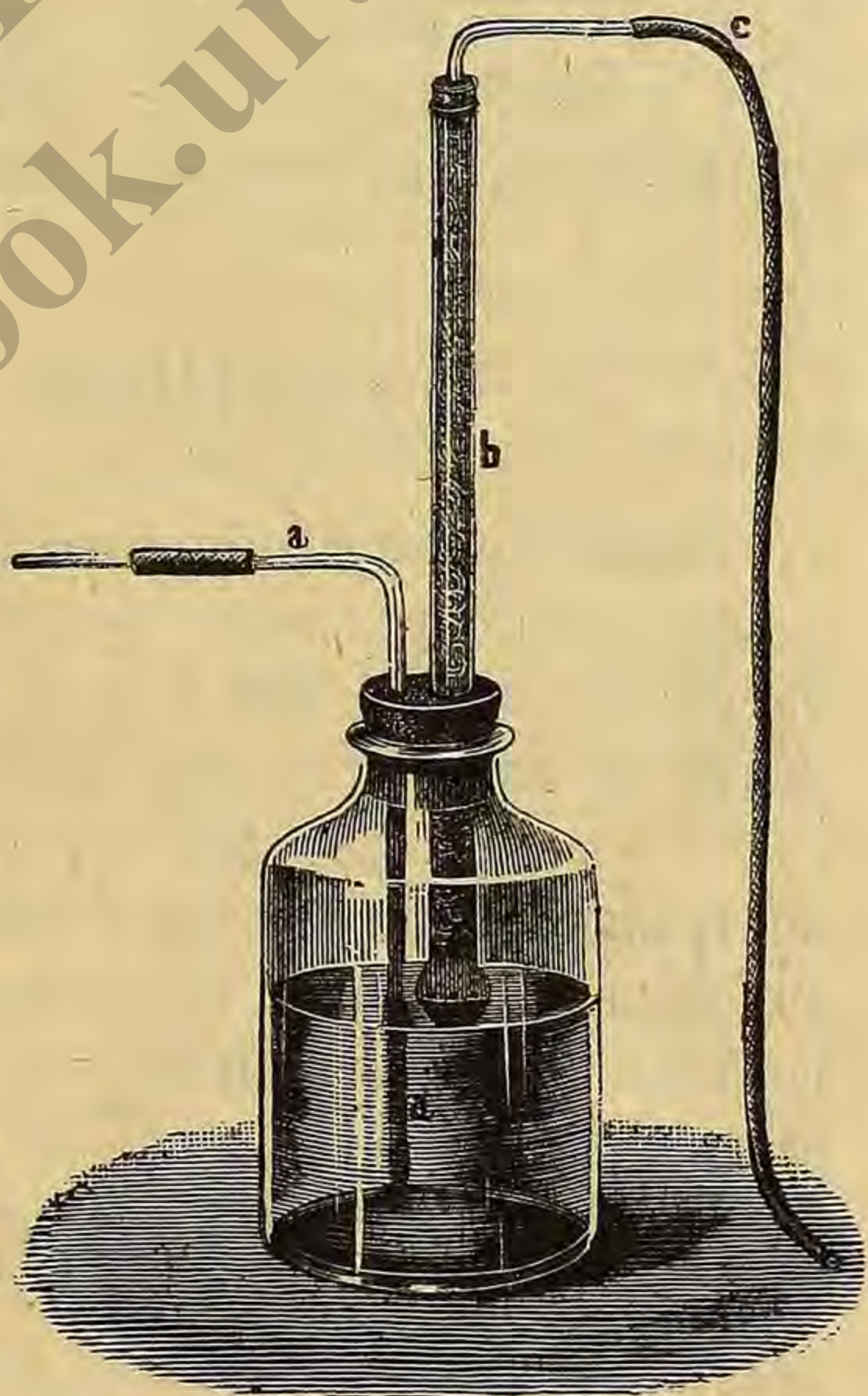


Рис. 11.

полного поглощения HCl (водой или слабым раствором соды) может служить следующий простой прибор, рис. 11. Трубка *a* соединяется с трубой (или конденсационным аппаратом завода), другой ее конец доходит почти до дна склянки. Трубка *b* снабжена внизу продырявленным шариком и наполнена стеклянным или фарфоровым боем. Верхний конец ее соединен с аспиратором. Газы, поступаая в *b*, увлекают с собой и часть жидкости, которая распределяется на большой поверхности и задерживает следы непоглощенной кислоты. Трубка *b* должна быть достаточно длинна, чтобы жидкость не могла перетечь. По окончании опыта *b* промывают водой, окисляют могущую находиться в растворе SO_2 хамелеоном, удаляют избыток последнего каплей раствора железного купороса, нейтрализуют чистой содой и по прибавлении неб. колич. хромовокалиевой соли титруют десятичным или центизимальным раствором AgNO_3 (1 к. с. десятичн. раствора = 0,003647 гр. HCl).

В Англии фабричные инспектора применяют для поглощения HCl смесь воды и перекиси водорода (для окисления SO_2); титруют затем раствором соды (с метилоранжем) для установления общей кислотности. После этого прибавляют немного углекальциевой соли и несколько капель раствора FeSO_4 , отделяют раствор от осадка и титруют азотносеребряной солью.

Исследование соляной кислоты.

Определение хлористого водорода. Отмеряют 10 к. с. кислоты определенного уд. веса точной пипеткой, разбавляют дистиллированной водой до 200 к. с. и отсюда снова берут 10 к. с.; или же прямо отвешивают в шариковой пипетке (рис 10) около 1 гр., выпускают в воду и целиком берут для титрования. Прибавляют до нейтральной или слабощелочной реакции (свободной от хлора) соды; это можно выполнить без излишней потери времени, справившись по табл. о соотв. данному уд. весу содержании кислоты и прибавивши прямо надлежащее количество раствора соды из бюретки. Затем по прибавлении небольшого количества раствора K_2CrO_4 титруют десятичным раствором AgNO_3 . От израсход. числа куб. см. отнимают 0,2 к. с.; остаток по умножении на 72,94 и разделении на уд. в. кислоты дает % содержание в ней HCl . В присутствии хлористых солей, количество которых достигает заметной величины лишь в исключительных случаях, описанный способ приведет к неточным результатам. Тогда определяют общую кислотность, как

обыкновенно, серную кислоту, как указано вслед за сим, и вычитают количество последней. Конечно этим приемом можно пользоваться и при отсутствии хлористых металлов.

Серная кислота. Почти, но не до конца, нейтрализуют соляную кислоту (свободной от серн. кисл.) содой и осаждают H_2SO_4 хлористым барием, стр. 11. Если не усреднять совсем или пользоваться для этой цели аммиаком, то получатся слишком низкие результаты. 1 ч. BaSO_4 отвечает $0,3430 \text{ SO}_3$.

Свободный хлор. Взбалтывают кислоту в закрытой склянке (по вытеснении из нее воздуха углекислотой) со стружкой вполне чистой блестящей меди. В присутствии хлора медь растворится и может быть открыта желтой солью и т. п. Обыкновенно достаточно уже нагревания соляной кислоты и держания в парах полоски иоднокрахмальной бумажки. В присутствии свободного хлора бумажка синеет.

Железо. Восстанавливают окись непродолжительным взаимодействием кислоты с палочкой чистого цинка, вынимают и обмывают ее, разбавляют кислоту большим избытком воды, прибавляют несколько раствора MnCl_2 или MnSO_4 и титруют $\frac{1}{20}$ норм. раствором KMnO_4 (1 к. с. $= 0,002792$ гр. Fe). В присутствии SO_2 необходимо предварительно окислить ее в серную кислоту и затем уже восстанавливать окись железа. Следы железа определяют колориметрически, см. сернокисл. глинозем.

Сернистая кислота. Окисляют ее хамелеоном, иодом или перекисью водорода в серную кислоту, определяют последнюю вместе с находившейся уже ранее осадением BaCl_2 и вычитают определенное прежде количество H_2SO_4 .

Мышьяк. 100 к. с. кислоты исследуют качественно, как указано на стр. 49. Для количественного определения восстанавливают могущий находиться AsCl_5 в AsCl_3 продолжительным пропусканием SO_2 и осаждают сероводородом As_2S_3 . Осадок хорошо промывают, растворяют на фильтре в аммиаке, раствор выпаривают в тарированной стеклянной или фарфоровой чашечке и As_2S_3 высушивают при 100°C и взвешивают; 1 часть As_2S_3 отвечает $0,6062 \text{ As}$ или $0,8042 \text{ As}_2\text{O}_3$.

Удобнее и скорее способ Koelsch'a (см. при серн. кислоте стр. 52).

Удельный вес растворов соляной кислоты при 15°/4°.
(Lunge und Marchlewski).

Удельн. вес.	Градусы Вагнэ	100 вес. част. содержат				1 литр содерж. килограммов			
		HCl	К-ты крепостью			HCl	К-ты крепостью		
			18° В	20° В	22 В°		18° В	20° В	22° В
1,000	0,0	0,16	0,57	0,49	0,45	0,0016	0,0057	0,0049	0,0045
1,005	0,7	1,15	4,08	3,58	3,25	0,012	0,041	0,036	0,033
1,010	1,4	2,14	7,60	6,66	6,04	0,022	0,077	0,067	0,061
1,015	2,1	3,12	11,08	9,71	8,81	0,032	0,113	0,099	0,089
1,020	2,7	4,13	14,67	12,86	11,67	0,042	0,150	0,131	0,119
1,025	3,4	5,15	18,30	16,04	14,55	0,053	0,188	0,164	0,149
1,030	4,1	6,15	21,85	19,16	17,38	0,064	0,225	0,197	0,179
1,035	4,7	7,15	25,40	22,27	20,20	0,074	0,263	0,231	0,209
1,040	5,4	8,16	28,99	25,42	23,06	0,085	0,302	0,264	0,240
1,045	6,0	9,16	32,55	28,53	25,88	0,096	0,340	0,298	0,270
1,050	6,7	10,17	36,14	31,68	28,74	0,107	0,380	0,333	0,302
1,055	7,4	11,18	39,73	34,82	31,59	0,118	0,419	0,367	0,333
1,060	8,0	12,19	43,32	37,97	34,44	0,129	0,459	0,403	0,365
1,065	8,7	13,19	46,87	41,09	37,27	0,141	0,499	0,438	0,397
1,070	9,4	14,17	50,35	44,14	40,04	0,152	0,539	0,472	0,426
1,075	10,0	15,16	53,87	47,22	42,84	0,163	0,579	0,508	0,460
1,080	10,6	16,15	57,39	50,31	45,63	0,174	0,620	0,543	0,493
1,085	11,2	17,13	60,87	53,36	48,40	0,186	0,660	0,579	0,523
1,090	11,9	18,11	64,35	56,41	51,17	0,197	0,701	0,615	0,558
1,095	12,4	19,06	67,73	59,37	53,86	0,209	0,742	0,650	0,590
1,100	13,0	20,01	71,11	62,33	56,54	0,220	0,782	0,686	0,622
1,105	13,6	20,97	74,52	65,32	59,26	0,232	0,823	0,722	0,655
1,110	14,2	21,92	77,89	68,28	61,94	0,243	0,865	0,758	0,687
1,115	14,9	22,86	81,23	71,21	64,60	0,255	0,906	0,794	0,719
1,120	15,4	23,82	84,64	74,20	67,31	0,267	0,948	0,831	0,754
1,125	16,0	24,78	88,0	77,19	70,02	0,278	0,991	0,868	0,788
1,130	16,5	25,74	91,50	80,21	72,76	0,291	1,034	0,906	0,822
1,135	17,1	26,70	94,88	83,18	75,45	0,303	1,077	0,944	0,856
1,140	17,7	27,66	98,29	86,17	78,16	0,315	1,121	0,982	0,891
1,1425	18,0	28,14	100,00	87,66	79,51	0,322	1,143	1,002	0,908
1,145	18,3	28,61	101,67	89,13	80,84	0,328	1,164	1,021	0,926
1,150	18,8	29,57	105,08	92,11	83,55	0,340	1,208	1,059	0,961
1,152	19,0	29,95	106,43	93,30	84,63	0,345	1,226	1,075	0,975
1,155	19,3	30,55	108,55	95,17	86,32	0,353	1,254	1,099	0,997
1,160	19,8	31,52	112,01	98,19	89,07	0,366	1,299	1,139	1,033
1,163	20,0	32,10	114,07	100,00	90,70	0,373	1,326	1,163	1,054
1,165	20,3	33,49	115,46	101,21	91,81	0,379	1,345	1,179	1,070
1,170	20,9	33,46	118,91	104,24	94,55	0,392	1,391	1,220	1,106
1,171	21,0	33,65	119,58	104,82	95,09	0,394	1,400	1,227	1,113
1,175	21,4	34,42	122,32	107,22	97,26	0,404	1,437	1,260	1,143
1,180	22,0	35,39	125,76	110,24	100,00	0,418	1,484	1,301	1,180
1,185	22,0	36,31	129,03	113,11	102,60	0,430	1,529	1,340	1,216
1,190	23,5	37,23	132,30	115,98	105,20	0,443	1,574	1,380	1,252
1,195	23,5	38,16	134,61	118,87	107,83	0,456	1,621	1,421	1,289
1,200	24,0	39,11	138,98	121,84	110,51	0,469	1,667	1,462	1,326

Влияние температуры на удельный вес соляной кислоты.

а — уд. вес при $15^{\circ}/4^{\circ}$; в графе температур — соответствующая поправка Δa .

а	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
1,160	+0,008	+0,003	— 000,8	— 0,008	— 0,013	— 0,018	— 0,022
1,150	8	3	3	8	13	18	22
1,140	8	3	3	8	13	17	22
1,130	8	3	3	8	13	18	23
1,120	8	3	3	8	12	17	21
1,110	8	3	3	7	11	16	20
1,100	8	3	3	8	12	16	21
1,090	8	3	3	8	13	17	21
1,080	8	3	3	7	12	16	20
1,070	8	3	2	7	11	15	21
1,060	8	3	2	7	12	16	20
1,050	8	3	2	7	12	17	21
1,040	8	3	3	8	13	18	22
1,030	8	3	3	8	13	18	22
1,020	8	3	3	8	13	18	22
1,010	8	3	3	8	13	18	22

При температурах ниже 15° значения поправок надо вычитать, при температурах выше 15° прибавлять к наблюдаемому уд. весу, чтобы получить значение для 15° .

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА И ХЛОРНЫХ ПРОДУКТОВ.

Природная перекись марганца.

Содержание перекиси. Отвешивают 1,0866 гр. истертого в мельчайший порошок и продолжительно высушивавшегося при 100°C пиролюзита, всыпают его в закрываемую каучуковым клапаном колбочку (см. в вып. I, рис. 2) и прибавляют 75 к. с. (пипеткой 3 раза по 25) железного раствора: 100 гр. чистого железного купороса и 100 к. с. концентрированной серной кислоты в литре раствора. Закрывают колбочку и нагревают до тех пор, пока совершенно не исчезнут темноватые или черные крупинки. Во время охлаждения клапан должен быть хорошо закрыт, что видно по сплюснувшейся каучуковой трубке. По совершенном охлаждении прибавляют 200 к. с. несодержащей растворенного воздуха воды и титруют до появления слабо розового окрашивания хамелеоном. Титр раствора железного купороса, взятого той же самой 25 сантиметровой пипеткой, точно устанавливают в тот же день по полунормальному раствору хамелеона. В разности чисел куб. см., соотв. 75 к. с. раствора купороса и пошедших на обратное титрование, каждый куб. см. соответствует 0,02173 гр. или 2% MnO_2 .

Хороший контроль для описанного способа представляет газоволюметрическое определение при помощи H_2O_2 по Lunge. Об аппарате и общем приеме анализа см. вып. I, стр. 15 (рис. 3). Навеска тонко истертого пиролюзита высыпается во внешнее пространство скляночки *a*, в цилиндр *b* не должно попасть ничего. Для разложения углекислых солей марганец взбалтывают с разбавленной серной кислотой. В цилиндр *b* наливается перекись водорода почти до края. После соответственных описанных (где—указано) манипуляций минуты чрез 2 выделение газа должно быть окончено, что замечается по прекращению понижения ртути в *A*. Цвет остатка в *a* должен быть светлый, без черных крупинок; иначе

надо повторить пробу с *более тонко истертой* пробой¹⁾. Реакция в присутствии избытка серной кислоты (в *a*) идет по равенству:



Слишком продолжительного взбалтывания следует избегать, ибо иначе из избытка H_2O_2 самопроизвольно развивается кислород (при кислых жидкостях, впрочем, гораздо меньше, чем при щелочных). Следует поэтому взбалтывать только 2 минуты. Каждый куб. см. выделенного и приведенного к 0°C и 760 мм. кислорода соответствует 0,003882 гр. MnO_2 . Если желательно прямо определять в ‰, то при измерит. трубке 50 к. с. отвешивают 0,1941 гр. пиролюзита (1 к. с. кислорода = 2‰ MnO_2); при трубке в 100 к. с. 0,3883 гр. (1 к. с. кислорода = 1‰ MnO_2).

Редукционная трубка газовольметра для данного случая должна содержать влажный воздух (перед запаиванием или закрыванием крана вводят вместо концентр. серной кислоты каплю воды). Если же хотят воспользоваться редукционной трубкой, установленной для сухого газа, то трубки *B* и *C* (рис 5) ставят таким образом, чтобы ртуть в *B* стояла на столько мм. выше, чем в *A*, сколько соответствует давлению водяного пара при данной температуре.

Углекислоту определяют или по весу выделением ее разбавленной серной или азотной кислотой и поглощением натристой известью, или лучше и скорее газовольметрически, см. стр. 17.

Необходимая для разложения соляная кислота. Растворяют в колбе с обратным холодильником 1 гр. руды в 10 к. с. крепкой заводской соляной кислоты, содержание которой определено титрованием; сначала обрабатывают на холоду, затем при нагревании. К охлажденному раствору прибавляют норм. раствора едкого натра, пока не появятся исчезающие более при взбалтывании и слабом

¹⁾ При некоторых очень твердых породах, несмотря на тончайшее измельчение, разложение не удается на холоду, но только при продолжительном нагревании, в этом случае лучше пользоваться разложением с железным раствором. Если есть под рукой установленные растворы иода и серноватистонатриевой соли, то можно применить простой (и вместе с тем один из самых точных) способ Вунсен'а, описываемый ниже при определении хромовой кислоты в солях. При навеске 0,4342 гр. надлежащим образом высушенного пиролюзита 1 к. с. десятичного раствора серноватистой соли отвечает 1‰ MnO_2 .

нагревании коричневокрасные хлопья гидрата окиси железа. Израсходованная щелочь перечисляется на эквивалент употребленной для разложения марганца соляной кислоты. По разности двух титрований определяют расход соляной кислоты на разложение марганца.

Контроль процесса Weldon'a.

Определение перекиси марганца в отстое. Для анализа готовят раствор 100 гр. кристаллизованного железного купороса + 100 к. с. концентрированной серной кислоты в 1 литре. Для установки его титра 25 к. с. разбавляют 100—200 к. с. холодной воды и приливают из бюретки со стеклянным крапом полунормального раствора хамелеона до тех пор, пока при взбалтывании розовое окрашивание исчезает не мгновенно, но держится по крайней мере $\frac{1}{2}$ минуты; пробу необходимо производить каждый день. Пусть израсходовано x куб. см.

Снова отбирают пипеткой 25 к. с. железного раствора в стакан и затем туда же 10 к. с. марганцевого отстоя. Последний перед взятием пробы должен быть в склянке хорошо взболтан; по взятии пробы пипетку хорошо обмывают снаружи, дают содержимому стечь и промывают внутренность пипетки. После того как все при взбалтывании растворится, прибавляют около 100 к. с. воды и титруют хамелеоном; пусть израсходовано y к. с. Содержание MnO_2 в гр. в литре отстоя $= 2,173 (x - y)$.

Общее содержание марганца в отстое, выражаемое, как теоретич. возможная MnO_2 в гр. на литр. 10 к. с. взятого с вышеупомянутыми предосторожностями осадка кипятят с крепкой соляной кислотой до полного выделения хлора; избыток кислоты усредняют порошкообразным мрамором или осажденной углекислой солью и затем прибавляют (крепкого профильтрованного) раствора белильной извести, кипятят несколько минут, пока вся масса не окрасится в малиновый цвет, причем все таки будет явственно слышен запах белильной извести; малиновый цвет уничтожают прибавлением нескольких капель спирта. Весь марганец выделяется в виде перекиси, которую отфильтровывают и промывают; фильтрат пробуют раствором белильной извести, причем не должно возникать коричневого осадка. Промывание продолжают до тех пор, пока промывная вода не будет давать реакции с иоднокрахмальной бумажкой. Фильтр вместе с осадком помещают

в стаканчик, куда приливают 25 к. с. железного раствора; если растворится не все, прибавляют еще 25 к. с., разбавляют водой до 100 к. с. и титруют хамелеоном; вычисление, как выше при определении MnO_2 .

Подобным же образом определяют общее содержание марганца в нейтральной жидкости, поступающей в окислительные цилиндры.

Определение «основания», т.-е. всех окислов, требующих для своего растворения HCl , но не выделяющих хлора. Разбавляют 25 к. с. (при высоком основании 50 к. с.) нормального раствора щавелевой кислоты до 100 к. с. водой, нагревают до $60-80^{\circ}C$ и прибавляют с соблюдением вышеупомянутых предосторожностей 10 к. с. испытуемого марганцевого отстоя. Колбочку взбалтывают, пока осадок не сделается совершенно белым без малейшего оттенка желтизны, что при указанной температуре наступает очень скоро. Разбавляют все до 202 к. с., процеживают через сухой фильтр и титруют 100 к. с. фильтрата нормальным раствором едкого натра при употреблении индикатором лакмуса или фенолфталеина (метилоранж для щавелевой кислоты неприменим). Пусть число израсходованных к. с. $=z$. При разбавлении до 202 к. с. 2 к. с. соответствуют объему осадка и отмечаются чертой на горлышке 200 сантиметровой колбочки. Щавелевая кислота служит: 1) для превращения MnO_2 в MnO , причем выделяется CO_2 ; 2) для нейтрализации вновь образованной MnO ; 3) для насыщения вначале находившихся низших окислов, включая и MnO , т.-е. для насыщения *основания*; 4) неизрасходованный остаток будет равен $2z$, если на усреднение 100 к. с. пошло z к. с. раствора едкого натра. Расход щавелевой кислоты на 1) и 2) одинаков и для обоих в сумме равен $x-y$ (значение их дано выше), так как раствор щавелевой кислоты нормален, хамелеона же полунормален; 3) соответствует числу взятых вначале куб. см. щавелевой кислоты, т.-е. 25 или 50 за вычетом $(x-y)$ и $2z$; эта величина $w=25$ (или 50) $-(x+2z)+y$. Под *основанием* подразумевается *отношение* числа куб. см. щавелевой кислоты, израсходованных на 3), т.-е. w , к числу куб. см., пошедших на разложение MnO_2 , т. е. $\frac{x-y}{2}$ (потому что раствор едкого натра нормален, хамелеона же полунормален). Отношение это, следовательно, $=\frac{2w}{x-y}$. При хорошей работе основание лежит между 60 и 65.

Контроль способа Deason'a

Отсасывают 5 литр. газа из аппарата для разложения, причем все приборы помещают возможно ближе к нему и поглощают хлористый водород и хлор 250 к. см. раствора едкого натра уд. в. 1,075, распределенного на 2 или 3 склянки. Время отсасывания должно согласоваться со временем, потребным для разложения загрузки в сульфатной чаше. Содержимое всех промывных склянок соединяют и разбавляют до 500 к. см.

1) Отбирают 100 к. см. в колбочку с клапаном (вып. I, рис. 2), прибавляют приготовленного вышеописанным (стр. 90) способом и проверенного хамелеоном кислого раствора железа и доводят до кипения. По охлаждении разбавляют 200 к. см. воды и титруют полунормальным хамелеоном, расходуя его y к. см.; количество хамелеона для 25 к. см. железного раствора пусть будет x .

2) К 10 к. см. нашего щелочного раствора прибавляют немного раствора SO_2 и подкисляют разбавленной серной кислотой, причем должен ясно обнаруживаться запах SO_2 . Нагревают до кипения, дают остыть, устраняют в случае надобности остающуюся еще SO_2 несколькими каплями хамелеона, нейтрализуют чистой содой, разбавляют водой, прибавляют немного средней хромовокалиевой соли и титруют десятичным серебряным раствором; пусть израсходовано z к. см. Тогда выражение $\frac{50(x-y)}{z}$ даст процентное разложение HCl , а $\frac{44,94 + \frac{1}{8}(x-y)}{z}$ количество объемов воздуха на 1 объем HCl . Если вместо 5 литр. газов берется другой объем n , то постоянное число 44,94 изменяется в $\frac{1,639n}{50 \times 0,003647}$; причем допускается, что во всем остальном поступают согласно вышеописанному, и что 1 литр HCl при 20°C и 760 мм. весит 1,6394 грамма.

Для определения отношения хлористого водорода к хлору можно также воспользоваться способом, описываемым при исследовании электролитического хлора: после поглощения хлора ртутью, поглощают хлористый водород едкой щелочью.

3) Для определения углекислоты 20 литр. освобожденного от HCl водой газа проводят в аммиачный раствор BaCl_2 , под конец нагревают, отфильтровывают BaCO_3 и определяют его прямым прокаливанием или по превращении в BaSO_4 ; 1 гр. BaSO_4 соответствует 0,1885 гр. CO_2 .

4) Для определения количества водяного пара пропускают газ через смоченную концентрированной серной кислотой пемзу и пред взвешиванием вытесняют другие газы протягиванием воздуха.

Электролитический хлор.

Получаемый помощью графитовых анодов хлор может содержать до 5% CO_2 , а при простых угольных анодах до 10—12%.

1) Определение углекислоты производят следующим образом. Сухая бюретка Bunte (вып. I рис. 37), объем которой v от крана до крана точно измерен, продолжительным пропусканием исследуемого газа (лучше чрез нижний кран) им наконец наполняется (атмосферное давление). По закреплении бюретки в штативе в вертикальном положении к нижнему ее одному довому крану присоединяется помощью толстостенной каучуковой трубки уравнительная трубка со ртутью. Перед присоединением вся каучуковая трубка должна быть наполнена ртутью, чтобы в бюретку не мог попасть воздух. По закреплении каучуковой трубки на бюретке открывают нижний кран, причем ртуть поднимается в бюретку и вначале поглощает хлор довольно быстро, пока не покроется плотной корочкой, затрудняющей дальнейшее поглощение. Теперь нижний кран закрывают и встряхиванием бюретки содействуют полноте поглощения хлора. Внутренняя поверхность бюретки покрывается при этом непрозрачным зеркалом, и на ртути плавают порошкообразное вещество, состоящее из калемели со включенной ртутью. Когда после непродолжительного встряхивания поглощение хлора будет закончено, открывают нижний кран, устанавливают уровень ртути в бюретке и уравнительной трубке приблизительно на одной высоте и оставляют на 10-15 минут для выравнивания температуры. По истечении этого времени вводят в воронку бюретки 1 к. с. насыщенного раствора поваренной соли и осторожно впускают его в бюретку. При этом порошкообразное вещество, затрудняющее точный отсчет, опускается на дно и получается точно очерченный мениск. Устанавливают атмосферное давление, как это указано при нитрометре (стр. 47), и измеряют объем, положим a к. с. Затем наливают в воронку несколько концентрированного раствора едкого кали (1:2), вводят в бюретку, содействуют взбалтыванием поглощению углекислоты и по установлении атмосферного давления измеряют объем b . Тогда процентное содержание в исследуемом хлорном газе углекислоты $= \frac{100(a - b)}{v}$. Поправки на давление водного пара при применении столь концентрированных растворов не требуется.

2) Для определения в газе содержания хлора применяют в качестве уравнительной трубки разделенную на куб. сантиметры измерительную трубку, самое лучшее бюретку Bunte. Отсчиты-

вают уровень ртути в уравнительной бюретке пред поглощением хлора, поглощают хлор ртутью, устанавливают трубку на одинаковое давление (как при нитрометре) и отсчитывают, положим v к. с. Затем производят поглощение щелочью углекислоты (или HCl) и снова отсчитывают v_1 к. с. Если объем измерительной бюретки равен V , то процент. содержание хлора $= \frac{v \times 100}{V}$ и проц. содержание углекислоты (или хлористого водорода) $= \frac{(v - v_1) \times 100}{V}$

3) Для определения содержания кислорода и водорода обрабатывают газ раствором едкого кали. В остатке газа после поглощения хлора и углекислоты определяют кислород и водород (иногда находящийся в анодном газе) по приемам, указанным в вып. I стр. 48 (анализ водяного газа).

Жидкий хлор.

Жидкий хлор, получаемый почти исключительно из электролитического хлора, может содержать в качестве примесей: воздух, углекислоту, окись углерода, хлористый водород, иногда также смазочное масло.

Для анализа наполняют исследуемым газом бюретку Bunte и определяют содержание хлора ртутным способом (см. выше.). Содержание хлористого водорода и углекислоты определяют, как в электролитическом хлоре ¹⁾.

Давление и удельный вес жидкого хлора. (Knietsch).

Т°	Давление	Уд. вес	Средний коэфф. расш.	Т°	Давление	Уд. вес	Средний коэфф. расш.
—88	37,5 мм. Hg	—	0,001409	± 0	3,66 атм.	1,4690	0,001793
—85	45,0 " "	—		5	4,25 " "	1,4548	0,001978
—80	62,5 " "	1,6602		10	4,95 " "	1,4405	
—75	88,0 " "	1,6490		15	5,75 " "	1,4273	0,002030
—70	118 " "	1,6382		20	6,62 " "	1,4118	
—65	159 " "	1,6273		25	7,63 " "	1,3984	0,002190
—60	210 " "	1,6167		30	8,75 " "	1,3815	
—55	275 " "	1,6055		35	9,95 " "	1,3683	0,002260
—50	350 " "	1,5945		40	11,50 " "	1,3510	
—45	445 " "	1,5830		50	14,70 " "	1,3170	0,002690
—40	560 " "	1,5720		60	18,60 " "	1,2830	
—35	705 " "	1,5589		70	23,00 " "	1,2430	0,003460
—33,6	760 " "	1,5575		80	28,40 " "	1,2000	

¹⁾ Об определении не поглощаемого остатка газов См. Treadwell Quantitative Analyse (1823) — 718.

Т°	Давление	Уд. вес	Средний коэфф. расш.	Т°	Давление	Уд. вес	Средний коэфф. расш.
—30	1,20 атм.	1,5485	0,001793	90	34,50 "	Критич.	точка
—25	1,50 "	1,5358		100	41,70 "		
—20	1,84 "	1,5230		110	50,80 "		
—15	2,23 "	1,5100		120	60,40 "		
—10	2,63 "	1,4965		130	71,60 "		
— 5	3,14 "	1,4830		146	93,50 "		

Известняк и известь. ¹⁾

Известняк. *Нерастворимое.* Обрабатывают 1 гр. соляной кислотой, остаток промывают, высушивают и прокаливают. В присутствии значительных количеств органических веществ взвешивают высушенный при 100° С фильтр и только тогда прокаливают. Разность—органические вещества.

Известь. Растворяют 1 гр. в 25 к. с. нормальной соляной кислоты и титруют обратно нормальным едким натром; разность между 25 и этим расходом по умножении на 2,8 дает % содержание СаО или по умножении на 5—% содержание СаСО₃. При этом MgO считается вместе; для большей части применяемых при производстве соды и белильной извести известняков это вполне допустимо по причине ничтожного содержания магния; иначе из найденного количества необходимо вычесть определяемое впоследствии содержание MgO или MgCO₃.

Магний определяют большей частью только в партиях, предназначенных для регенерации марганца. Растворяют 2 гр. в соляной кислоте, осаждают кальций аммиаком и щавелевоаммониевой солью и определяют в фильтрате магний осаждением фосфорной солью.

Железо определяют обыкновенно только в известняке, предназначенном для приготовления белильной извести. Растворяют 2 гр. в соляной кислоте, восстанавливают цинком, разбавляют, прибавляют несколько раствора чистой соли марганца и титруют хамелеоном.

Обожженная известь. *Определение свободной СаО.* Отвешивают 100 гр. по возможности хорошо взятой средней пробы обожженной извести, тщательно гасят ее, помещают тесто в полулитровую колбу, разбавляют водой до черты, отбирают после взбалтывания пипеткой 100 к. с., выпускают в полулитровую колбу, снова разбавляют водой и после сильного взбалтывания берут для

¹⁾ См. также в главе: вяжущие материалы в выш. V.

анализа 25 к. с.(=1 гр. извести). По прибавлении небольшого количества спиртового раствора фенолфталеина титруют *очень медленно* и хорошо взбалтывая нормальной соляной кислотой до исчезновения розового окрашивания, что наступает, когда вся свободная известь насыщена, но CaCO_3 еще не тронута. Каждый куб. см. нормальной соляной кислоты отвечает 0,02804 гр. CaO .

Определение углекислоты. Определяют CaO и CaCO_3 вместе растворением в нормальной соляной кислоте и обратным титрованием нормальной щелочью, как выше; разность между этим и первым определением (CaO) дает содержание CaCO_3 . При очень точных определениях выделяют CO_2 соляной кислотой и поглощают натристой известью или измеряют объем, стр. 13.

Гашеная известь. Вода. Отвешивают из закрытой пробирочки около 1 гр. и нагревают в платиновом тигле постепенно, под конец до сильного красного каления, охлаждают в эксикаторе и взвешивают; потеря веса = $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Углекислота определяется, как выше.

Содержание в известковом молоке извести можно определить по уд. весу. При жидком молоке надо отсчитывать быстро, пока не успеет осесть известь. При густом наливают молоко в достаточно просторный цилиндр, осторожно опускают ареометр и начинают медленно вращать цилиндр по плоскости стола; при этом, вследствие небольших сотрясений, ареометр начинает медленно погружаться. Когда погружение окончится, отсчитывают градусы. Следующая таблица составлена Lunge и Blattner'ом для 15°C .

Град. Baumé	Вес 1 литра в грамм.	В 1 литре грамм. CaO	Проц. CaO	Град. Baumé	Вес 1 литра в грамм.	В 1 литре грамм. CaO	Проц. CaO
1	1007	7,5	0,745	16	1125	159	14,13
2	1014	16,5	1,64	17	1134	170	15,00
3	1022	26	2,54	18	1142	181	15,85
4	1029	36	3,54	19	1162	193	16,75
5	1037	46	4,43	20	1152	206	17,72
6	1045	56	5,36	21	1171	218	18,61
7	1052	65	6,18	22	1180	229	19,40
8	1060	75	7,08	23	1190	242	20,34
9	1067	84	7,87	24	1200	255	21,25
10	1075	94	8,74	25	1210	268	22,15
11	1083	104	9,60	26	1220	281	23,03
12	1091	115	10,54	27	1231	295	23,96
13	1100	126	11,45	28	1241	309	24,90
14	1108	137	12,35	29	1252	324	25,87
15	1116	148	13,26	30	1263	339	26,84

Белильная известь.

Взятие пробы. Из отдельных бочек отбирают пробы совком на подобие описанного в вып. I на стр. 6. Пред взятием проб бочки хорошо встряхивают и ставят стойком; вынимают днище или прямо берут пробы чрез него. Отверстия потом заколачивают жестью с бумажной подкладкой. Отдельные пробы помещают на бумагу, по возможности быстро размельчают комья и затем по перемешивании берут из разных мест небольшое количество извести в банку, которую по наполнении хорошо закрывают и хранят в холодном темном месте. Анализ по возможности откладывать не следует. Обыкновенно ограничиваются определением содержания деятельного хлора.

Определение деятельного хлора. 1) *Способ Renot.* Отвешивают точно 7,092 гр. белильной извести и растирают ее с небольшим количеством воды в фарфоровой ступке до получения совершенно однородного теста. Разбавивши большим количеством воды и смазавши носок ступки снизу салом, смывают все в литровую колбу, разбавляют водой до черты и для каждого определения отбирают пипеткой после сильного взбалтывания колбы 50 к. с. (0,3546 гр. бел. извести). В стаканчик при постоянном помешивании приливают затем из бюретки щелочного раствора мышьяковистой кислоты ($4,948 \text{ As}_2\text{O}_3$ в литре, приготовление в вып. I, стр. 18). Когда (по предварительному определению) близок конец реакции, каплю жидкости из стакана помещают на иоднокрахмальную бумажку¹⁾. При большом избытке хлора получается коричневое окрашивание; по мере же прибавления мышьяковистого раствора окрашивание переходит в постепенно ослабевающее голубое. Реакцию считают оконченной, когда получается едва заметное или совсем не получается окрашивания. Каждый куб. см. израсходованного мышьяковистого раствора соответствует 1% деятельного хлора.

2) *Способ с перекисью водорода.* Для определений пользуются нитрометром или газоволюметром с приспособлением, показанным в вып. I на рис. 3. Работа ведется, как при перекиси марганца;

¹⁾ Реактивная бумажка готовится следующим образом: 3 части крахмала кипятят с 500 к. с. воды, затем прибавляют 1 ч. иодистого калия и смачивают этим раствором полоски фильтровальной бумаги. Пред употреблением бумажки смачиваются водой; сохраняют их в банке с притертой пробкой.

после непродолжительного взбалтывания (довольно 2 мин.) необходимо тотчас определить объем выделенного газа. Соответственно реакции $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ объем кислорода равен объему деятельного хлора в белильной извести, т.-е. 1 к. с. газа = 0,003168 гр. или 0,3168% хлора. Если растворить 7,919 белильной извести в 250 к. с. воды и брать для анализа 10 к. с., то каждый куб. см. кислорода покажет прямо 1% по весу хлора.

К перекиси водорода при этом определении прибавляют по каплям едкого натра до наступления щелочной реакции, что узнают по выделению хлопьев. Результаты на 0,2 вес. процента выше найденных по способу Renot, но представляют хороший контроль для него, не завися от правильности установки титра.

Сравнение проц. содержания деятельного хлора с французскими градусами. Французские градусы означают число литров хлора при 0°C и 760 мм., доставляемых 1 кил. белильной извести.

Франц. град.	Проп. хлора	Франц. град.	Проп. хлора	Франц. град.	Проп. хлора	Франц. град.	Проп. хлора
63	20,28	81	26,07	99	31,87	117	37,66
64	20,60	82	26,40	100	32,19	118	37,99
65	20,92	83	26,72	101	33,51	119	38,31
66	21,25	83	27,04	102	32,83	120	38,63
67	21,57	85	27,36	103	33,16	121	38,95
68	21,89	86	27,68	104	33,48	122	39,27
69	22,21	87	28,01	105	33,80	123	39,59
70	22,53	88	28,33	106	34,12	124	39,92
71	22,86	89	28,65	107	34,44	125	40,24
72	23,18	90	28,97	108	34,77	126	40,56
73	23,50	91	29,29	109	35,09	127	40,88
74	23,82	92	29,62	110	35,41	128	41,20
75	24,14	93	29,94	111	35,73	129	41,53
76	24,47	94	30,26	112	36,05	130	41,85
77	24,79	95	30,58	113	36,38	131	42,17
78	25,11	96	30,90	114	36,70	132	42,40
79	25,43	97	31,23	115	37,02	—	—
80	25,75	98	31,55	116	37,34	—	—

Для многих целей может быть пригодна следующая таблица Lunge и Bachofen'a удельных весов растворов белильной извести при 15°C в сравнении с содержанием деятельного хлора в граммах в литре.

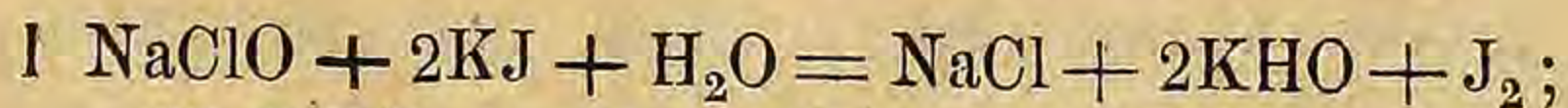
Удельн. вес.	Деят. хлора.	Удельн. вес.	Деят. хлора.	Удельн. вес.	Деят. хлора.	Удельн. вес.	Деят. хлора.
1,1155	71,79	1,0950	58,40	1,0600	35,81	1,0250	14,47
1,1150	71,50	1,0900	55,18	1,0550	32,68	1,0200	11,41
1,1105	68,40	1,0850	52,27	1,0500	29,60	1,0150	8,48
1,1100	68,00	1,0800	49,96	1,0450	26,62	1,0100	5,58
1,1060	65,33	1,0750	45,70	1,0400	23,75	1,0050	2,71
1,1050	64,50	1,0700	42,31	1,0350	20,44	1,0025	1,40
1,1000	61,50	1,0650	39,10	1,0300	17,36	1,0000	Следы

Исследование белильных растворов и щелоков при элетролизе хлористых солей.

При химическом получении „белильных растворов“, а также при электролизе хлористых солей щелочных металлов с целью приготовления едких щелочей, бертолетовой соли, белильных жидкостей, приходится иметь дело с растворами, содержащими хлорноватистые, хлористые, хлорноватые соли, свободную хлорноватистую кислоту; из оснований—едкие кали и натр, известь, магнезию; кроме едких щелочей могут находиться и углекислые.

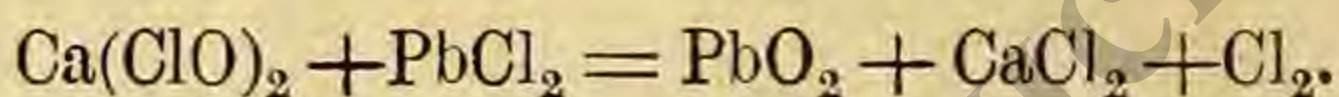
Деятельный хлор. При исследовании белильных жидкостей в большинстве случаев дело идет только об определении *дейтельного* (белящего) хлора, выполняемом, как указано при белильной извести (стр. 99). Деятельный хлор может происходить от хлорноватистых солей или от свободной хлорноватистой кислоты. Так как эти соединения обладают различной белящей способностью, то приходится определять помимо хлорноватистой соли и *свободную* HClO . В профильтрованной, следовательно, освобожденной от нерастворимых оснований, жидкости определяют основания, хлор в виде хлористых солей (см. ниже), углекислоту, серную кислоту и могущие находиться (в редких случаях) другие кислоты; с другой стороны деятельный хлор, перечисляемый на HClO . Перечисляя основания на соответствующие соли (напр., NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaClO), избыток HClO принимают за свободную кислоту.

Другой более простой способ можно основать на том, что при действии KJ на хлорноватистую соль освобождаются 2 частицы едкой щелочи, при действии на HClO —одна частица:



По удалении свободного иода серноватистой солью 1 случай от 2-го можно отличить алкалиметрическим титрованием. В присутствии углекислой щелочи необходимо ее принять во внимание при титровании.

Хлорноватая соль. 1) *Способ R. Fresenius'a.* К исследуемой жидкости прибавляют избыток раствора нейтральной уксусносвинцовой соли, причем образуется осадок, который постепенно при выделении хлора становится коричневым и тогда содержит соответствующее хлорноватистой соли количество PbO_2 :



Оставляют на 8 — 10 часов стоять при частом взбалтывании, после чего запах хлора совершенно исчезает, и хлор образует при этом с уксусносвинцовой солью частью $PbCl_2$ и PbO_2 рядом со свободной уксусной кислотой. Осадок отфильтровывают и промывают; фильтрат с промывной водой сгущают выпариванием, осаждают небольшим избытком Na_2CO_3 свинец и кальций. Фильтрат, содержащий $NaClO_3$, выпаривают и определяют хлорноватую кислоту, как указано при бертолетовой соли.

1) *Прием Ditz'a-Knöpfeltmacher'a* (при испытании смесей хлорноватой и хлорноватистой солей, особенно с преобладанием последней) состоит в разложении хлорноватой соли при обыкновенной температуре концентрированной соляной кислотой с бромистым калием и иодометрическом определении.

Надежность результатов зависит от устройства аппарата для разложения, который должен состоять только из стеклянных частей и предотвращать всякую потерю паров брома. Склянка около $1\frac{1}{2}$ литр. емкостью снабжается пришлифованной полый пробкой, через которую входит в склянку конец воронки с краном; от боковой поверхности полый пробки идет трубочка в небольшой, составляющий с ней одно целое, промыватель. Шаровая воронка с пробкой и кранами вмещает около 300 к. с., промыватель около 20 к. с.

Промыватель наполняют до двух третей его высоты 5% раствором иодистого калия. Вводят в склянку раствор исследуемого вещества (около 0,1 гр. $KClO_3$) и 10 к. с. 10% раствора бромистого калия; закрывают склянку и впускают открытием крана воронки 50 к. с. концентрированной соляной кислоты; теперь закрывают кран воронки, а также помощью стеклянной пробочки выводную трубку промывателя, чтобы при наступающем после реакции разрежении предотвратить перетягивание раствора иоди-

стого калия в склянку. По истечении 5 минут наполняют воронку дистиллированной водой, открывают кран и только тогда вынимают пробочку у промывателя. Впускают в склянку 500 — 600 к. с. воды. Удаляющиеся с выходящим воздухом пары брома поглощаются иодистым калием с выделением иода; опыты показали, что выделения иода от поглощаемых паров HCl в период времени определения опасаться нечего. Затем впускают чрез воронку 20 к. с. 5% раствора иодистого калия и при закрытом кране сильно взбалтывают, чем достигается полное замещение бромом иода в KJ ; свободная соляная кислота при данном разбавлении не выделяет иода из иодистого калия (конечно только при отсутствии в нем KJO_3). По открытии крана воронки переводят дутьем раствор иодистого калия из промывателя в склянку, обмывают его водой несколько раз и по снятии пробки со склянки титруют выделившийся иод десятичным раствором серноватистонатриевой соли; если для титрования выделенного иода израсходовано a к. с. десятичного раствора серноватистонатриевой соли, то в исследуемой пробе находится $0,00204a$ гр. KClO_3 (соответств. количество $\text{KCl} = 0,00124 a$ гр.).

Способ представляет наибольшее значение для определения хлорноватой соли в электролитических белильных жидкостях, также в щелоках при производстве бертолетовой соли. В обоих случаях одновременно определяется также и деятельный хлор присутствующей хлорноватистой соли. Этот хлор необходимо поэтому определить в отдельной пробе по способу Renot и вычесть из найденного по способу Ditz'a. Исследуемой жидкости отмеривают столько, чтобы она содержала около 0,1 гр. хлорноватой соли. После того как раствор будет нагрет для удаления свободного хлора, можно его еще теплым тотчас вливать в склянку аппарата. В описанном способе хлорноватая соль находится, следовательно, по разности двух определений; это не представляется недостатком, пока содержание хлорноватой соли относительно велико. При определении небольших количеств хлорноватой соли рядом со значительным содержанием в исследуемой пробе хлорноватистой соли (белильная известь) необходимо сначала разрушить последнюю кипячением с аммиаком, перекисью водорода или окисью кобальта (также никкеля).

Хлор хлористых солей. При исследовании белильных растворов для определения содержания хлористых соединений пользуются той же пробой, в которой производилось определение деятельного хлора титрованием мышьяковистой кислотой. При этом вся

хлорноватистая соль переходит в хлористую с окислением мышьяковистой кислоты в мышьяковую; последняя в виде натриевой соли является при титровании серебряным раствором еще лучшим индикатором, нежели K_2CrO_4 . Избыток щелочи нейтрализуют почти до конца азотной кислотой (небольшой избыток углещелочной соли не вреден, но не должно быть свободной кислоты) и титруют при хорошем взбалтывании азотносеребряной солью, пока осадок от образования небольшого количества мышьяконосеребряной соли не окрасится в красноватый цвет. Вследствие большей чувствительности мышьяковой соли в качестве индикатора (сравнительно с хромовой) от израсходованного числа куб. см. ничего не отнимают на окрашивание (ср. вып. I стр. 19). От найденного результата отнимают количество хлористой соли, образовавшейся из хлорноватистой.

Углекислота и щелочность. Разрушают хлорноватистую соль кипячением с несодержащим CO_2 аммиаком, выделяют углекислоту сильной кислотой и определяют, как обыкновенно.

Blattner описывает следующий способ определения свободной и углекислой щелочи в белильных растворах, основанный на том, что фенолфталеин сохраняет свой красный цвет в растворе хлорноватистой соли, пока еще имеется свободный едкий натр; по исчезновении же последнего разрушается свободным хлором, причем новая прибавка щелочи не может восстановить окрашивания. К 10 к. с. белильного щелока прибавляют 150 к. с. прокипяченной и снова охлажденной дистиллированной воды и несколько капель 1% спиртового раствора фенолфталеина, после чего приливают при взбалтывании норм. раствора кислоты. Если по прибавлении новой капли фенолфталеина окрашивание после 5 секундного взбалтывания исчезает, то вся свободная едкая щелочь насыщена; следовательно, на каждый куб. см. норм. кислоты в жидкости находится 0,031 гр. $Na_2O = 0,040$ гр. $NaHO$. Для определения суммы $NaHO$ и Na_2CO_3 кипятят другую пробу с аммиаком до разрушения всей хлорноватистой соли и удаления всего неизмененного аммиака, а затем титруют кислотой. Способ пригоден также для исследования полученных электролизом едких щелоков, содержащих еще хлорноватистую соль.

Очень простой способ определения свободной щелочи состоит в следующем. К исследуемому раствору прибавляют немного нейтральной химически чистой перекиси водорода, при чем происходит реакция $NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$. После этого щелочь ($NaHO$ и Na_2CO_3) титруют, как обыкновенно.

Основания. Если, как это часто бывает, имеется только одно основание, то выпаривают пробу с серной кислотой и взвешивают сернокислую соль. Кальций и магний по разрушении хлорноватистой кислоты с соляной кислотой можно определить обычными способами (см. известняк).

Растворимость хлористых щелочей в едких.

Нижеприводимые таблицы, составленные Winteler'ом¹⁾, могут быть полезны при различных расчетах в заводском деле. Уже одно определение удельного веса может дать верное представление о составе щелока. Таблицы дают возможность найти то количество воды, которое необходимо выпарить для перехода от одной до другой (вышей) концентрации. Положим, получающийся при электролизе щелок с содержанием 7% NaHO надо уварить до 40°В. Пусть щелок, кроме NaHO , содержит в литре 277 гр. NaCl . Если он будет сгущен до 40°В, то при этой концентрации в литре будет содержаться 410 гр. NaHO и 56 гр. NaCl . Но чтобы получить 1 литр щелока в 40° В, надо 5,86 литров 7% щелока; в них содержалось в начале 1623 гр. NaCl , из которых 1567 гр. (735 к. с.) при уваривании до указанной концентрации выделяются. Остается выпарить, следовательно, (так как 1 литр жидкости еще остается), только 4,125 литров воды. Таблицы могут быть полезны затем при чисто коммерческих расчетах для определения наивыгоднейшей концентрации для перевозки щелоков на различные расстояния при определенных ценах на топливо. Если требуется раствор относительно слабой концентрации (для мерсеризации, для мыловарения), то при высоких ценах на топливо и небольших расстояниях часто будет выгоднее пожертвовать известным процентом соли, нежели доводить щелок до возможной крепости.

В приведенных на след. стр. таблицах везде даны граммы соответствующих соединений в 1 литре.

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie VII (1900) — 360. Здесь же данные относительно растворимости хлорноватощелочных солей в растворе хлористых солей (см. при бертолетовой соли). Новейшие более полные таблицы по определениям А. Н. Hooker'a приведены в Metall. and Chem. Engineering XXIII (1920)—961. См. также Billiter. Technische Elektrochemie II B (1924); здесь же о растворимости хлорноватокислых солей в растворах хлористых.

Растворимость хлористого натрия в едком натре при 20°.

NaHO	NaCl	Удельн. вес	NaHO	NaCl	Удельн. вес	NaHO	NaCl	Удельн. вес
20	308	1,210	240	146	1,303	460	39	1,405
40	302	1,225	260	134	1,310	480	34	1,415
60	286	1,235	280	124	1,320	500	30	1,425
80	269	1,245	300	112	1,330	520	27	1,435
100	253	1,250	320	101	1,335	540	26	1,445
120	236	1,252	340	90	1,345	560	25	1,450
140	221	1,265	360	80	1,355	580	23	1,460
160	205	1,275	380	71	1,365	600	22	1,470
180	189	1,280	400	61	1,375	620	20	1,480
200	173	1,290	420	52	1,385	640	18	1,490
220	159	1,295	440	45	1,395	—	—	—

Растворимость хлористого калия в едком кали при 20°.

KHO	KCl	Удельн. вес	KHO	KCl	Удельн. вес	KHO	KCl	Удельн. вес
20	285	1,185	300	104	1,295	580	24	1,440
40	265	1,192	320	96	1,305	600	22	1,450
60	245	1,200	340	89	1,315	620	20	1,460
80	226	1,205	360	81	1,325	640	17	1,470
100	211	1,210	380	74	1,335	660	15	1,480
120	199	1,215	400	68	1,345	680	15	1,490
140	185	1,220	420	61	1,355	700	14	1,500
160	171	1,225	440	55	1,365	720	13	1,510
180	159	1,235	460	50	1,375	740	13	1,520
200	148	1,245	480	44	1,385	760	12	1,530
220	137	1,255	500	40	1,397	780	12	1,540
240	128	1,265	520	35	1,410	800	11	1,550
260	120	1,275	540	31	1,420	820	10	1,565
280	112	1,285	560	27	1,430	840	9	1,575

Бертолетова соль.

Щелока из поглотительных аппаратов. а) Для контроля работы и определения количества подлежащего прибавлению KCl находят содержание *хлорноватой соли*. Отмеряют точной пипеткой 2 к. с., которые и помещают в колбочку с клапаном Бунзена (вып. 1 рис. 2); прибавляют несколько горячей воды и каплю спирта, кипятят (без клапана), пока не исчезнет всякий запах хлора и розовокрасный

цвет, оставляют охладиться, прибавляют 25 к. с. кислого железного раствора (стр. 90), закрывают колбу пробкой с клапаном и кипятят 10 минут. По охлаждении титруют полунормальным раствором хамелеона до появления окрашивания. Если на 25 к. с. железного раствора идет a к. с., а на второе титрование b к. с. хамелеона, то раствор содержит хлорноватой соли (перечисляют прямо на калиевую соль) $= 5,107 (a - b)$ гр. KClO_3 в литре и требует теоретически $3,107 (a - b)$ гр. чистого KCl на литр.

б) *Хлористая соль.* (CaCl_2 перечисл. на KCl). Обрабатывают 1 в. с. щелока, как выше, для удаления свободного хлора и уничтожения красного цвета, оставляют охладиться, прибавляют несколько K_2CrO_4 и титруют десятичным раствором AgNO_3 , как в вып. I на стр. 19; каждый куб. см. азотносеребряной соли показывает количество хлористой соли, эквивалентное 7,456 гр. KCl на литр.

Продажная бертолетова соль испытывается только на содержание хлористой соли (считая ее, как KCl). Так как содержание хлористой соли очень ничтожно, то берут 50 гр. соли, растворяют в совершенно не содержащей хлора воде и титруют все десятичным раствором AgNO_3 , как выше. Каждый куб. см. AgNO_3 покажет 0,007456 гр. $\text{KCl} = 0,015 \%$ KCl .

Определение содержания KClO_3 может быть произведено объемным способом, как выше указано; также иодометрически после обрабатывания избытком иодистого калия и серной кислоты (с прибавлением небольшого количества ванадиевой соли).

Количественно хлорноватая соль может быть переведена в хлористую следующими приемами.

К хлорноватой соли прибавляют во взвешенном фарфоровом тигле соляной кислоты (1 : 3), покрывают тигель часовым стеклом и нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлора. Теперь обмывают часовое стекло, выпаривают жидкость на водяной бане досуха, закрывают тигель, умеренно нагревают на свободном пламени до прекращения потрескивания и по охлаждении взвешивают. Можно также произвести разложение нагреванием с NH_4Cl в фарфоровом тигле стройным весом хлористого аммония, как указано ниже для хлорнокислой соли.

Растворимость бертолетовой соли в воде при различной температуре определил В. Pawlewski ¹⁾.

¹⁾ Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1899—1900.

Темпера- тура	Насыщен. раств. сод. KClO_3 %	100 ч. H_2O растворяют KClO_3 %	На 1 часть KClO_3 надо H_2O	Темпера- тура	Насыщен. раств. сод. KClO_3 %	100 ч. H_2O растворяют KClO_3 %	На 1 часть KClO_3 надо H_2O
0	3,06	3,14	31,8	55	16,85	20,27	4,9
5	3,67	3,82	26,2	60	18,97	23,42	4,2
10	4,27	4,45	22,5	65	20,32	25,50	3,9
15	5,11	5,35	18,5	70	22,55	29,16	3,4
20	6,76	7,22	13,6	75	24,82	32,09	3,0
25	7,56	8,17	12,2	80	26,97	36,93	2,6
30	8,46	9,26	10,8	85	29,25	41,35	2,4
35	10,29	11,47	8,7	90	31,36	46,11	2,1
40	11,75	13,31	7,5	95	33,76	51,39	1,9
45	13,16	14,97	6,6	100	35,83	55,54	1,8
50	15,18	17,95	5,6				

Растворимость хлорноватонатриевой соли в хлористом натрии при 20°.

NaCl	NaClO_3	Удельн. вес	NaCl	NaClO_3	Удельн. вес	NaCl	NaClO_3	Удельн. вес
10	661	1,424	110	507	1,394	210	315	1,335
20	645	1,421	120	491	1,391	220	287	1,324
30	630	1,418	130	476	1,387	230	257	1,303
40	615	1,415	140	459	1,383	240	228	1,301
50	599	1,412	150	442	1,379	250	197	1,289
60	582	1,409	160	423	1,374	260	170	1,276
70	566	1,406	170	403	1,369	270	135	1,263
80	551	1,404	180	382	1,362	280	105	1,249
90	537	1,401	190	360	1,355	290	78	1,235
100	522	1,398	200	338	1,345	300	55	1,217

Растворимость хлорноватокалиевой соли в хлористом калии при 20°.

KCl	KClO ₃	Удельн. вес	KCl	KClO ₃	Удельн. вес	KCl	KClO ₃	Удельн. вес
10	58	1,050	100	27	1,086	190	20	1,135
20	49	1,050	110	25,5	1,091	200	20	1,140
30	43	1,050	120	24,5	1,098	210	20	1,145
40	39,5	1,054	130	23,5	1,103	220	20	1,150
50	36,5	1,058	140	22,5	1,108	230	20	1,156
60	34	1,064	150	21,5	1,113	240	20	1,161
70	32	1,070	160	21,0	1,119	250	20	1,168
80	30	1,075	170	20,5	1,124	—	—	—
90	28	1,081	180	20,0	1,130	—	—	—

Хлорнокалиевая соль

Хлорнокислые соли не могут быть восстановлены в хлористую соль ни железными купоросом, ни цинком, ни повторным выпариванием с концентрированной соляной кислотой (чем можно пользоваться для восстановления RClO_3). При прокаливании улетучивается хлор и хлористая щелочь, так что этот способ применен быть не может; ошибка может доходить до 1%. По L. Blange'у производят восстановление нагреванием с NH_4Cl . Двухкратным нагреванием тесной смеси 0,5 гр. хлорнокалиевой соли с $1\frac{1}{2}$ —2 гр. NH_4Cl в покрытом часовым стеклом платиновом тигле удастся легко произвести количественно восстановление до KCl; надо только принимать меры, чтобы получающаяся хлористая соль не плавилась. Для полного удаления указанного количества NH_4Cl требуется $1\frac{1}{2}$ —2 ч. Необходимо считаться с тем, что платиновый тигель несколько страдает; однако, это не отражается на точности результатов.

Если имеется смесь солей RClO_3 и RClO_4 , то в одной части восстанавливают хлорноватую соль и определяют хлор в получившемся хлористом соединении осаждением азотносеребряной солью. Другую пробу обрабатывают три раза с NH_4Cl в платиновом тигле каждый раз с тройным количеством хлористого аммония (как выше указано). Остаток извлекают водой и снова определяют хлор; RClO_4 по разности. В присутствии трех солей KCl, KClO_3 и KClO_4 сначала определяют хлор хлористого соединения, затем поступают, как указано ¹⁾.

¹⁾ F. P. Treadwell. Quantitative Analyse (1923) —394.

СОДОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО.

Сырые материалы для содового процесса Леблана.

Сульфат (анализ на стр. 83) не должен содержать более $1\frac{1}{4}$ — 2^0 /_о свободной кислоты (SO_3); количество NaCl не должно превышать $\frac{1}{2}$ — 1^0 /_о.

Известняк или *мел* (анализ на стр. 97) должны быть, насколько лишь возможно, чисты. Обыкновенно применяются известняки с 96—98^о/_о CaCO_3 .

Уголь для содовой смеси должен оставлять возможно меньше золы. Наиболее пригодны сорта с содержанием золы не выше 10^о/_о; выход кокса 70—80^о/_о. Содержание серы в количестве $1\frac{1}{2}$ — 2^0 /_о не оказывает вредного влияния на качество сырой соды. Количество азота не должно превосходить $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ ^о/_о. Анализ угля в вып. I на стр. 25.

Сырая сода.

50 гр. хорошо истертой средней пробы обрабатывают 480 к. с дистиллированной воды при 45°C. Воду предварительно освобождают продолжительным кипячением от растворенных в ней углекислоты и кислорода и охлаждают в закрытой пробкой склянке. При смешении вышеуказанных количеств соды и воды объем жидкости увеличивается до 500 к. с. Жидкость сильно и часто взбалтывают в течение 2 часов. Испытание производят частью со взболтанной мутной жидкостью, частью с осветленной; первое испытание должно быть произведено непременно в начале.

Исследование мутной жидкости. Пред взятием каждой пробы склянку сильно взбалтывают и набирают жидкость пипеткой, прежде чем взвешенный осадок опустится на дно; пипетку обмывают снаружи, выпускают взятую пробу в стаканчик и промывают

внутренность пипетки, спуская пр мывную воду туда же. Для взятия проб пользуются 5 см. пипеткой с коротким и несколько расширенным концом для предупреждения закупоривания твердыми частичками.

Свободная известь (или ее эквивалент в NaHO). К 5 к. с. смеси прибавляют избыток раствора BaCl_2 , затем одну каплю раствора фенолфталеина и титруют $\frac{1}{5}$ норм. раствором соляной кислоты до исчезновения красного окрашивания. Каждый куб. см. кислоты $= 0,005607$ гр. CaO .

Вся известь. К 5 к. с. смеси прибавляют в колбе несколько куб. см. крепкой соляной кислоты и кипятят до полного выделения всех газов. После некоторого охлаждения в жидкости прибавляют метилоранжа и точно нейтрализуют содой (до исчезновения красного окрашивания). Теперь прибавляют 30 к. с. $\frac{1}{5}$ норм. раствора соды, осаждают при кипячении весь кальций в виде CaCO_3 (осаждающимися при этом окислами железа и алюминия, а также магнезией, можно пренебречь) и сливают все с осадком в 200 к. с. колбу. В последней жидкость доводят прибавлением воды до черты и после отстаивания 100 к. с. светлой жидкости титруют $\frac{1}{5}$ норм. раствором соляной кислоты; если расход кислоты n к. с., то все количество извести будет равно $(30 - 2n) 0,005607 \text{ CaO} = (30 - 2n) 0,01 \text{ CaCO}_3$ ¹⁾.

Исследование прозрачной жидкости. Испытание прозрачного раствора производится после описанных уже проб. Жидкости дают отстояться в хорошо закупоренной склянке и для последующих испытаний отбирают пипеткой сверху отстоявшуюся прозрачную жидкость.

Общая щелочность. 10 к. с. раствора титруют на холоду соляной кислотой в присутствии метилоранжа. Определится общая щелочность (Na_2CO_3 , NaHO , Na_2S). После отдельного определения едкой и сернистой щелочи можно узнать и содержание Na_2CO_3 ; каждому куб. см. норм. соляной кислоты соответствует 0,05300 гр. Na_2CO_3 . Неточностью, происходящую от присутствия незначительных количеств Al_2O_3 и SiO_2 , можно пренебречь.

Едкий натр. К 10 к. с. раствора ($= 1$ гр. сырой соды) прибавляют избыток хлористого бария (5 к. с. 10% раствора $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вполне

¹⁾ Эти пробы не дают, конечно, точных результатов и могут служить только для ориентировки; в действительности невозможно получить правильную среднюю пробу. Сказанное относится, впрочем, ко всем определениям при испытании сырой соды.

достаточно), разбавляют водой и по подкрашивании фенолфталеином, медленно и хорошо взбалтывая, титруют нормальной соляной кислотой до обесцвечения. Каждый куб. см. кислоты покажет 0,04001 гр. NaHO в 1 гр. сырой соды; при этом вместе определяется и Na_2S (как NaHO) ¹⁾.

Сернистый натрий. Разбавляют 10 к. с. раствора прокипяченной (для удаления кислорода) водой примерно до 200 к. с., подкисляют уксусной кислотой и быстро титруют иодным раствором (крахмал индикатором). Каждый куб. см. десятичного иодного раствора соответствует 0,003903 гр. Na_2S ; если пользоваться раствором 3,252 гр. I в литре, то каждый куб. см. покажет 0,001 гр. Na_2S . При употреблении десятичного раствора можно число израсходованных куб. см. по разделении на 10 прямо вычитать из расхода кислоты, пошедшей на определение общей щелочности.

Сернонатриевая соль. Подкисляют 10 к. с. небольшим избытком соляной кислоты, доводят до кипения, осаждают хлористым барием, фильтруют, промывают и прокаливают осадок BaSO_4 ; при небольшом количестве последнего можно его по промывании горячей водой прямо на влажном фильтре поместить в платиновый тигель и прокалить. Каждая весовая часть BaSO_4 соответствует 0,6086 гр. Na_2SO_4 .

Хлористый натрий. Нейтрализуют возможно точно 10 к. с. раствора азотной кислотой; удобнее всего прилить столько куб. см. нормального раствора HNO_3 , сколько израсходовано соляной при определении общей щелочности. По усреднении жидкость нагревают до удаления всего H_2S и отфильтровывают от могущей выделяться серы. Затем титруют раствором AgNO_3 ; 1 к. с. десятичного раствора = 0,005846 гр. NaCl ; 1 к. с. раствора с содержанием 2,906 гр. AgNO_3 в 1 литре = 0,001 гр. NaCl .

Средняя проба всех отдельных плавок получается смешением определенного количества раствора каждой пробы. Эта средняя проба карбонизируется пропусканием CO_2 и фильтруется; прозрачный раствор выпаривается и в сухом остатке снова определяется Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и NaCl .

¹⁾ По R. V. Warder'у к холодному раствору прибавляют фенолфталеина и при слабом перемешивании приливают $\frac{1}{10}$ норм. кислоту до обесцвечения. Затем по прибавлении метилоранжа титруют до наступления коричневокрасного окрашивания. Если на первое титрование (фенолфталеином) израсходовано a к. с. кислоты, на второе b , то количество $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,0053 \times 2 b$ гр. и $\text{NaOH} = 0,004001 (a - b)$ гр.

Содовый отвал.

Отбирают возможно правильно среднюю пробу, которую для предохранения от воздуха держат в закрытой банке; не откладывая надолго, отвешивают для анализа быстро 50 гр. во *влажном* состоянии. При высушивании на воздухе состав массы значительно изменяется вследствие окисления. Без большой ошибки можно принять, что влажные содовые остатки содержат 40% воды; в этом конечно можно удостовериться отдельным определением. Вышеуказанные 50 гр. обрабатывают 490 к. с. воды при 40°C, что доставляет 500 к. с. жидкости.

Полезная щелочь. В 100 к. с. жидкости пропускают струю хорошо промытой углекислоты, нагревают до кипения, доводят объем снова до 100 к. с., сливают через сухой фильтр и 50 к. с. фильтрата титруют десятичным раствором соляной кислоты; каждый куб. см. соответствует 0,0031 гр. Na_2O или в нашем случае 0,0623% Na_2O во влажном отвале.

Общее количество натрия (в том числе и в нерастворимых натриевых солях). Нагревают 17,71 гр. содового отвала в фарфоровой или железной чашке с серной кислотой 50°В до полного разложения и превращения в густое тесто, выпаривают, нагревают до полного удаления всей свободной кислоты, прибавляют горячей воды, выскребая содержимое чашки деревянным шпателем и помещают в цилиндр емкостью 250 к. с. Для нейтрализации возможного остатка кислоты и для осаждения магnezии прибавляют несколько чистого известкового молока (получаемого из обыкновенного гидрата извести сливанием первой содержащей щелочь воды), дополняют водой до метки и оставляют отстояться. Ко взятым пипеткой 50 к. с. прозрачного раствора прибавляют 10 к. с. насыщенной баритовой воды и сливают смесь через сухой фильтр; в 50 к. с. фильтрата осаждают весь барий пропусканием CO_2 и кипячением, фильтруют и титруют фильтрат нормальной соляной кислотой, каждый куб. см. которой показывает при вышеприведенном количестве (принимая в расчет и его объем) 1% Na_2O в содовом отвале.

Общее содержание серы и окисляемая сера. Кипятят 2 гр. отвала с соляной кислотой, фильтруют, промывают разбавленной соляной кислотой, нейтрализуют, но не до конца, фильтрат содой,

осаждают хлористым барием, фильтруют, промывают и прокаливают BaSO_4 ; отсюда вычисляют находящееся в виде SO_2 количество серы $= a$.

Другую пробу 2 гр. отвала окисляют избытком раствора белильной извести и соляной кислоты: жидкость должна сильно пахнуть избыточным хлором. Затем фильтруют и определяют в фильтрате SO_2 хлористым барием; получается общее содержание серы $= b$. Разность $b - a$ дает количество окисляемой серы, т.е. теоретический максимум серы, которую можно регенерировать из отвала.

Сырой содовый щелок.

При исследовании содовых щелоков пользуются еще теплой жидкостью прямо из выщелачивательного аппарата или сохраняют ее при температуре около 40°C для предупреждения кристаллизации. Для ускорения работы для анализа отбирают небольшие пробы (2—5 к. с.) точными пипетками. Определяют сначала общую щелочность (при метилоранже теплую жидкость разбавляют холодной водой), затем содержание едкого натра и сернистого натрия и по разности вычисляют Na_2CO_3 . Определение Na_2S производится десятичным иодным раствором; причиняемая влиянием других сернистых соединений ошибка ничтожна и для практики не имеет значения. Все эти определения, а равно определения сернонатриевой соли, всей серы и хлористого натрия совершаются по тем же способам, какие приведены выше для анализа сырой соды (и содового отвала).

Железистосинеродистонатриевая соль. Отбирают 20 к. с. (или при незначительном содержании и больше) щелока, доводят соляной кислотой до кислой реакции и затем приливают из бюретки при хорошем взбалтывании *крепкого* раствора белильной извести. От времени до времени каплю жидкости смешивают на белой тарелке с каплей разбавленного, свободного от FeCl_2 , раствора хлорного железа. Если при этом не образуется берлинской лазури, но смесь двух капель остается коричневой, то все окислено и также все железистосинеродистое соединение переведено в железносинеродистое. Лишняя капля раствора белильной извести не вредит; если же ее прилить значительный избыток, или если находят, что при пробах потеряно заметное количество жидкости, то берут новое количество раствора, к которому сразу прибавляют почти точно соответствующее количество белильной извести и

при помощи немногих проб с хлорным железом доводят окисление до конца. К окисленной жидкости прибавляют из бюретки десятичного раствора медной соли (3,1785 гр. Cu или 12,486 гр. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в литре), при чем осаждается желтое соединение $\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$. От времени до времени каплю мутной жидкости смешивают на фарфоровой пластинке с каплей разбавленного раствора железного купороса. Пока еще от действия FeSO_4 на остающийся $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ получается голубое окрашивание, прибавляют медного раствора. Прибавление прекращают, когда окрашивание на фарфоре не кажется голубым или серым, но становится заметно красноватым: теперь не осталось более $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, и железный купорос восстанавливает желтую железосинеродистую медь в красную железистосинеродистую. Первое заметное красное окрашивание (хотя и скоро исчезающее) должно считаться окончанием реакции. Один куб. см. указанного медного раствора должен бы отвечать 0,01013 гр. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, однако, по позднейшим исследованиям меди идет меньше, и каждому куб. см. соответствует 0,0123 гр. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Лучше еще титр медного раствора установить по чистому $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Кремнезем, глинозем и окись железа. Доводят 100 к. с. щелока прибавлением соляной кислоты до кислой реакции, кипятят, прибавляют значительное количество хлористого аммония и избыток аммиака и кипятят до полного исчезновения запаха последнего. Осадок легко отстаивается и может быть хорошо отфильтрован и промыт. При промывании горячей водой он становится интенсивно голубым (вследствие образования берлинской лазури?): после прокаливании остаются SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Кроме указанных проб более значительное количество щелока карбонизируют пропусканием CO_2 , профильтровывают, выпаривают досуха и исследуют сухой остаток на щелочность, Na_2SO_4 и NaCl .

Карбонизированные щелока.

Анализ этих щелоков производится совершенно подобно испытанию обыкновенных (см. предшеств. стр.); но кроме того, в них определяется образованный уже NaHCO_3 .

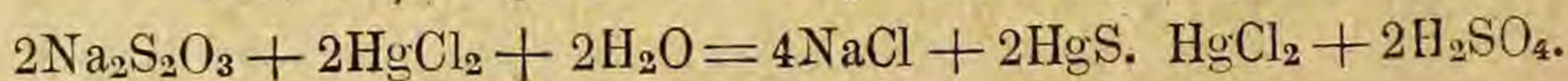
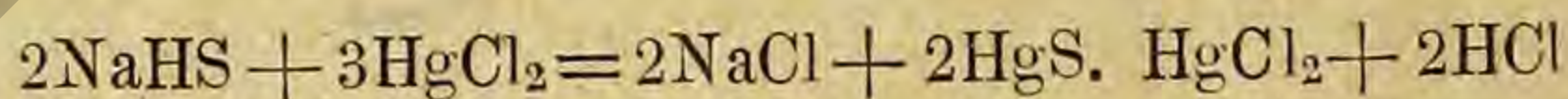
С достаточной для практики точностью это производится следующим образом (R. B. Warder). 10 к. с. щелока (без разбавления) титруют по прибавлении фенолфталеина на холоду нор-

мальной соляной кислотой до обесцвечивания. Температура должна быть близка к 0° . Пусть будет израсходовано a к. с. норм. кислоты. Затем прибавляют к раствору каплю метилоранжа и титруют дальше нормальной кислотой до перемены цвета; пусть для этого пошло b к. с. Тогда $b - 2a$ указывает двууглекислую соль, $2a$ — находящуюся в виде Na_2CO_3 щелочь. См. также далее — анализ бикарбоната.

Маточные содовые щелока.

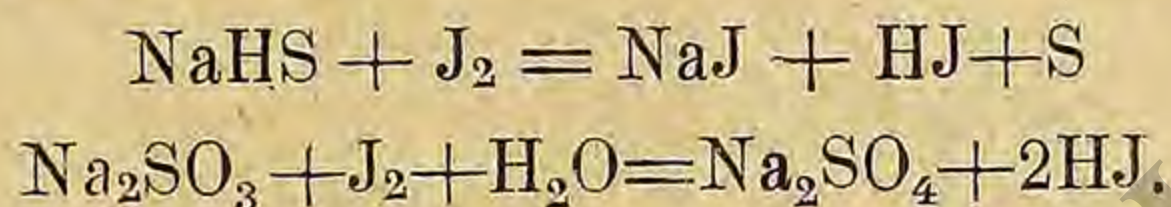
Исследование, как при сыром (некарбонизированном) щелоке, стр. 111. Однако, здесь встречается еще задача определить в отдельности натрий в виде сернистого, сернистого, сернистокислого и серноватистокислого соединений.

1) Отмеренное количество соответственно разбавленной пробы приливают к значительному избытку насыщенного на холоду раствора хлорной ртути; взбалтывают, пока черный осадок не сделается чисто белым, оставляют на 5 минут в покое, прибавляют затем непосредственно пред титрованием, для предотвращения выделения окиси ртути, хлористого аммония и титруют освободившуюся кислоту в мутном растворе десятичным раствором едкого натра с применением метилоранжа. Для установления конца реакции пользуются контрольным раствором, приготовленным разложением 10 к. с. десятичного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хлорной ртутью, прибавлением хлористого аммония и 20 к. с. десятичного раствора едкого натра. Определением освобождающегося количества кислоты устанавливают содержание в растворе *сульфидрата и серноватистонатриевой соли* ($=A$) соответственно реакциям:



2) В новой пробе осаждают серу сернистого соединения и сульфидрата углещинковой или углекадмиевой солью; в отмеренной части фильтрата нейтрализуют десятичным раствором соляной кислоты образовавшуюся по реакции $\text{ZnCO}_3 + \text{NaHS} = \text{ZnS} + \text{NaHCO}_3$ двуугленатриевую соль; затем прибавляют избыток раствора HgCl_2 и, как выше, титруют по прибавлении NH_4Cl свободную кислоту десятичным раствором едкого натра ($=B$). Разность между 1) и 2) определениями $(A - B) = x$ соответствует содержанию *сульфидрата*. В дает содержание *серноватистокислой соли*.

3) Для установления общего расхода иода (на окисление) приливают отмеренный объем соотв. разбавленной пробы к подкисленному раствору десятичного раствора иода. Применяемое количество кислоты должно быть несколько больше, чем обнаруживаемое по 4) количество соды. Пусть оно составляет x к. с. десятичного раствора HCl . Избыток иода титруют обратно десятичным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. По расходу иода ($=C$) устанавливают содержание *сульфида, сернистого натрия*, NaHS и Na_2SO_3 . В том же растворе титруют десятичн. раствором едкой щелочи (с метилоранжем) образовавшуюся иодистоводородную кислоту соответственно реакциям:



Из этого количества надо отнять прибавленную сначала к раствору кислоту x к. с. Этим путем определяется сумма NaHS и Na_2SO_3 ($=D$). Разность $(D - x) = y$ даст содержание Na_2SO_3 . Количество иода, приходящееся на сернистое соединение, определяется из

$$\left[C - \left(2x + \frac{B}{2} + y \right) \right] = z.$$

4) При наличности соды определяется в новой пробе щелочность один раз титрованием десятичным раствором кислоты (с фенолфталеином), затем за вычетом Na_2CO_3 десятичным раствором кислоты и прибавлением нейтрального раствора BaCl_2 . E , удвоенная разность титрований без и с применением BaCl_2 , покажет содержание Na_2CO_3 .

5) В новой пробе щелока определяют уже образованную сернонатриевую соль. Для предотвращения окисления низших степеней сернистых соединений во время работы вытесняют воздух в колбе для осаждения углекислотой; нагревают, подкисляют соляной кислотой и осаждают хлористым барием. Пусть для 1 гр. примененного щелока определено F гр. BaSO_4 .

Если данные анализа A, B, C, D, E и F будут все отнесены к 1 гр. примененного вещества, то содержание отдельных компонентов в процентах выразится таким образом: $\text{NaHS} = 0,5607x$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0,6303y$; $\text{Na}_2\text{S} = 0,3903z$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,7909B$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,5301E$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 60,86F$. При этом: $x = A + E - B$; $y = D + E - x$; z приведено выше.

В присутствии значительного количества Na_2CO_3 определение по 1) производят после предварительного прибавления к разбавленному раствору эквивалентного содержанию соды количества кислоты

(вычисляют по 4); *тотчас* после этого приливают избыток раствора HgCl_2 и дальше; как в 1), x тогда равно $A - B$.

Технический сернистый натрий.

Исследование технического *сернистого натрия* (сырой плава, 60% сернистый натрий, кристаллич. сернистый натрий) и *сульфидрата* производится, как анализ маточных содовых щелоков. Сырого плава отвешивают 10 грамм.; растворяют в прокипяченной воде, разбавляют до литра и фильтруют. Для титрования иодом берут 20 к. с. фильтрата, для других определений в зависимости от содержания компонентов соотв. количество фильтрата.

Сульфидрат исследуют обыкновенно на содержание сульфидрата, сернистого соединения, серноватистокислой соли и углекислой соли.

Для этого определения следовательно достаточно ограничиться №№ 3 и 4 вышеописанного комбинированного поднортутного способа. Серноватистокислую соль можно определить по отделении сернистых соединений в фильтрате иодным раствором.

Серноватистонатриевая соль (гипосульфит).

Технический продукт (антихлор) в кристаллическом состоянии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит 96—98% соли. Примесями могут быть Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , Na_2S и известь.

Для анализа растворяют 10 гр. в литре и титруют пробы по 100 к. с. соотв. стр. 112, определяя содержание Na_2SO_4 , Na_2S , Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В большинстве случаев достаточно указания содержания $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вычисленного только по иодному титру; 1 к. с. десятичного иодного раствора отвечает 0,02482 гр. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Содовый сплав целлюлезных заводов.

При сульфатном способе приготовления целлюлезы из дерева или соломы щелочные растворы от варки по прибавлении сульфата выпаривают досуха и затем прокаливают. Получаемый продукт рядом с небольшим количеством неимеющих для производства значения примесей (железо, известь, магнезия, глинозем) содержит гл. образом Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SiO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 и Na_2SO_4 .

Растворяют 50 гр. в 500 к. с. несодержащей воздуха и углекислоты, нагретой до 45° , воды и разбавляют до литра. Определяют:

1) нерастворимое, как при сырой соде;
2) Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 и Na_2CO_3 , как в маточных содовых щелоках;

3) для определения силиката выпаривают 20 к. с. с соляной кислотой и отфильтровывают выделенную SiO_2 при принятии всех мер для устранения доступа воздуха (чтобы воспрепятствовать окислению Na_2S и Na_2SO_3); по высушивании и прокаливании взвешивают SiO_2 ; 1 гр. SiO_2 отвечает 2,028 гр. Na_2SiO_3 ;

4) в фильтрате от 3) определяют Na_2SO_4 осаждением серной кислоты хлористым барием. 1 гр. BaSO_4 отвечает 0,6086 гр. Na_2SO_4 .

Аммиачносодовый процесс.

Сырые материалы. Каменная соль исследуется, как на стр. 82.

Соляной рассол. Удельный вес определяют ареометром. Хлор (выраженный в виде NaCl) разбавлением 10 к. с. до 1 литра и титрованием 10 к. с. азотносеребряной солью. Для определения серной кислоты разбавляют 50 к. с. до 150—200 к. с., подкисляют соляной кислотой и осаждают хлористым барием, стр. 7. Для определения окиси железа и глинозема подкисляют 500 к. с. азотной кислотой, нагревают до 80°C , осаждают избытком аммиака, обрабатывают $\frac{1}{2}$ часа при 80°C , фильтруют и хорошо промывают. Для надежности можно осадок растворить в соляной кислоте и осадить еще раз. В фильтрате можно определить обычным путем (стр. 82) кальций и магний.

Для определения двууглекислых солей железа, кальция и магния 500 к. с. подвергают продолжительному кипячению (двууглекислые соли разрушаются), дополняя испаряющуюся воду; возникший осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в соляной кислоте и определяют в растворе окись железа осаждением аммиаком; кальций и магний—известным путем.

Концентрированная газовая вода и серноаммониевая соль см. далее. Известняк, жженая известь испытываются, как на стр. 97. Уголь, а также кокс, см. в вып. I стр. 25.

Контроль производства. Аммиачносоляной раствор. Для определения NaCl подкисляют пробу HNO_3 и осаждают азотносеребряной солью или титруют нейтральную или слабощелочную жид-

кость. Для определения аммиака разбавляют 10 к. с. примерно до 100 к. с. водой и кипятят в перегонной колбе (рис. 2 в вып. V) до выделения всего свободного аммиака и углеаммониевой соли; их поглощают раствором нормальной серной кислоты, которую затем титруют щелочью. По выделении свободного аммиака в колбу прибавляют едкого натра, отгоняют связанный аммиак и также поглощают его норм. серной кислотой. (См. также аммиак и его соли).

Работа карбонизаторов. Свободный и связанный аммиак определяют, как выше.

Маточный щелок. Свободный и связанный аммиак определяют, как выше. Для определения неразложившейся соли выпаривают 10 к. с. в платиновой чашечке, прокалывают до удаления всего NH_4Cl и взвешивают.

Сырая двуугленатриевая соль (бикарбонат). Алкалиметрический титр, как на стр. 111. Углекислоту, как на стр. 17. Влажность определяют прокаливанием и вычитанием из потери в весе найденной выше углекислоты.

Регенерация аммиака. Свободный и связанный аммиак в маточном щелоке определяют, как выше. Известковое молоко, см. стр. 98. Для определения избытка извести в дистилляционных котлах кипятят 100 к. с. до тех пор, пока не улетучится весь NH_3 ; прибавляют несколько серноаммониевой соли и кипятят еще раз. Выделяющийся теперь аммиак, соответствующий избытку извести, поглощают нормальной серной кислотой и титруют.

Газы известковообжигательных печей. Определяют углекислоту, как в вып. I, стр. 29.

Готовые продукты. *Кальцинированная сода*, как ниже (см. продажная сода).

Двуугленатриевая соль (продажный бикарбонат), как сырой продукт или сравн. ниже стр. 123.

Анализ продажной соды.

Кальцированная леблановская сода, кроме небольших количеств нерастворимых веществ, других натриевых солей (хлористый и сернокислый натрий), содержит иногда несколько едкого натра и сернистого натрия. Аммиачная сода содержит обыкновенно немного двуугленатриевой соли. Хорошая сода не должна содержать нерастворимых в воде веществ более 0,4% и нерастворимых

в соляной более 0,1%; содержание окиси железа не должно превосходить 0,02%. Аммиачная сода по чистоте далеко превосходит эти нормы. Сернокислая соль в аммиачной соде (если только она не прибавлена намеренно) не превосходит 0,1%. Содержание NaCl в аммиачной соде в зависимости от того, имеется ли 98% или 96/98% продукт, составляет $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ %.

При исследовании соды алкалометрический титр определяется всегда по прокаливанию и дается для прокаленного (сухого) материала. Для анализа отвешивают 2,6500 гр., растворяют в воде и не фильтруя титруют; каждый куб. см. нормальной кислоты показывает 2% Na₂CO₃. Титруют на холоду с метилоранжем соляной кислотой.

Для полного анализа продажной соды 50 гр. растворяют в теплой воде и производят следующие определения:

Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают; фильтрат и промывные воды доводят до литра.

Угленатриевая соль. 20 к. с. соды (1 гр.) титруют нормальной соляной кислотой, из результата вычитают приходящееся на едкий натр; содержание сернистого натрия всегда ничтожное.

Едкий натр определяют как на стр. 111.

Сернистый натрий. 100 к. с. (=5гр.) титруют аммиачным раствором серебра (реактив Lestell'я)¹⁾, содержащим в литре 13,810 гр. серебра и показывающим каждым куб. см. 0,005 гр. NaS. Нагревают раствор соды до кипения, прибавляют аммиака и приливают по каплям из разделенной на десятые доли куб. см. бюретки серебряный раствор, пока не прекратится образование нового черного осадка Ag₂S. Чтобы иметь возможность наблюдать это точнее, под конец операции фильтруют и фильтрат титруют далее; это, смотря по надобности, часто повторяют. Каждый куб. см. показывает в соде 0,1% Na₂S.

Сернистонатриевая соль. Подкисляют 100 к. с. раствора (5 гр. соды) уксусной кислотой; прибавляют крахмального клейстера и титруют иодным раствором до появления голубого окрашивания. Десятичный раствор иода каждым куб. см. показывает 0,006303 гр. Na₂SO₃ или в данном случае 0,126%. Иодный раствор

¹⁾ Растворяют 13,810 гр. чистого серебра в чистой HNO₃, прибавляют 250 к. с. аммиака и разбавляют все водой до 1 литра.

с содержанием 3,252 гр. иода в литре (ср. стр. 16 в вып. I) будет показывать куб. см. 0,001615 гр. Na_2SO_3 или в данном случае 0,0323%. Из полученного во всяком случае надо отнять соотв. сернистому натрию, причем 1 к. с. серебряного раствора = 1,3 в. с. десятичного или 5 в. с. второго, более слабого иодного раствора.

Сернонатриевая соль. 20 к. с (1 гр. соды) подкисляют соляной кислотой и осаждают хлористым барием (стр. 11).

Хлористый натрий. Нейтрализуют 20 к. с. азотной кислотой и титруют десятичным серебряным раствором.

Железо. Нейтрализуют 100 к. с. раствора чистой серной кислотой, восстанавливают цинком и титруют $\frac{1}{20}$ норм. раствором хамелеона; 1 к. с. = 0,002793 гр. Fe или в данном случае 0,0559%.

Щелочность соды выражают в Англии (и России иногда) в градусах Гей-Люссака (% содержание Na_2O), в Германии в % Na_2CO_3 , во Франции в градусах Descroizilles (количество моногидрата серной кислоты H_2SO_4 , нейтрализуемое 100 частями данной соды). В нижеследующей (стр. 123) таблице приведено сравнение различных градусов.

Продажная двуугленатриевая соль.

Химически чистая соль NaHCO_3 содержит 36,90% Na_2O , 52,38% CO_2 и 10,72% H_2O . Продажный продукт очень редко совершенно свободен от средней угленатриевой соли, так как при хранении на воздухе он теряет уже при обыкновенной, гораздо же скорее при несколько возвышенной, температуре часть CO_2 ; содержание Na_2CO_3 должно быть, однако, невелико. Раствор в воде должен быть совершенно прозрачен. Соль содержит обыкновенно лишь следы NaCl и Na_2SO_4 ; продукт аммиачносодовых заводов, иногда немного аммиака в виде хлористой или углекислой соли. Так как соль эта идет больше всего для медицинских целей и для хлебопечения и пр., то в ней должно быть полное отсутствие каких либо обнаруживаемых H_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ металлических соединений. Возможное иногда присутствие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ открывают прибавлением разбавленной H_2SO_4 и цинка, причем выделяется H_2S (действие на свинцовую бумажку).

Na ₂ O %	Na ₂ CO ₃ %	Descroizilles	NaHO %	Na ₂ O %	Na ₂ CO ₃ %	Descroizilles	NaHO %	Na ₂ O %	Na ₂ CO ₃ %	Descroizilles	NaHO %
0,5	0,85	0,79	0,65	26,5	45,31	41,88	34,19	52,5	89,76	82,98	67,74
1	1,71	1,58	1,29	27	46,17	42,67	34,83	53	90,61	83,77	68,38
1,5	2,56	2,37	1,94	27,5	47,02	43,46	35,48	53,5	91,47	84,56	69,03
2	3,42	3,16	2,58	28	47,88	44,25	36,12	54	92,32	85,35	69,67
2,5	4,27	3,95	3,23	28,5	48,73	45,04	36,77	54,5	93,18	86,14	70,32
3	5,13	4,74	3,87	29	49,59	45,83	37,41	55	94,03	86,93	70,96
3,5	5,98	5,53	4,52	29,5	50,44	46,62	38,06	55,5	94,89	87,72	71,61
4	6,84	6,32	5,16	30	51,29	47,42	38,70	56	95,74	88,52	72,25
4,5	7,69	7,11	5,81	30,5	52,14	48,21	39,35	56,5	96,60	89,31	72,90
5	8,55	7,90	6,45	31	53,00	49,00	40,00	57	97,45	90,10	73,54
5,5	9,40	8,69	7,10	31,5	53,85	49,79	40,65	57,5	98,31	90,89	74,19
6	10,26	9,48	7,74	32	54,71	50,88	41,29	58	99,16	91,68	74,83
6,5	11,11	10,27	8,39	32,5	55,56	51,37	41,94	58,5	100,02	92,47	75,48
7	11,97	11,06	9,03	33	56,42	52,16	42,58	59	100,87	93,26	76,12
7,5	12,82	11,85	9,68	33,5	57,27	52,95	43,23	59,5	101,73	94,05	76,77
8	13,68	12,64	10,32	34	58,13	53,74	43,87	60	102,58	94,84	77,40
8,5	14,53	13,43	10,97	34,5	58,98	54,53	44,52	60,5	103,44	95,63	78,05
9	15,39	14,22	11,61	35	59,84	55,32	45,16	61	104,30	96,42	78,70
9,5	16,24	15,01	12,26	35,5	60,69	56,11	45,81	61,5	105,15	97,21	79,35
10	17,10	15,81	12,99	36	61,55	56,90	46,45	62	106,01	98,00	80,00
10,5	17,95	16,60	13,55	36,5	62,40	57,69	47,10	62,5	106,86	98,79	80,65
11	18,81	17,39	14,19	37	63,26	58,48	47,74	63	107,72	99,58	81,29
11,5	19,66	18,18	14,84	37,5	64,11	59,27	48,39	63,5	108,57	100,37	81,94
12	20,52	18,97	15,48	38	64,97	60,06	49,03	64	109,43	101,16	82,58
12,5	21,37	19,76	16,13	38,5	65,82	60,85	49,68	64,5	110,28	101,95	83,23
13	22,23	20,55	16,77	39	66,68	61,64	50,32	65	111,14	102,74	83,87
13,5	23,08	21,34	17,32	39,5	67,53	62,43	50,97	65,5	111,99	103,53	84,52
14	23,94	22,13	18,06	40	68,39	63,22	51,60	66	112,85	104,32	85,16
14,5	24,79	22,92	18,71	40,5	69,24	64,01	52,25	66,5	113,70	105,11	85,81
15	25,65	23,71	19,35	41	70,10	64,81	52,90	67	114,56	105,90	86,45
15,5	26,50	24,50	20,00	41,5	70,95	65,60	53,55	67,5	115,41	106,69	87,10
16	27,36	25,29	20,64	42	71,81	66,39	54,19	68	116,27	107,48	87,74
16,5	28,21	26,08	21,29	42,5	72,66	67,18	54,84	68,5	117,12	108,27	88,39
17	29,07	26,87	21,93	43	73,52	67,97	55,48	69	117,98	109,06	89,03
17,5	29,92	27,66	22,58	43,5	74,37	68,76	56,13	69,5	118,83	109,85	89,67
18	30,78	28,45	23,22	44	75,23	69,55	56,77	70	119,69	110,64	90,30
18,5	31,63	29,24	23,87	44,5	76,08	70,34	57,32	70,5	120,53	111,43	90,95
19	32,49	30,03	24,51	45	76,94	71,13	58,06	71	121,39	112,23	91,60
19,5	33,34	30,82	25,16	45,5	77,80	71,92	58,71	71,5	122,24	113,02	92,25
20	34,20	31,61	25,80	46	78,66	72,71	59,35	72	123,10	113,81	92,90
20,5	35,05	32,40	26,45	46,5	79,51	73,50	60,00	72,5	123,95	114,60	93,55
21	35,91	33,19	27,09	47	80,37	74,29	60,64	73	124,81	115,39	94,19
21,5	36,76	33,98	27,74	47,5	81,22	75,08	61,29	73,5	125,66	116,18	94,84
22	37,62	34,77	28,38	48	82,07	75,87	61,93	74	126,52	116,97	95,48
22,5	38,47	35,56	29,03	48,5	82,93	76,66	62,58	74,5	127,37	117,76	96,13
23	39,33	36,35	29,67	49	83,78	77,45	63,22	75	128,23	118,55	96,77
23,5	40,18	37,14	30,32	49,5	84,64	78,24	63,87	75,5	129,08	119,34	97,32
24	41,04	37,93	30,96	50	85,48	79,03	64,50	76	129,94	120,13	98,06
24,5	41,89	38,72	31,61	50,5	86,34	79,82	65,15	76,5	130,79	120,92	98,71
25	42,75	39,51	32,25	51	87,19	80,61	65,80	77	131,65	121,71	99,35
25,5	43,60	40,30	32,90	51,5	88,05	81,40	66,45	77,5	132,50	122,50	100,0
26	44,46	41,09	33,54	52	88,90	82,19	67,09				

Все приемы качественного открытия в двуугленатриевой соли Na_2CO_3 ненадежны, а потому проще всего производить количественное определение CO_2 ; вообще одного этого определения уже достаточно для оценки продукта, но кроме того часто определяют алкалометрический титр. Углекислоту удобно определять газоволюметрически по Lunge-Marchlewsk'ому, (стр. 17) ¹⁾.

Для определения содержания Na_2CO_3 можно воспользоваться способом R. B. Warder'a (стр. 115); так как здесь приходится предварительно растворять соль, то для предотвращения потери CO_2 при растворении необходимы некоторые предосторожности. Навеску 15 гр. растворяют в 100 к. с. свободной от CO_2 воды температурою 15 — 20° С. Растворение производят без взбалтывания и ускоряют только раздавливанием соли стеклянной палочкой.

Другой прием анализа (Cl. Winkler) состоит в том, что в одной пробе определяют общую щелочность титрованием соляной кислотой с метилоранжем. В другой пробе находят содержание NaHCO_3 . К раствору прибавляют избыток раствора NaOH (установить отдельной пробой). Находящиеся теперь в растворе Na_2CO_3 и NaOH (в избытке) определяют как на стр. 111.

Удельный вес растворов соды.

Уд. вес	Боме	Весовой процент		Килогр. в 1 куб. метре	
		Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
При температуре 15° С.					
1,007	1	0,63	1,700	6,3	16,9
1,014	2	1,29	3,480	13,1	35,3
1,022	3	2,00	5,396	20,4	55,1
1,029	4	2,83	7,639	29,0	78,6
1,036	5	3,42	9,227	35,4	95,6
1,045	6	4,16	11,224	43,5	117,3
1,052	7	4,93	13,301	51,9	139,9
1,060	8	5,65	15,224	59,9	161,6
1,067	9	6,36	17,159	67,9	183,1
1,075	10	7,08	19,102	76,1	205,3
1,083	11	7,85	21,179	85,0	229,4
1,091	12	8,57	23,122	93,5	252,3
1,100	13	9,31	25,118	102,4	276,3
1,108	14	10,08	27,196	111,7	301,3
1,116	15	10,85	29,273	121,1	326,7
1,125	16	11,67	31,486	131,3	354,2
1,134	17	12,46	33,617	141,3	381,2
1,142	18	13,25	35,749	151,3	408,3
1,152	19	14,09	38,015	162,3	437,9

¹⁾ Для определения CO_2 в *твердом* бикарбонате Lunge описывает прием, основанный на разложении NaHCO_3 при нагревании и измерении выделяющейся CO_2 в газоволюметре. Zeitschr. für angew. Chemie 1897 — 522; также Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. VII Aufl. (1921), I — 967.

Уд. вес	Бо́ме	Весовой процент		Килогр. в 1 куб. метре	
		Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
При температуре 30° С.					
1,142	18	13,77	37,15	157,3	424,3
1,152	19	14,58	39,34	168,0	453,2
1,162	20	15,42	41,60	179,2	483,4
1,171	21	16,25	43,84	190,3	513,4
1,180	22	17,09	46,11	201,7	544,1
1,190	23	18,00	48,56	214,2	577,9
1,200	24	18,83	50,80	226,0	609,6
1,210	25	19,67	53,07	238,0	642,1
1,220	26	20,55	55,44	250,7	676,4
1,231	27	21,45	57,87	264,0	712,4
1,241	28	22,34	60,27	277,2	748,0
1,252	29	23,18	62,54	290,2	783,0
1,263	30	24,10	65,02	304,4	821,0
1,274	31	25,10	67,72	319,8	862,8
1,285	32	26,00	70,15	334,1	901,4
1,297	33	27,00	72,85	350,2	944,9
1,308	34	27,90	75,27	364,6	984,5

Влияние температуры на удельный вес растворов соды.

а—уд. вес при 15°/4°; в графе температуры—соответствующие поправки Δ а.

Пользоваться этой таблицей, как указано на стр. 129.

а	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1,290				—0,005	—0,010	—0,016	—0,022	—0,029	—0,036	—0,044	—0,051
1,280				6	11	17	23	30	37	45	52
1,270				8	13	19	25	32	39	46	54
1,260				9	14	20	26	33	39	47	54
1,250				8	13	20	26	32	39	46	54
1,240			—0,002	7	11	17	23	30	36	44	52
1,230			2	7	11	17	23	30	36	44	51
1,220			2	7	11	17	23	30	36	43	50
1,210			2	7	11	16	23	29	35	43	50
1,200			2	7	11	16	23	29	35	42	50
1,190	+0,008	+0,003	2	6	10	16	22	28	34	42	49
1,180	7	2	2	6	10	16	22	28	34	42	49
1,170	7	2	1	6	10	15	21	27	34	41	48
1,160	6	2	1	6	10	15	21	27	34	41	48
1,150	6	2	1	6	10	15	21	27	33	40	47
1,140	6	2	1	6	10	15	21	27	33	40	47
1,130	6	2	1	5	9	14	20	25	32	39	46
1,120	6	2	1	5	9	14	19	25	31	38	45
1,110	6	2	1	5	8	13	19	25	31	38	45
1,100	6	2	1	4	8	13	18	24	30	37	44
1,090	6	2	1	4	8	13	18	24	30	37	44
1,080	6	2	1	4	8	13	18	24	30	37	43
1,070	5	1	1	4	8	13	18	24	30	36	43
1,060	4	1	1	4	8	13	18	24	30	36	43
1,050	4	1	1	4	8	12	17	22	28	35	42
1,040	3	1	1	4	7	12	17	22	28	35	42
1,030	3	1	1	4	7	11	16	21	27	33	40
1,020	3	1	1	4	7	11	16	21	27	33	40
1,010	3	1	1	4	7	11	15	21	27	33	40

Каустическая сода (едкий натр.)

Контроль производства. Каустические щелока. 1) Исследование на содержание угленатриевой соли и общая щелочность, как на стр. 111. Для точного определения углекислоты, что, однако, редко необходимо, поступают, как на стр. 124. 2) Удельный вес (табл. на стр. 128 и 129 дает лишь приблизительное представление) (влияние примесей).

Известковые остатки от каустицирования. 1) Для определения NaHO и Na_2CO_3 выпаривают пробу (для разложения нерастворимых натриевых соединений) с прибавлением углеаммониевой соли досуха, повторяют это еще раз, обрабатывают горячей водой, фильтруют, промывают и определяют алкаиметрический титр фильтрата. Щелочь, которая могла вначале находиться частью в виде NaHO , частью в виде Na_2CO_3 , выражают обыкновенно в Na_2O (0,0031 гр. на куб. см. нормальной кислоты). 2) Для определения извести титруют нормальной соляной кислотой с фенолфталеином. Из найденного результата надо отнять эквивалент NaHO , содержание которого без большой ошибки можно считать равным половине найденной в 1) общей щелочности. 3) Для определения углекальцевой соли титруют нормальной соляной кислотой с метилоранжем. От израсходованного числа куб. см. вычитают соотв. 1) и 2) определениям.

Выделяющиеся при концентрации щелоков соли. Растворяют 50 гр. в литре воды и берут пробы для отдельных определений пипеткой. 1) Алкаиметрический титр определяют титрованием нормальной соляной кислотой. 2) Хлористый натрий: пересыщают пробу азотной кислотой, кипятят до окисления сернистых соединений, усредняют содой и далее как на стр. 112. 3) Сернонатриевую соль: прибавляют небольшой избыток соляной кислоты, осаждают хлористым барием и взвешивают BaSO_4 . 4) Сернистокислая, серноватистокислая соль и т. д.: прибавляют избыток раствора белильной извести, затем соляной кислоты до кислой реакции и появления запаха хлора (стр. 109), осаждают BaCl_2 и от получаемого веса BaSO_4 вычитают соотв. остаток 3); выражают в виде (образующегося из окисляемых сернистых соединений) Na_2SO_4 .

Осадки из плавильных котлов. 10 гр. растворяют в воде и фильтруют. Промытый остаток по высушивании и прокаливании дает: 1) нерастворимое; в нем можно отдельно определить железо растворением в концентрированной соляной кислоте, восстановлением цин-

ком и титрованием по прибавлении марганцевой соли хамелеоном. 2) Алкалиметрический титр определяют титрованием нормальной соляной кислотой с применением лакмуса или фенолфталеина, так как метилоранж вследствие присутствия глинозема здесь непригоден. 3) Угленатриевую соль определяют, как в готовом едком натре.

Продажный едкий натр. Каустическая сода далеко не представляется однообразной по составу в различных частях железного барабана. Быстро затвердевающие, прилегающие к стенкам и дну части ближе всего к среднему составу. Примеси особенно NaCl и Na_2SO_4 концентрируются преимущественно в дольше всего сохраняющейся в жидком виде центральной части. Поэтому пробы от предназначенного в продажу продукта следует брать по возможности из большого числа мест, надежнее всего еще из расплавленной массы. При заводском контроле самое лучшее при опоражнивании каждого котла брать три пробы: сверху, из середины и снизу; сливать их одну за другой на плиту (при чем они по затвердевании также легко могут быть отделены одна от другой) и пользоваться для анализа преимущественно средней пробой. Пробы даже при хранении в хорошо закупоренных банках притягивают с поверхности воду и углекислоту, что обнаруживается образованием белой корки. Пред отвешиванием для анализа корку эту необходимо соскоблить. 50 гр. очищенного вещества растворяют в литре и для отдельных определений отбирают пробы пипеткой. Обыкновенно ограничиваются определением общей щелочности и содержания едкого натра. Для определения общей щелочности 50 к. с. ($2\frac{1}{2}$ гр.) титруют нормальной кислотой.

Содержание Na_2CO_3 определяют по выделенной углекислоте по способу Lunge-Marchlewsk'ого (стр. 17). Следующий способ хотя и не так надежен, но по причине быстроты выполнения может быть рекомендован для ежедневного контроля. Титруют 50 к. с. вышеупомянутого раствора сперва соляной кислотой с фенолфталеином до исчезновения розового окрашивания, что наступает при переходе наличного Na_2CO_3 в NaHCO_3 ; пусть израсходовано n к. с. Затем прибавляют метилоранж и титруют далее до появления красного окрашивания, для чего всего расходуется m к. с. Тогда $2m$ соответствует наличности Na_2CO_3 ; $(n - m)$ содержанию NaHO .

Продажную каустическую соду выражают обыкновенно в % Na_2O ; главные сорта 70—72% и 76—77%. Сравнение алкалиметр. градусов на стр. 123.

Удельный вес растворов едкого натра при 15°.

(По определениям Wegscheider, Lunge, Bousfield и Lowry).

Уд. вес	Гр. Baumé	Весовой проц.		В 1 литре грам.		Уд. вес	Гр. Baumé	Весовой проц.		В 1 литре грам.	
		Na ₂ O	NaOH	Na ₂ O	NaOH			Na ₂ O	NaOH	Na ₂ O	NaOH
1,007	1	0,46	0,59	4,6	6,0	1,220	26	15,23	19,65	185,8	239,7
1,014	2	0,93	1,20	9,4	12,0	1,230	27	15,97	20,60	196,6	253,6
1,022	3	1,43	1,85	14,6	18,9	1,241	28	16,70	21,55	207,2	267,4
1,029	4	1,94	2,50	20,0	25,7	1,252	29	17,43	22,50	218,2	281,3
1,036	5	2,44	3,15	25,3	32,6	1,263	30	18,21	23,50	230,0	296,8
1,045	6	2,94	3,79	30,7	39,6	1,274	31	18,97	24,48	241,7	311,9
1,052	7	3,49	4,50	36,7	47,3	1,285	32	19,77	25,50	254,0	327,7
1,060	8	4,03	5,20	42,7	55,0	1,297	33	20,60	26,58	267,2	344,7
1,067	9	4,54	5,86	48,4	62,5	1,303	34	21,43	27,65	280,0	361,7
1,075	10	5,10	6,53	54,8	70,7	1,320	35	22,35	28,83	295,0	380,6
1,083	11	5,66	7,30	61,3	79,1	1,332	36	23,25	30,00	309,7	399,6
1,091	12	6,25	8,07	68,3	88,0	1,345	37	24,18	31,20	325,2	419,6
1,100	13	6,81	8,78	74,9	96,6	1,357	38	25,19	32,50	341,8	441,0
1,108	14	7,36	9,50	81,5	105,3	1,370	39	26,14	33,73	358,1	462,1
1,116	15	7,98	10,30	89,0	114,9	1,383	40	27,13	35,00	375,2	484,1
1,125	16	8,57	11,06	96,4	124,4	1,3 7	41	28,18	36,36	393,7	507,9
1,134	17	9,22	11,90	104,6	134,9	1,410	42	29,18	37,65	411,7	530,9
1,142	18	9,84	12,69	112,5	145,0	1,424	43	30,27	39,06	431,0	556,2
1,152	19	10,46	13,50	120,5	155,5	1,438	44	31,37	40,47	451,1	582,0
1,162	20	11,12	14,35	129,2	166,7	1,453	45	32,57	42,02	473,2	610,6
1,171	21	11,74	15,15	137,5	177,4	1,468	46	33,77	43,58	495,7	639,8
1,180	22	12,40	16,00	146,3	188,8	1,483	47	35,00	45,16	519,1	669,7
1,190	23	13,11	16,91	156,0	201,2	1,498	48	36,22	46,73	542,6	700,0
1,200	24	13,80	17,81	165,6	213,7	1,514	49	37,52	48,41	568,1	732,9
1,200	25	14,50	18,71	175,5	226,4	1,530	50	38,83	50,10	594,1	766,5

Влияние температуры на удельный вес растворов едкого натра.

а	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1,360	+0,007	+0,002	-0,003	-0,007	-0,013	-0,018	-0,024	-0,030	-0,036	-0,041	-0,047
1,350	7	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,340	7	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,330	7	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,320	7	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,310	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,300	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,290	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,280	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,270	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,260	6	2	2	7	13	18	24	30	36	41	47
1,250	6	2	2	7	12	18	24	30	36	41	47
1,240	5	2	2	7	12	18	24	30	36	41	47
1,230	5	2	2	7	12	18	23	30	36	41	47
1,220	5	2	2	7	12	18	23	30	35	41	47
1,210	5	2	2	7	12	18	23	30	35	41	47
1,200	5	2	2	7	12	18	23	29	35	41	47
1,190	5	2	2	6	12	18	23	29	35	41	47
1,180	5	2	2	6	11	17	23	29	34	41	47
1,170	5	2	2	6	11	17	23	29	34	41	47
1,160	5	2	2	6	11	17	23	29	34	41	47
1,150	5	2	2	6	11	17	23	29	34	41	47
1,140	4	2	2	6	11	16	22	28	34	41	47
1,130	4	2	2	6	10	16	22	27	33	41	47
1,120	4	1	2	6	10	16	22	26	33	40	47
1,110	4	1	1	5	9	15	21	26	32	40	47
1,100	3	1	1	5	9	14	20	26	32	39	46
1,090	3	1	1	5	9	14	20	26	32	38	45
1,080	3	1	1	5	9	14	19	25	31	38	45
1,070	2	1	1	5	9	14	19	24	31	37	44
1,060	2	1	1	5	8	13	18	23	30	36	43
1,050	2	1	1	4	7	12	17	22	29	35	42
1,040	2	1	1	4	7	12	17	22	28	35	42
1,030	2	1	1	4	7	12	17	22	28	35	42
1,020	1	1	1	4	7	11	16	22	28	34	41
1,010	0	0	1	4	7	11	16	21	27	33	40

При температурах ниже 15° значения поправок надо вычитать, при температурах выше 15° прибавлять к наблюденному уд. весу, чтобы получить значение для 15°.

Растворимое стекло (силикат натрия).

Твердый продукт в чистом состоянии представляется почти бесцветным стеклообразным, большею частью, однако, окрашен закисью железа в зеленоватый или окисью железа в желтоватый цвет. В продаже чаще встречается водный раствор 37—40° (реже 30—33°) Боме.

Связанная и свободная щелочь. Растворяют 50 гр. в воде и разбавляют до 500 к. с. 100 к. с., титруют нормальной кислотой с метилоранжем; 1 к. с. отвечает 0,031 гр. Na_2O или 0,040 гр. NaOH .

Кремнекислота. К 100 к. с. прибавляют в платиновой чашке несколько куб. см. концентрированной соляной кислоты, выпаривают досуха; несколько раз смачивают концентрированной соляной кислотой и выпаривают; наконец, нагревают в течение 2 часов при $110 - 120^\circ$, обрабатывают теплой, разбавленной соляной кислотой, фильтруют, промывают и по сильном прокаливании взвешивают SiO_2 .

Поваренная соль, нейтральные соли. К фильтрату от кремнезема прибавляют аммиака, углеаммониевой и щавелевоаммониевой солей, нагревают на водяной бане, отфильтровывают соединения Fe , Al и Ca ; фильтрат выпаривают, удаляют соли аммония осторожным прокаливанием и взвешивают остающийся NaCl . Поваренная соль, находившаяся в виде примеси, получается, как разность между этим количеством и образованным при нейтрализации соляной кислотой.

Другие примеси. В качестве примесей в техническом силикате встречаются наряду с нерастворимым в воде остатком хлористые соли, соединения железа и алюминия, небольшое количество фосфорной кислоты и сернокислые соли щелочных металлов.

Регенерация серы из содовых отвалов по способу Chance-Claus'a.

Сера в виде сернистых соединений в содовом отвале. Для анализа пользуются колбой, снабженной воронкой с краном и газоотводной трубкой; последнюю соединяют с поглотительным аппаратом (напр., как на рис. 4), наполненным раствором едкого кали и соединенным самое лучшее с аспиратором. В колбу помещают около 2 гр. содовых остатков и несколько воды и постепенно впускают через воронку разбавленную равным объемом воды соляную кислоту, пока не будет окончено разложение. Кипятят для выделения всего газа, причем в шариках поглотительной трубки сгущается много воды. Когда около $\frac{2}{3}$ шариков нагреются до температуры кипения, открывают кран воронки, оставляют аппарат охладиться, переводят содержимое поглотительного аппарата в полу-

литровую колбу, дополняют водой до метки и берут для испытания отмеренное количество жидкости; пробу разбавляют хорошо выкипяченной водой, нейтрализуют уксусной кислотой и титруют десятичным раствором иода, 1 к. с. которого = 0,001603 гр. S.

Сернистые соединения в карбонизированном остатке определяют таким же образом; для анализа отвешивают около 6 гр.

Сернистые соединения в щелоках от CaS или Na_2S . Разбавляют 10 к. с. до 250 к. с., берут пипеткой определенную часть, сильно разбавляют прокипяченной водой и по подкислении уксусной кислотой титруют, как выше. В присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют его (см. ниже) и вычитают из полученного результата титрования. В присутствии многосернистого соединения этот способ показывает не осаждаемую кислотами серу, но только выделяемую в виде H_2S .

Щелочь, известь и серноватистая соль в щелоках. В 5 к. с. щелока определяют общую щелочность ($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$) титрованием соляной кислотой с метилоранжем. В другую пробу в 50 к. с. пропускают CO_2 до удаления всего H_2S (проба свинцовой бумажкой), кипятят для разложения всей двууглекальциевой соли, разбавляют до 500 к. с., оставляют отстояться, отбирают 50 к. с. прозрачной жидкости и титруют снова; при этом определяется только Na_2O ; CaO получают по разности.

Другую пробу карбонизированной жидкости титруют десятичным раствором иода, каждый к. с. которого покажет 0,006412 гр. серы в виде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Газ из извествообжигательной печи. Углекислоту определяют помощью какой-либо газовой бюретки или прибора Orsat (вып. 1, рис. 9), причем вместе можно определить и кислород.

Газ из газгольдера. H_2S и CO_2 вместе определяют, как только что упомянуто (поглощение раствором едкой щелочи).

Сероводород отдельно определяют в широкогорлой склянке с точно известной вместимостью (около 500 к. с.). Через вставленную в колбу каучуковую пробку входит в одно отверстие стеклянная трубка почти до самого дна, другая трубка кончается под самой пробкой; обе трубки снаружи снабжены кранами. Пропускают газ до полного вытеснения воздуха, вводят через один из

кранов 20 или 25 к. с. нормального раствора едкого натра, хорошо взбалтывают, переводят щелочь в измеренную склянку, туда же сливают промывную воду из колбы и затем склянку дополняют до метки. Отмеренную часть жидкости сильно разбавляют прокипяченной водой, подкисляют уксусной кислотой и титруют иодом. Лучше всего пользоваться раствором 11,463 гр. иода в литре, причем 1 к. с. покажет 1 в. с. H_2S при 0°C и 760 мм. Для приведения и исследуемого газа к нормальным условиям устанавливают ртуть в уравнивательной и редукционной трубках газоволюметра на одном уровне, отсчитывают объем в редукционной трубке и разделяют на это число умноженный на 100 объем взятой широкогогорлой склянки.

Газы из печей Claus'a. Газы содержат небольшое количество SO_2 и H_2S , которые при пропускании чрез иодный раствор образуют 2HI соотв. каждой 1 ч. S; но тогда как H_2S не повышает кислотности раствора, SO_2 образует сверх 2HI еще один эквивалент H_2SO_4 . Поэтому $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ определяют по количеству превращенного в HI иода, а SO_2 отдельно нейтрализацией кислоты сверх HI . Однако, так как при пропускании больших количеств газа чрез иодный раствор улетучивается несколько иода, то за склянкой с иодным раствором помещают еще склянку с раствором едкого натра или еще лучше $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пропускают один или несколько литров газа чрез содержащую 50 к. с. десятичного иодного раствора шариковую трубку (рис. 4), за которой следует такая же трубка с 50 к. с. десятичного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. По окончании операции сливают жидкость из обеих трубок в стакан и титруют десятичным иодным раствором с крахмалом до голубого окрашивания; израсходованное число куб. см. (n) по умножении на 0,001603 дает всю серу в виде H_2S и SO_2 . По уничтожении голубого цвета каплей серноватистой соли прибавляют метилоранжа и титруют десятичным раствором щелочи до красного окрашивания (m к.с.); тогда $(m - n) 0,001603$ гр. дает серу, бывшую в виде SO_2 .

- Натехизис смазки. Пер. И. И. Воронкова. 1924. Ц. 50 коп.
- Кесслер, Г. Фотография. 1926. Ц. 1 руб. 10к.
- Хотельников, В. Г. Что и как растение берет из почвы и из воздуха. 1925. Ц. 20 коп.
- Курбатов, В. Я. Что такое химическая война и химическая оборона. 1924. Ц. 15 коп.
- Его же. Закон Д. И. Менделеева. 1925. Ц. 6 руб. 25 коп.
- Его же. Химия коллоидов и студней и их исследований в техн. 1925. Ц. 2 руб. 80 коп.
- Курнаков, Н. С., акад. Введение в физико-химический анализ. 1925. Ц. 1 руб. 83 коп.
- Кюри, М. Пьер Кюри. Пер. С. А. Щукарева. 1924. Ц. 85 коп.
- Кюстер, Ф. В. Таблицы логарифмов для химиков, фармацевтов, врачей и физиков. Перев. И. П. Красникова. 1924. Ц. 1 руб. 25 коп.
- Лазарев, П. П., акад. Гельмгольц 1925. Ц. 2 руб. 40 коп.
- Лебедев, С. В. Отравляющие вещества в военном деле 1924. Ц. 14 коп.
- Левинсон-Лессинг, Ф. Ю., акад. Петрография. 1925. Ц. 5 руб. 25 коп.
- Леман, В. Энергия и энтропия. Пер. Г. Н. Горбунова под редакцией М. А. Блох. 1924. Ц. 65 коп.
- Леммель, Р. Принцип относительности. Пер. под ред. проф. Я. Френкеля. 1934. Ц. 85 коп.
- Лейхман, Л. К. Словарик названий химических реактивов. 1924. Ц. 1 руб. 10 коп.
- Лукашук, А. Гелий, его применение и добывание. 1925. Ц. 60 коп.
- Людевин, П. Радиоактивность. Перев. под ред. Л. В. Мысовского. 1926. Цена 1 руб.
- Лялин, Л. М. Химическая технология органических веществ. Ч. II, вып. III. 1924. Цена 1 руб. 40 коп.
- Мантель, К. Производство угольных электродов. Пер. под ред. П. П. Федотьева. 1926. Ц. 1 руб. 35 коп.
- Маркович, М. Б. Производство колесной мази. 1926. 85 коп.
- Монахов, А. Д. Как надо мочить лен. 1925. Ц. 35 коп.
- Мухачев, В. С. Средство химического нападения. 1924. Ц. 25 коп.
- Наумов, В. А. Химия коллоидов. 1925. Ц. 3 руб. 50 коп.
- Нейрасов, В. В. Химия отравляющих веществ. Под ред. и с пред. С. С. Наметкина. 1926. Ц. 2 руб. 50 коп.
- Нессельштраус, Г. З. Быстрорежущая сталь. 1924. Ц. 1 руб. 20 коп.
- Никитин, Н. И. Химическая переработка древесины. 1924. Ц. 1 руб. 20 коп.
- Его же. Очерки по химии древесины. 1926. Ц. 2 руб. 25 коп.
- Ногин, К. Смолокуренно-скипидарное производство. 1924. Ц. 1 руб. 20 коп.
- Его же. Дегтекурение. 1925. Ц. 60 коп.
- Окнов, М. Г. Производство металлов и их основные свойства. 1925. Ц. 1 руб. 45 коп.
- Омелянский, В. Л., акад. Микроорганизмы, как химические реактивы. 1924. Ц. 60 коп.
- Ост, Г. Химическая технология. Вып. I. Красящие волокнистые вещества. Под ред. А. Е. Порай-Кошица 1924. Ц. 1 руб. 30 коп. Вып. II. Металлургия. Пер. под ред. и с дополн. А. Л. Бабошина. 1925. Ц. 1 руб. 25 коп. Вып. III. Строительные вяжущие материалы. Стекло. Керамика. Перевод. под ред. И. Ф. Пономарева. 1925. Ц. 1 руб. 35 коп.
- Оствальд, В. Краткое руководство по коллоидн. химии. Пер. О. Радченко-Шмид под ред. Б. В. Бызова. 1925. Ц. 1 руб. 75 коп.
- Павлов, М. А. Металлургия чугуна. Вып. I. 1924. Ц. 2 руб. 25 коп.
- Рабинович, А. Что каждый должен знать по химии. 1925. Ц. 50 коп.
- Радецкий, П. С. и Никитин, В. А. Логарифмическая линейка. 1925. Ц. 1 руб. 50 коп.
- Радциг, А. А. Джеймс Уатт и изобретение паровой машины. 1924. Ц. 1 руб. 10 коп.
- Резерфорд, Лодж, Эдингтон. Атомы, электроны, эфир. Пер. В. З. Курбатовой и А. И. Михалевича под ред. В. Я. Курбатова. 1924. Ц. 1 руб. 15 коп.
- Рюмплер. Сахарное производство. Перевод. Г. И. Жукова под ред. проф. Л. М. Лялина. 1924. Ц. 10 руб.
- Сальдау, П. Я. Применение удушливых газов для истребления вредителей сельского хозяйства. 1924. Ц. 40 коп.
- Сборник памяти Л. А. Чугаева. Под ред. акад. В. Н. Ипатьева. 1924. Ц. 2 руб.
- Сборник памяти Лангового. 1926. Ц. 3 руб.
- Свен, П. В. Алфавит горения. 1925. Ц. 50 коп.
- Селяков, Н. Я. Техника и рентгеновы лучи. 1925. Ц. 1 руб. 10 коп.
- Сборник докладов IV Менделеевского съезда. 1926. Ц. 3 руб. 25 коп.
- Слоссон, Е. Созидательная химия. Пер. под ред. проф. В. Н. Верховского. Вып. I. Газовая война. 1925. Вып. II. Азот и война. 1925. Вып. III. Металлы старые и новые. 1925. Вып. IV. Электрическая печь и химическая промышленность. 1925. Вып. V. Каменноугольные краски. 1925.
- Смирнов, Е. П., д-р. Земная абберация. 1924. Ц. 95 коп.

- Содди, Ф. Радий и его разгадка. Перев. с 4 изд. Е. А. Толмачевой под ред. В. Г. Хлопина. 2 руб. 1924. Ц.
- Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. XII. 1925. Ц. 90 к. Вып. XIII. 1924. Ц. 90 коп. Вып. XIV. (IV-й Съезд русских физиков). 1924. Ц. 2 руб. Вып. XV. (Второй Съезд научных деятелей по металлургии). 1924. Ц. 2 руб. Вып. XVI. (Двенадц. Всеросс. Водопр. и санитарно-технич. Съезд). 1925. Ц. 3 руб. 25 коп. Вып. XVII. 1925. Ц. 1 руб. 35 коп. Вып. XVIII. 1925. Ц. 1 руб. 20 коп. Вып. XIX. 1925. Ц. 65 коп. Вып. XX. (IV Менд. Съезд). 1925. Ц. 3 руб. 25 коп. Вып. XXI. 1926. Ц. 70 коп.
- Справочник Отдела Химической Промышленности имени Л. Я. Карпова. Вып. IV А. Е. Порай-Кошица при участии Д. Н. Грибоедова. Производство органических красящих веществ. 1924. Ц. 12 руб. 50 коп.
- Тананаев, Н. А. Капельный метод качеств. хим. анализа. 1926. Ц. 1 руб. 50 коп.
- Тредвелл, Ф. Таблицы качественного анализа. Пер. Е. Д. Воловой с предисловием М. А. Блох. 1924. Ц. 1 руб. 10 коп.
- Уинни, У. О знач. работ русской химии для мировой химии. 1924. Ц. 35 коп.
- Успехи Биологической химии. Под ред. акад. В. Л. Омелянского. Вып. I. 1924. Ц. 3 руб. 25 коп. Вып. II. 1925. Ц. 3 руб. Вып. III. 1926. Ц. 2 руб. 70 коп.
- Успехи современного дизелестроения. Под ред. проф. Гиттиса. 1924. Ц. 4 руб.
- Успехи тепловой техники. Под ред. проф. А. А. Радцига. 1924. Ц. 3 руб.
- Федоровский, Н. М. Опыт прикладной минералогии. 1924. Ц. 2 руб.
- Его же. Глав. минералы, употребл. в хим. промышленности 1925. Ц. 25 коп.
- Его же. Минеральн. богатства СССР и перспект. их използ. 1925. Ц. 55 коп.
- Н. Ф. Охотники за камнями. 1925. Ц. 65 коп.
- Федотьев, П. П. Технический анализ минеральных веществ Ч. I. 1922. Ц. 1 руб. Часть II. 1924. Ц. 1 руб. 75 коп. Часть III. 1925. Ц. 2 руб.
- Его же. Крупная химическая промышленность за последнее десятилетие. 1925. Ц. 1 р. 50 к.
- Ферсман, А. Е., акад. Химические проблемы промышленности. 1924. Ц. 25 коп.
- Флаксерман, Ю. Н. Фосфоритовые удобрения и их производство в СССР. 1925. Ц. 30 к.
- Фосфориты, как непосредственное удобрение. 1925. Ц. 3 руб.
- Фрейндлих, Г. Коллоидная химия и биология. Пер. П. М. Немзера под ред. И. Жукова. 1925. Ц. 35 коп.
- Фридлиндер, Р. Г. Целлулоид, его свойства и применение. 1925. Ц. 30 коп.
- Ховеш, Г. В. и Панет, Ф. Радиоактивность. Перевод А. Лукашука под редакц. В. Г. Хлопина. 1925. Ц. 3 руб. 10 коп.
- Хейфец, И. Я. Патентное право 1925. Ц. 4 руб. 40 коп.
- Химико-Технический Справочник. Ч. I. Ископаемое сырье. Под редакц. академика А. Е. Ферсмана и Д. И. Щербакова Ц. 4 руб. Ископаемое сырье по экономическим областям СССР. Вып. II. Ц. 5 руб. 75 коп.
- Хлопин, Г. В. Оборона в химической войне. 1924. Ц. 26 коп.
- Его же. Химическая промышленность и народное здоровье. Часть I. 1920. Ц. 50 коп. Часть II. 1921. Ц. 50 коп. Часть III 1922. Ц. 25 коп. Часть IV. 1924. Ц. 1 р.
- Его же. Военно-санитарные основы противогазового дела. 1926. Ц. 2 руб. 50 коп.
- Чечотт, Г. О. Обогащение полезных ископаемых. Вып. I. 1924. Ц. 3 руб. 25 коп. Вып. II. 1925. Ц. 3 руб. 45 коп.
- Чугаев, Л. А. Д. И. Менделеев. 1924. Ц. 55 коп.
- Штон, А. Ультра-структурная химия. 1924. Ц. 70 коп.
- Эльманович, Н. А. Современные способы очистки питьевой воды. 1925. Ц. 1 руб. 10 к.
- Эмих, Ф. Микрохимический анализ. Перевод О. Н. Морозовой. Под ред. А. Реформатского. 1926. Ц. 2 руб. 20 коп.
- Шварц, Г. и Лауппер, Г. От обугливания сена к образованию угля в природе. Перевод Э. Э. Ивановского под ред. Г. Л. Стадникова. 1926. Ц. 1 руб. 35 коп.
- Штаудингер, Г. Органический качественный анализ. Перевод В. В. Соболевой под ред. проф. Ю. С. Залькинда. 1926. 1 руб. 40 коп.
- Яновкин, А. А. Основные законы и понятия химии. Вып. I. 1923. Ц. 1 руб. 50 коп. Вып. II. 1925. Ц. 45 коп.

Цена 1 р. 70 к.

+ 1 р 75

СОУНБ им. В. Г. Белинского
<http://book.uraic.ru/>

СОУНБ им. В. Г. Белинского
<http://book.ugraic.ru/>

2011