

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМ. Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Т. I (XIV)

СЕРИЯ А—ХИМИЧЕСКАЯ

ВЫП. 1.

ABHANDLUNGEN

DER TSCHERNYSCHESKY—STAATSUNIVERSITÄT SARATOW

BAND I (XIV)

CHEMISCHE SERIE

HEFT 1



САРАТОВСКОЕ КРАЕВОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВ 1936

537

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
им. Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Т. 1 (XIV)

СЕРИЯ А—ХИМИЧЕСКАЯ

ВЫП. 1



ABHANDLUNGEN

DER TSCHERNYSCHESKY—STAATSUNIVERSITÄT SARATOW

BAND I (XIV)

CHEMISCHE SERIE

HEFT 1



САРАТОВСКОЕ КРАЕВОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВ 1936

Об абиогенном синтезе углеводов

Н. А. Орлов

Фотосинтез, происходящий при участии хлорофилла зеленого листа, является главнейшей реакцией образования углеводов. Все обилие и многообразие, наблюдаемое в этой группе соединений, обязано в конечном итоге деятельности светового луча. Попытка Стокласа¹, отметившего образование сахара из углекислоты, едкого кали и водорода под влиянием эманации радия, привлечь эту реакцию к дальнейшему обоснованию теории фотосинтеза едва ли может иметь общее значение, точно так же, как и исследование Лёба, показавшего, что под влиянием тихого электрического разряда влажная углекислота превращается в формальдегид, гликолевый альдегид и, наконец, в сахар².

К области чисто спекулятивных соображений должна быть отнесена также и гипотеза О. Лева об образовании сахара в самые ранние эпохи жизни земли из ювенильного формальдегида, возникающего при окислении метана³.

В настоящем сообщении автор намерен привести некоторые данные, касающиеся образования углеводов, отмечавшиеся им лишь попутно при изучении процесса медленного окисления или выветривания органических веществ, и развить некоторые соображения относительно механизма этого нового пути синтеза сахарообразных тел, совершенно не связанного с явлением жизни. В этих наблюдениях, выходящих за рамки поставленных первоначально задач, имевших целью лишь изучение искусственных гуминовых веществ, автор склонен усматривать новый факт весьма большого теоретического значения, что и служит в его глазах оправданием к подведению итогов по прерванному и оставшимся незаконченными исследованиям⁴.

Неизменным результатом лабораторных опытов медленного окисления как некоторых индивидуальных органических соединений, так и природных органических веществ, оказывалось образование тел со всеми свойствами и строением природных гуминовых кислот. Этот факт образования структурно чрезвычайно близких между собой веществ из органических соединений, принадлежащих к совершенно различным классам и типам, уже сам по себе оказывается в высшей степени примечательным. Анализ полученных результатов привел автора в свое время к установлению общей геохимической

¹ За отсутствием под рукой первоисточника автор заимствует настоящую справку В. С. Садикова „Курс биологической химии“ стр. 36 и 293. Лигр. 1933. В дальнейшем, однако, автор не считает для себя возможным опираться на названный труд, богатый статистическим материалом, но изобилующий в то же время грубейшими ошибками, скажанными цитатами и рядом совершенно голословных утверждений.

² Zschr. f. Elektrochemie 12, 282 (1906).

³ Zschr. f. angew. Chemie 40, 1548 (1927).

⁴ См. Орлов и Тищенко Журнал прикл. хим. 4, 1036 (1931). Орлов Радченко, *ibid.* 15, 207 (1932). Орлов и Лихачев, *ibid.* 15, 797 (1932). Орлов Тищенко *ibid.* 6, 112 (1933). Орлов и Радченко, *ibid.* 7, 103 (1934). Орлов и Радченко *ibid.* 8, 903 (1935).

законности, согласно которой процесс выветривания органических соединений в тех случаях, когда он приводит к образованию гуминовых веществ, должен рассматриваться как следствие принципа тормозящего противодействия. Частично предохраняя органическое вещество от полной минерализации (распада до углекислоты и воды) и обесцвечивания материй, гумификация является своего рода фактором, тормозящим рассеяние энергии.

Названные наблюдения не остались без влияния на учение о генезисе и классификации ископаемых горючих, уточнив понятие о выветренных каменных углях и упрочив (в полном противоречии с прежними представлениями) взгляд на асфальт, как на некоторый промежуточный продукт изменения органического вещества, не достигший в силу тех или иных причин стадии превращения в нефть¹.

С чисто химической стороны особый интерес представляет факт образования крайне сходных между собою гуминовых веществ из структурно совершенно различных исходных соединений, особенно если принять в расчет весьма delicate методы воздействия, вызывающие подобные превращения. Ведь в основном все воздействие сводится к продолжительному (до 1¹/₂ лет) нагреванию исходного вещества при 110—125° при доступе воздуха. Это воздействие, однако, оказывается достаточным, чтобы вызвать превращение длинных жирных углеродных цепей парафина или олеиновой кислоты в высокомолекулярные гуминовые вещества, богатые кислородом, входящим в состав гидроксильных и карбоксильных групп, и дающие при окислении наряду с низшими жирными кислотами преимущественно бензолкарбоновые кислоты (вплоть до меллитовой), что и определяет их строение, как конденсированных кольчатых систем, и сближает их с природными гуминами.

До сих пор превращений, подобных названным, органическая химия не знала. Только отдаленную аналогию с этими превращениями можно усматривать в явлении сгорания, где любое вещество в качестве конечных продуктов дает одни и те же простейшие соединения—углекислоту и воду, или в сильнейших термических воздействиях, проводимых без доступа кислорода, результирующим продуктом которых оказывается всегда более или менее дисперсный углерод с его гексагональной графитовой решеткой².

Принципиально тождественные гуминовые вещества, отличающиеся друг от друга лишь второстепенными деталями своей структуры (зависящей прежде всего от не всегда одинаковой методики постановки опытов выветривания), были получены при выветривании не только парафина и олеиновой кислоты, но также и разнообразных углей, природных асфальтов, горючих сланцев и пр.

Установив общность названного превращения, в дальнейшем представлялось совершенно необходимым дать какое-либо толкование этому явлению. Единственно обещающим путем, к тому же путем вполне законным, в исследованиях подобного рода было бы изучение промежуточных продуктов превращения.

¹ Г. Л. Стадников. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти. стр. 149, Москва 1935.

² Идя по пути аналогий, здесь нельзя обойти молчанием недостаточно подчеркнутые в литературе факты. Так, изучая образование пиромеллитовой кислоты, Ф и л и п п и (Lieb. Ann. 428, 285—1922 г.) отметил, что эта кислота возникает при действии серной кислоты на такие различные между собою вещества, как каменный и древесный уголь, крахмал, целлюлоза, парафин, глицерин. Образование бензолполикарбоновых кислот происходит, таким образом, не только из веществ с предшествующей ароматической группировкой, но и из соединений с открытой цепью под влиянием циклизующего действия серной кислоты. Дальнейшие примеры см. Н. А. Орлов. „Очерк по химии угля“, Лигр. 1934.

В то же время можно было бы предположить, что столь сложное превращение совершается не по одному какому-либо направлению, что этих направлений несколько и что в полном объеме решение поставленной задачи, при недостаточной ясности структуры самих гуминовых веществ, в настоящее время невозможно.

В первом приближении, однако, поставленная задача может считаться разрешенной, так как обнаружение сахаристых веществ в продуктах выветривания достаточно объясняет весь дальнейший процесс гумификации. Рассмотрим несколько типичных опытов выветривания.

Балхашит

Представляя собою в основном современный естественный продукт изменения (полимеризации и окисления) ненасыщенных жирных кислот, входивших в состав микроводорослей (альг), населявших залив Ала-Куль (оз. Балхаш), исходный балхашит имеет вид эластических плотных корочек.

Этот резиноподобный материал подвергался выветриванию в термостате при доступе воздуха, при постепенно повышающейся температуре, доведенной лишь на 155-е сутки до 135°. Через 46 суток выветривания в элементарном составе произошли резкие изменения. Они стали еще значительнее через 130 суток. Эти изменения явствуют из следующей таблицы:

	C	H	O	N+S
Исходный материал	72,95	10,45	14,09	1,51
Через 46 суток	61,32	6,90	31,78	
" 130 " 	59,28	5,40	35,32	
" 155 " 	59,72	5,15	33,98	2,0

В продуктах выветривания рядом качественных реакций после гидролиза 5-проц. серной кислотой было доказано присутствие углеводов. Пентозы, кроме того, были определены и количественно и составляли 0,134% на продукт 130-суточного выветривания.

125 г продукта 155-суточного выветривания были подвергнуты обработке 3-проц. соляной кислотой, что вызвало потерю в весе в 24%. Фильтрат при выпаривании издает сильный запах низших жирных кислот.

Нейтрализованный едким баритом и отфильтрованный от выделившегося осадка фильтрат был упарен досуха, мазеобразный остаток извлечен несколько раз спиртом при нагревании и спиртовые экстракты выпарены. Остается 7,5 г буроватого вязкого вещества с сильным и определенным запахом карамели и горьковатым вкусом. Его состав близко отвечает таковому углеводов (C—45,76%, H—7,75%, O—56,49%). Действительно, после непродолжительного гидролиза эта карамель дает все реакции этого класса соединений, причем сахара представлены уже не пентозами, как на ранних стадиях выветривания, но монозами несколько высшего порядка, так как, при отгонке с соляной кислотой, фурфурол смог быть доказан лишь качественно. Отношение O : H—7,2 против 8 для углеводов легко объясняется как одновременным присутствием других продуктов выветривания, не отделенных при указанной обработке, так и изменением углеводов во время самого процесса выделения. Остальная масса продукта выветривания, после отделения углеводов, при исследовании обнаружилась все свойства гуминовых веществ (образование при окислении перманганатом бензолкарбоновых кислот, наличие гидроксильных групп и т. д.).

Куккерсит

О характере изменений органической массы при подобном же выветривании силлурийского горючего сланца куккерсита дает представление следующая таблица:

	C	H	O+S	N
Исходный материал	77,48	9,38	12,89	0,25
Через 169 суток	60,90	4,99	34,11	
• 231 •	61,50	3,90	34,28	0,32

Продукт 231-суточного выветривания на 75% растворим в слабой щелочи. После осаждения гуминовых кислот из отфильтрованного раствора, водный фильтрат был нейтрализован и выпарен досуха. Из этого остатка спирт извлекает около 6% (на исходный сланец) бурого экстракта опять-таки с сильным запахом карамели, но уже значительно измененной по сравнению с углеводами, что явствует из состава С—56,65%, Н—6,24%, О—37,11%. Тем не менее карамель еще давала положительную реакцию с фелинговой жидкостью и флороглюцином и соляной кислотой. Это безусловно неоднородное тело дает осадки с солями тяжелых металлов и, вероятно, ближе всего стоит к карамелану, карамелену и карамелину, полученным из сахара Жели¹ и более подробно исследованным М. Куингам и Дорэ². Вероятно, к этим неоднородным телам близка карамелевая кислота Маркуссона³.

Олеиновая кислота. С—76,6%, Н—12,05%, О—11,35%.

При выветривании в течение полугода при 110—115° чистой олеиновой кислоты с добавкой катализатора (смесь окислов, соответствующая по составу золе балхашита) она превратилась в твердое порошкообразное тело и на этой стадии при экстракции горячей водой отдает ей небольшое количество веществ, восстанавливающих перманганат, фелингову жидкость и аммиачный раствор окиси серебра. После непродолжительной обработки 5-проц. соляной кислотой в раствор переходит вещество с запахом карамели. Выпариванием раствора и экстракцией его метиловым спиртом было изолировано небольшое количество этого карамелеподобного вещества, восстанавливавшего фелингову жидкость и дававшего сверх того слабую реакцию Молиша. Остаток после обработки соляной кислотой был промыт водой, высушен и проэкстрагирован спиртобензолом. Получено (из 400 г олеиновой кислоты) 10 г экстракта, не представляющего, однако, неизменной олеиновой кислоты, что видно из следующих определений: кислотное число—87, число омыления—434. Нерастворимый в спиртобензоле остаток подвергнут дальнейшему выветриванию. Через два месяца водная вытяжка продукта дает великолепную реакцию Молиша (α нафтол+H₂SO₄), которая, однако, при продолжающемся выветривании исчезает так, что через год от начала опыта присутствия углеводов обнаружить уже не удается. Конечный продукт выветривания имеет уже состав гуминовых кислот С—61,81%, Н—4,40%, О—33,79% и при исследовании (окисление, метилирование и т. д.) обнаруживает все свойства гуминовых кислот.

Точно так же присутствие углеводов обнаруживается и на некоторых промежуточных стадиях выветривания машинного масла (С—86,33%, Н—12,70%, О—0,97%). Через 8 месяцев при 110—120° состав этого масла, превратившегося уже в плотную буроватую массу, оказывается резко изменившимся: С—70,20%, Н—6,02%, О—23,78%.

Вытяжка, полученная обработкой ее слабой соляной кислотой, дает реакцию на углеводы с фелинговой жидкостью и с резорцином и соляной кислотой.

Подобные же наблюдения были сделаны по отношению к продуктам выветривания парафина, нефти и пр.

Необходимо отметить, что образование веществ углеводного характера было наблюдаемо лишь попутно при изучении гумификации и пока более детальному исследованию не подвергалось; однако, именно присутствием углеводов в продуктах выветривания органического вещества и, в частности, присутствием в качестве промежуточного продукта, легко может быть объяснено образование принципиально тождественных гуминовых веществ из разнообразного исходного материала.

В самом деле, если на некоторых стадиях медленного окисления разнообразные вещества неизменно дают одни и те же промежуточные продукты—углеводы, то дальнейшее образование структурно между собою сходных гуминовых веществ, как конечных продуктов, вытекает из этого факта, как необходимое следствие. Легкая способность углеводов гумифицироваться уже при невысокой температуре, особенно в присутствии катализаторов, достаточно известна.

В своих „Очерках по химии угля“¹ автор привел к тому ряд примеров и в дополнение может указать еще на недавнюю работу Ризельнфельда и Мюллера², касающуюся влияния железа на разложение сахара, приводящее в конечном итоге очень быстро к углеобразным (гуминовым) веществам. Ясно также, что в приведенных опытах и нельзя было рассчитывать на накопление значительных количеств углеводов в продуктах выветривания. Их самостоятельное существование эфемерно и сменяется переходом в более косные, более устойчивые, в условиях опыта, гуминовые вещества.

Если промежуточное образование углеводов есть тот ключ, который раскрывает загадку единообразной гумификации совершенно различных веществ, то самый факт получения углеводов в процессе выветривания органических соединений представляется на первый взгляд еще более загадочным. Тем не менее, в свете очень простых представлений на сущность процесса сгорания органических веществ, анализ этого явления объясняет его полностью без всякой натяжки.

При сгорании органического вещества между исходным состоянием горючего и конечными продуктами—углекислотой и водой—лежит ряд промежуточных реакций. Единственным методом их изучения оказалось исследование медленного окисления горючих веществ, протекающего при температурах низших, чем температуры их воспламенения.

Вследствие чрезмерной скорости процесса в этом последнем случае, экспериментальное определение последовательных стадий сгорания, разумеется, невозможно. Известные работы, предпринятые Бюном, и вытекающие из них заключения привели к прочному установлению взгляда на процесс сгорания, как на ряд цепных реакций, ведущих к постепенному упрощению молекул исходного вещества, путем ли его постепенного гидроксирования или путем предварительного образования активных перекисей, моноксидов, как следует из более поздних работ Грюна. Так или иначе, но процесс постепенного упрощения молекулы углеродистого соединения на одной из последних стадий неизбежно упирается в образование формальдегида, лишь дальнейшее окисление которого приводит к конечным

¹ Ann. Chem. (3) 52, 352.

² Journ. Chem. Soc. 111/112, 589 (1920).

³ Ztschr. f. ang. Chem. 40, 1233 (1927).

¹ Н. А. Орлов. Очерки по химии угля. Лигр. 1934. Изд. Акад. наук.

² Ber. 63, 2052 (1935).

продуктам сгорания—к углекислоте и воде. Такое полное и окончательное сжигание горючего даже в технике достигается, видимо, лишь с трудом, т. к. и в топочных газах от сжигания твердого топлива и в выхлопных газах моторов присутствие формальдегида обнаруживается почти всегда, когда исследование газов производится с должной полнотой¹. При медленном окислении условия для больших концентраций формальдегида, конечно, еще более благоприятны.

Разумеется, в зависимости от структуры не все вещества с одинаковой легкостью дают начало образованию формальдегида при осторожном окислении.

Систематических исследований такого рода, правда, не существует, однако известны случаи, когда образование формальдегида резко бросается в глаза уже при хранении некоторых соединений при доступе, разумеется, воздуха. Так, несимметричный дифенилэтилен вследствие самоокисления выделяет белый осадок триоксиметилена, и запах формальдегида всегда чувствуется при его хранении и особенно во время перегонки; так же ведут себя и другие замещенные стиролы², это свойство достаточно выражено и у самого стирола³. Эфирсодержащие лекарственные вещества всегда давали реакцию на формальдегид⁴, его образование отмечалось также при окислении на воздухе олифы⁵. В смоле, выделившейся из крекинг-бензина, при длительном хранении Смит и Кук нашли вещества альдегидной природы и среди них формальдегид. При повышенной температуре окисление значительно ускоряется, так что формальдегид может быть без труда обнаружен в вышеприведенном опыте окисления олеиновой кислоты, глицерина⁶ и т. д. Подобных случаев образования формальдегида, почерпнутых из литературы, можно привести множество. Точно также многократно образование формальдегида отмечалось тогда, когда в качестве окислителей применялись химические реагенты. Обстоятельные исследования по окислению органических веществ перманганатом принадлежат Л. Розенталеру⁷ установившему, что формальдегид образуется во всех тех случаях, когда окислению подвергаются соединения, заключающие метоксиметилендиокси- и метиленамидные группы. Окисление углеводородных газов воздухом при повышенной температуре служит предметом многочисленных патентов, защищающих получение формальдегида. Под окисляющим действием озона светильный газ дает начало образованию формальдегида и т. п.

Одной из самых замечательных реакций из всего того многообразия превращений, к которым склонен формальдегид, бесспорно является реакция его конденсации в сахаристые вещества, открытая А. М. Бутлеровым в 1861 году.

Относительно значения этого синтеза сахаристого вещества, происходящего вне всякого участия живого организма, сам А. М. Бутлеров имел вполне определенное представление, когда в конце своей статьи писал: „приготовление метиленитана есть первый синтез вещества с сахарообразным характером, а именно, из простейших соединений органической химии“. В дальнейшем „метиленитан“ под-

¹ См. акад. Е. И. Орлов. Формальдегид, стр. 30 (1935). Также Масленников. Сгорание и детонация, стр. 93 и след. (1933). Bellstein I, 558. 4-е издание.

² Klages. Ber. 37, 1449. (1904).

³ Г. Ф. Далецкий. Частное сообщение.

⁴ Акад. Е. И. Орлов. Op. cit. стр. 12.

⁵ Ztschr. f. angew. Chemie, 42, 987 (1929).

⁶ Н. А. Орлов. Химия твердого топлива 9—10, 724 (1932).

⁷ Archiv der Pharmacie 251, 587 (1913).

вергался всестороннему изучению рядом исследователей¹, установивших сложный характер этого синтетического сахара и выделивших из него ряд индивидуальных моноз (d. акроза, формоза и пр.).

Несомненно, что реакциям уплотнения формальдегида, возникающего при медленном окислении (выветривании) органических соединений, обязаны своим возникновением синтетические сахаристые вещества в вышеприведенных опытах автора.

Этой же реакцией конденсации формальдегида в момент его образования могут быть объяснены случаи образования сахаристых или генетически родственных им веществ и в некоторых других случаях.

Так, уже при восстановлении водного раствора углекислоты водородом, распыленным прохождением через пористую мембрану, образующийся формальдегид запаха превращается в сахар². Образование карамелеподобного запаха наблюдал Гарриес при озонировании окиси мезитила, точно так же, как при озонировании различных углей, Ф. Фишер неизменно получал массу с запахом жженого сахара³.

Упомянутая выше карамелевая кислота Маркуссона, получающаяся при окислении гуминовой кислоты перекисью водорода в присутствии железного купороса, равно как и продукт Петерса и Крэмера, получающийся при длительном окислении углей током воздуха, должна быть отнесена к той же категории веществ. В последнем случае, одновременно с образованием из угля незначительных количеств фталевого ангидрида и превращением угля в тело, растворяющееся в аммиаке, наблюдалось образование воднорастворимого вещества, восстанавливающего перманганат и дающего трудно растворимые свинцовые соли⁴.

В полном согласии с наблюдениями автора находится также и опыт Хэкфорда⁵, подвергавшего нефть осторожному выветриванию в тонком слое при температуре около 100°. Через несколько дней из загустевшей и окислившейся нефти можно было извлечь, путем гидролиза слабой серной кислотой, сахаристые вещества и идентифицировать среди них арабинозу в виде фенилгидразона.

То обстоятельство, что в одних случаях выветривание приводит к образованию легко характеризующихся сахаристых веществ, в других эти последние открываются лишь качественными пробами и в третьих обнаруживаются лишь карамелеподобные тела (т. е. уже продукты более или менее глубокого изменения углеводов) и, наконец, что в конечных продуктах выветривания—гуминовых веществах—сахара уже отсутствуют, без труда объясняется совершенно различной постановкой опытов в смысле продолжительности выветривания, температуры и пр. Образующийся на первых стадиях медленного окисления формальдегид частично конденсируется в монозы, превращающиеся далее в карамелеподобные и, наконец, гуминовые вещества.

Таким образом, во всех указанных опытах уже в силу самой методики их постановки нельзя было ожидать накопления значительных количеств неизмененных углеводов.

Если образование сахаристых веществ в искусственных условиях медленного окисления органических соединений может считаться твердо установленным фактом, опирающимся на лабораторные опыты, то относительно возможности подобных же процессов в при-

¹ Литературу см. А. Кузни. Журн. общ. химии (6. ж. Р. Х. О.) V 1373 (1935).

² G. Zenghells. C. r. 178 (1920); 171, 167 (1920).

³ Ber. 38, 1630, (1905) Ges. Abh. Kenntnis der Kohle 1, 26, 30 (1917).

⁴ Angew. Chemie. 47, 529 (1934).

⁵ Chem. News, 144, №№ 3745—48, 3750 (1932).

роде имеется лишь одна работа Хэкфорда¹. В стремлении подкрепить свою чисто углеводную теорию происхождения нефти из бурых водорослей (в основном построенных из углеводов), Хэкфорд приводит наблюдения, касающиеся содержания сахаристых веществ в некоторых продуктах природного изменения калифорнийских нефтей.

Так, по склону горы была обнаружена большая жила твердого битума, поднимающаяся более чем на тысячу футов. Ее исследование показало, что органическая масса битума почти нацело растворима в растворе соды и дает при гидролизе сахаристые вещества с преобладанием арабинозы. Далее, изучая некоторые природные инфильтраты нефти в песчаные и глинистые породы, Хэкфорд обнаружил, что эти инфильтраты содержат нерастворимые, но набухающие в воде вещества, дававшие при гидролизе сахара. Далее указывается, что следы таких же веществ обнаружены в осадках, выпадающих из сырых нефтей, и в буровых водах. Изученные инфильтраты (seepages) обязаны нефтяным потокам, излившимся лет двадцать тому назад на пески в различных местах Elk Hill в Калифорнии. По мнению Хэкфорда, специфические климатические условия Калифорнии (ничтожное количество осадков и дневная температура 43—49° С) способствовали сохранению в нефтях следов тех углеводов, которые в свое время дали в целом материал для образования нефти.

В свете приведенных выше опытов выветривания машинного масла, олеиновой кислоты и пр., где образование сахаров никак не может быть связано с их предсуществованием в исходном материале, аргументация Хэкфорда, желающего в обнаруженных им углеводах видеть отзвук, свидетельствующий об углеводном материнском веществе нефти, теряет силу². В то же время высказанные соображения об абиогенном синтезе углеводов за счет медленного окисления органического вещества выигрывают в доказательности, так как лабораторные опыты находятся в полном соответствии с наблюдаемыми в природе фактами. Автору представлялось в высшей степени необходимым предпринять поиски природного материала, могущего расширить приведенные наблюдения Хэкфорда и осветить факты с чисто химической стороны. От ст. геолога Нефтяного института В. Б. Порфирьева автор получил образцы закированных песков из Закаспийской области. Высокая летняя температура и незначительное количество осадков могли и здесь способствовать образованию и сохранению сахаристых веществ, возникающих при естественном выветривании нефти.

Исследованию в основном подвергались закированные пески Боя-Дагской складки, занесенные из глубины взрывом нефтяных газов в толщу глини апшеронского яруса 25. Другая серия исследований касалась нестарых поверхностных закирований с о. Челекена-Сюрунджа.

Пески содержат переменное количество битума (0,1—14%), частично извлекаемого петролейным эфиром, частично бензолом.

Состав таких экстрактов явно указывает различные степени окисленности одной и той же исходной нефти для разных образцов.

В полном соответствии со степенью выветренности образцов стоит и нахождение в них углеводов: чем более окислен продукт,

¹ Ibid. cit.

² См. Н. А. Орлов, А. И. Горская и О. А. Радченко. Некоторые данные к углеводной теории происхождения нефти. Химия твердого топлива 6, 605—619 (1935).

тем отчетливее реакция на углеводы в водных и солянокислых экстрактах образцов. Наличие углеводов определялось реакциями Молиша, фурфурольной пробой, восстановлением Фелинговой жидкости и образованием фенолгидразонов; совокупность всех этих реакций не оставляет сомнений в углеводном характере воднорастворимых продуктов выветривания. После выпаривания водных экстрактов остается буроватая липкая масса с сильным запахом карамели. Всего было изучено 16 проб.

Результаты исследования некоторых образцов в сокращенном виде представлены в таблице³.

Следует подчеркнуть, что все исследованные образцы песков в большей или меньшей степени содержат карбонатные породы — обстоятельство, несомненно благоприятствующее образованию углеводов, как продуктов конденсации формальдегида.

Как в приведенных выше лабораторных опытах, так и здесь в некоторых случаях обнаружение углеводов удается лишь после предварительного гидролиза вещества соляной кислотой. Следует думать, что гидролиз освобождает углеводы из каких-то глюкозидоподобных их соединений с другими продуктами выветривания. Настоящих гуминовых кислот в исследованных образцах обнаружить пока не удалось. Очевидно, что выветривание битума не было достаточно интенсивным. Только в одном из ранее изученных образцов⁴ также с Боя-Дага выветривание привело к образованию тел, уже весьма близких к гуминовым.

Состав всей органической массы, пропитывающей этот песок, оказался весьма своеобразным — С — 45,42%, Н — 9,66%. Уже элементарный анализ указывает на преобладание скорее углеводного, нежели битуминозного материала. Путем слабого гидролиза кислотой удается изолировать из песка сироп, обладающий определенным запахом карамели и дающий качественные реакции на сахара. Остаток от гидролиза отдает щелочи гуминоподобные вещества, легко осаждаемое из раствора кислотами в виде бурых хлопьев С — 51,8% Н — 6,69%, экстрагированный затем хлороформом остаток отдает уже битум С — 75,36%, Н — 11,16%.

В дальнейшем оказалось⁴, что образование сахаристых веществ в результате выветривания нефти может иметь место и в природных условиях, совершенно противоположных тем, которые господствуют в Закаспийской области. В крайне загадочных углистых образованиях из силурийских известняков Новой Земли в условиях полярного климата и временной высокой влажности древняя нефть путем выветривания превратилась в гуминовые вещества с одновременным образованием растворимых в воде сахаров. Спиртовый экстракт упомянутых углистых известняков представлял собой карамелеподобную массу, дававшую те же реакции, что и описанная Поппом „гумалевая кислота“, образующаяся при глубоком выветривании гуминовых веществ. Гумалевая кислота близко стоит к сахарам и частично поддается брожению. Здесь процесс выветривания нефти зашел исключительно глубоко, так как наряду с сахаристым веществом (гумалевой кислотой) удалось обнаружить и меллитовую кислоту — продукт

* ¹ В. Б. Порфирьев. Нефтяное месторождение г. Боя-Даг—Сыртлан-Ли и проблемы его разведки. Труды Нефт. геол. развед. ин-та, сер. Б. вып. II (1932).

² Подробный экспериментальный отчет будет опубликован позже бывшей сотрудницей автора О. А. Радченко.

³ Н. А. Орлов. Природа № 12, стр. 24 (1933).

⁴ Н. А. Орлов и В. А. Успенский. Химия тверд. топлива № 8, стр. 673 (1934).

Место взятия пробы и характеристика геолога	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 9	№ 12	№ 14	№ 15
Боя-Даг. Закированный песок из тела кирового нека, прорывающего апшеронские глины	2	Боя-Даг. Проба из нека	Боя-Даг. Песок красноватой свиты, закированный по сбросу	Боя-Даг. Закированный песок апшеронской свиты, нефть попала в песок из трещины, связанных с неком	Боя-Даг. Минерализация по сбросу. Местами закирован. Возраст апшеронский	Челекен. Дагаджик. Светлый озерный песок. Красные зоны сильно выветренных песков, закированных по сбросам	Челекен. Сюринджа. Поверхностное закирование, повидимому, не старое	Челекен. Дюборад. Поверхностное закирование	Челекен. Закированный по сбросу песок
Общее содерж. битума	89,10	Следы	0,1	13,9	0,2	4,9	8,2	4,4	0,16
Остаток от прокаивания	91,07	89,10	90,91	80,23	87,62	87,90	85,16	87,42	89,55
Элементарный состав битума	C—82,92 H—11,35	79,76 11,00	76,36 11,93	81,81 10,96	73,82 10,94	83,75 13,25	77,44 10,17	77,53 9,98	80,67 10,77
Реакция на углеводы водного экстракта	Следы	Отриц.	Сильно положит.	Отрицат.	Положит.	Ничтожные следы	Сильно положит.	Сильно положит.	Слабо полож.
Реакция на углеводы солянокислого экстракта	Следы	Сильно положит.	Сильно положит.	Ничтожные следы	Отрицат.	Отрицат.	Сильно положит.	Слабо положит.	Отриц.
Содержание карбонатов, углекислоты в образцах	6,22	6,06	1,03	5,29	3,06	5,80	4,90	6,00	10,55
Характер битума:									
Кислотное число	9	—	—	6,6	116	—	19,2	13,0	46
Число омыления	28,8	67,8	199 омыл. почти нацело	27,5	203 омыл. почти нацело	—	39,1	37,5	80,1
Иодное число	19,3	—	—	17,6	22	7,5	13,3	25,7	—

окисления конденсированного ядра, входившего в состав гуминовых кислот, образовавшихся первоначально в результате выветривания исходной нефти.

Автор, разумеется, далек от мысли высказываться о возможности добывания сахаров путем медленного окисления органических веществ, например, нефти. Однако, постановка вопроса об абиогенном синтезе углеводов в природе, об образовании этих соединений вне участия живых организмов ему кажется заманчивой.

В своих классических „Очерках геохимии“¹ акад. В. И. Вернадский отмечает, что как муравьиная кислота, так и формальдегид всегда встречаются в виде следов и, будучи телами неустойчивыми в биосфере, не образуют больших скоплений и не переходят в более сложные органические соединения.

„Небиохимическое образование муравьиной кислоты и ее производных играет большую роль в новых спекуляциях об абиогенезисе (см., например, у Б. Мура). Оставляя даже в стороне эти умствования, всегда основанные на часто сомнительной аналогии, история первичных углеродистых минералов этого состава в земной коре интересна с точки зрения различных геологических проблем.

... Возможно, что, в конце концов, эти тела не безразличны в истории жизни на земле, подобно тому, как в ней имеют значение, с этой точки зрения, ювенильные воды и углекислота“.

Приведенные данные говорят за то, что превращение формальдегида, возникающего при выветривании органических веществ, в более сложные органические соединения — углеводы — факт, вполне реальный. Дальнейшая судьба последних теснейшим образом связана с основными вопросами геохимии углерода, т. к. вне зависимости от того, испытывают ли эти углеводы гумификацию или явятся субстратом для новых биогенных синтезов органического вещества, их роль будет одинакова — тормозить процесс обесценивания материи и рассеяния энергии.

Über die abiogene Synthese der Kohlenhydrate

N. A. Orloff

Der Autor konnte bei seinen Forschungen über den Verwitterungsprozess der organischen Verbindungen die Tatsache feststellen, dass sich infolge dieses Prozesses prinzipiell identische Humusstoffe bilden unabhängig von der chemischen Struktur des Ausgangsprodukts, das einer langsamen dauerhaften Oxydation (Verwitterung) in Laboratoriumsverhältnissen bei der Temperatur 110—115° ausgesetzt war. Um diese auffallende Tatsache aufzuklären wurden Untersuchungen der Verwitterungswischenprodukte solcher Stoffe, wie Paraffin, Maschinenöl, Oleinsäure, Brennschiefer und Balchaschit unternommen. Ständig konnten auf gewissen Verwitterungsstadien kohlenhydratartige Stoffe nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Stoffe muss als Resultat der Reaktion der Kondensation des Formaldehyds betrachtet werden, das bei der Oxydation, Verwitterung oder Verbrennung eines beliebigen organischen Stoffes als eines der letzten Produkte vor dem völligen Zerfall bis zu Kohlensäure und Wasser auftritt. Die weitere Verwandlung der Kohlenhydrate, die durch

¹ В. И. Вернадский. Очерки геохимии, стр. 325, IV, издание 1934 г.

die Kondensation des Formaldehyds auftreten, führt zur Bildung der Humusstoffe. Die Laboratoriumsversuche stimmen mit den Untersuchungsergebnissen auch einiger natürlichen Stoffe völlig überein.

In den mit Naphta durchdrungenen Sandproben, die an einigen Stellen des Transkaspischen Gebiets gesammelt wurden, konnten zuckerartige Stoffe in den Fällen nachgewiesen werden, wenn das Bitum einer genügenden natürlichen Oxydation (Verwitterung) ausgesetzt war.

Diese Ergebnisse zeigen, dass in der Natur eine Synthese der Kohlenhydrate vor sich geht, die mit der Lebenserscheinung nicht in Verbindung steht, selbst aber der Humificationsprozess der organischen Verbindungen muss als ein der Materieentwertung und der Energiezerstreuung entgegenwirkender Prozess angesehen werden.

Получение искусственных бензинов из непредельных газов в условиях парофазного крекинга

А. С. Осокин

Из лаборатории органической химии Саратовского государственного университета.

На основании работ последних лет, главным образом—американских и английских авторов, выяснилось с полной очевидностью, что при термической обработке в известных условиях непредельных газов из них можно получить путем полимеризации высшие углеводороды, дающие бензины и керосины. В зависимости от температурных интервалов, равно как и длительности обработки, выходы жидких продуктов сильно варьируют, но в общем в оптимальных условиях даже при незначительном контакте получается их из этилена в круглых цифрах до 36%, из пропилена и бутиленов до 40%, что представляет уже значительный практический интерес как с точки зрения получения из газов жидкого топлива, так и с точки зрения вообще получения из низших газообразных олефинов высших олефинов.

Для полимеризации простейших газообразных непредельных углеводородов в направлении получения из них бензинов выдвинуты за последнее время и катализаторы, как: хлористый алюминий $AlCl_3$, фосфорная кислота — H_3PO_4 и т. п. Но работы этого рода проводятся пока лишь в чисто лабораторных условиях, главным образом в автоклавах при длительности обработки от 3 до 5 часов.

Мы в наших опытах решили просмотреть явления полимеризации непредельных газов в условиях, более приближающихся к техническим, т. е. при коротком контакте, непрерывном продвижении тока газов, в условиях простого парофазного крекинга с использованием для ускорения полимеризации и увеличения процента выхода жидких углеводородов простейших природных катализаторов, главным образом кремнистого характера, как то: кремнистых глин, флоридина, пемзы и т. п. Мы испытали действие указанных веществ на уплотнение непредельных, в отличие от американских авторов (рассмотревших полимеризацию индивидуальных олефинов), на простых непредельных газах с содержанием олефинов не только в 40—50% (как это наблюдается при парофазном крекинге Джайро и у нас при окислительном крекинге—Дубровой), но и с содержанием их всего в 20% (как это наблюдается при некоторых жидкофазных крекингах и разных других пирогенетических процессах).

Чтобы яснее представить достигнутые нами результаты, мы произведем свой особый подсчет из всех полученных до сего времени материалов, касающихся чистых углеводородов, и на их фоне уже дадим свои цифры, относящиеся ближе к промышленным условиям

Мы разберем опыты с коротким контактом—в секундах (до минуты) затем коротко коснемся опытов при контакте в несколько минут—4-5 минут и, наконец, только лишь для сравнения, укажем на опыты в статических условиях с длительностью термической обработки непредельных углеводородов до 3 часов. Первой серии опытов мы придаем большее значение, ибо они ближе к практическим условиям; в них процесс разложения и полимеризации проходит в динамических условиях обыкновенного непрерывного парофазного крекинга. Опыты же второй и третьей серии, оттеняя особенности термической обработки непредельных углеводородов, представляют, однако, не столько практический, сколько теоретический интерес.

К опытам с краткой длительностью контактов относятся: 1) опыты Ватерманна и Тулленерса¹ (контакт 3,5—4,9 сек.), 2) опыты Хега и Уилера² (контакт 47,7—55,0 сек.), 3) опыты Уилера и Вуда³ (контакт 45,7—58,2 сек.). По опытам указанных авторов, в связи также с опытами Пиза⁴, можно видеть, что даже полимеризация первого непредельного углеводорода этилена начинается уже при не особенно высоких температурах — 450—500°C, но в этом интервале проходит только первая стадия полимеризации—получается почти исключительно бутен—C₄H₈. Далее, в интервале 500—600° начинают образовываться и жидкие продукты, но лишь в очень незначительных количествах, почти только в виде следов, и впервые определенные количества бензинов из этилена начинают получаться в условиях парофазного крекинга при 650°, после чего растут в количестве до 800°; именно этот интервал, а в особенности 750—800°, и является наиболее интересным в практическом отношении для получения из этилена искусственного бензина. После 800° начинается падение выхода жидких продуктов вообще и, в частности, бензинов; при этих высоких температурах начинает доминировать над всем процесс разложения всех высших углеводородов до метана и водорода.

Более детально о процессах полимеризации могут дать представление следующие цифровые данные:

Опыты полимеризации этилена
(При контакте в несколько секунд)

Ватерманн и Тулленерс.

Темп.	Вр. конт.	Жид. прод.	Бенз. до 180°	Тяж. масла.
600°	4,9	Сл.	Сл.	0
650°	4,9	9,7	9,1	0,6
700°	4,5	30,2	12,8	17,4
750°	—	—	—	—
800°	3,8	37,3	12,9	24,4
850°	—	—	—	—
900°	3,5	7,1	7,1	0

В этой таблице даны результаты опытов, проведенных при однократном пропускании этилена через кварцевую трубку с электрическим нагревом, причем цифры выхода жидких продуктов даны в процентах от веса взятого этилена. В бензинах авторами было констатировано большое количество бензола. Из жидких продуктов,

¹ Watermann und Tulleners.—Brennstoff Chem. II. 337—40 (1930).

² Hague and Wheeler.—J. Chem. Soc., 1929, 390—1, Fuel Science Practice 8, 560—87 (1929).

³ Wheeler and Wood.—J. Chem. Soc., 1930, 1819—28.

⁴ Pease.—J. Am. Chem. Soc., 52, 1158 (1920); ср. Pease and Chesebro Proc. Nat. Acad. Sci., 14, 472 (1928).

полученных в опыте при 800° (деготь?), при разгонке были получены следующие фракции:

до 100° 7%	300—400° 26%
100—200° 14%	Пек и уголь 20%
200—300° 30%	Газ и потери 3%

Опыты полимеризации этилена.

(При контакте до 1 минуты).

Уилер и Вуд.

Темп.	Вр. конт.	Жид. прод.	Бенз. до 170°	Тяж. масла.
600°	—	—	—	—
650°	58,2	1,5	—	—
700°	55,0	12,2	8,0	4,2
750°	52,5	28,2	16,5	11,7
800°	50,0	36,1	17,7	18,4
850°	47,7	31,4	13,3	18,1
900°	45,7	13,4	5,4	8,0

В этой таблице приведены результаты опытов, проведенных в вертикальной кварцевой трубке; цифры выхода даны также в процентах от веса взятого этилена.

Из жидких продуктов, полученных в опыте при 700°, большая часть, а именно до 50%, кипела до 110° и состояла, главным образом, из бензола, с некоторым количеством циклогексана и толуола; что же касается парафинов и нафтенных, то их, по определениям указанных авторов, во фракции до 110° не оказалось.

Если сравнивать приведенные данные Уилера и Вуда с данными Хега и Уилера, полученными только за год до первых, обращают на себя внимание некоторые отклонения в выходах жидких продуктов. Но в результатах опытов двух последних авторов даны также интересные цифры выходов бензольных фракций—65—93°:

Темп.	Выход бенз. фрак.	Темп.	Выход бенз. фр.
600°	—	800°	10,7
650°	—	850°	7,8
700°	6,6	900°	—
750°	13,1	Оптим. темп. — 750°	—

В таблице даны цифры выхода бензольной фракции в процентах от веса взятого этилена.

Что касается олефинов в газах, то при 650° в них превалирует бутен (3,8%), ему сопутствует в небольшом количестве бутадиев (0,3%); при 700° же количество бутена начинает снижаться (до 2,8%), количество же бутадиев несколько повышается (до 0,4%), и, что особенно характерно, появляется пропилен (в количестве 2,2%). При 750° количество всех олефинов снижается: бутена—до 1,5%, бутадиев—до 1,2%, пропилена—до 1,7%, а при 800—850° они почти исчезают. В вопросе об ацетилене расхождения между первыми и вторыми данными настолько велики, что их даже нет возможности сопоставить.

К опытам с длительностью контактов в 3—4 минуты относятся: 1. Опыты Фрея и Смита¹, 2. Цанетти, Сюдам и Оффнера².

Из опытов этих авторов видно, что и при длительности контакта до 4 минут этилен при температуре 575° полимеризуется лишь

¹ Frey and Smith. Ind Eng. Chem., 20, 948 (1928).

² Zanetti, Suydam and Offner. J. Am. Chem. Soc., 44, 2036—47 (1922).

³ Уч. Зап. С. Г. У.



в очень небольшой степени. Бензинов при этом почти не образуется; получается только небольшое количество бутена, немного пропилена и немного высших углеводородов. Более подробно выходы продуктов полимеризации в опытах Фрей и Смита можно видеть из следующих данных:

Опыты полимеризации этилена.
(При контакте в 4 минуты).

Фрей и Смит

Темп.	Вр. конт.	Бутен	Пропилен	Высш. углевод.
575°	4 мин.	1,2%	4,5%	2,5%

В таблице приведены данные, относящиеся к опытам в кварцевом сосуде. Цифры выражают процент от взятого этилена.

Что касается образования бутадиена, то он, по данным Цанетти, Сюидама и Оффнера, в интервале от 575 до 600° только едва начинает образовываться, и только ближе к 750° выход его достигает максимума—именно около 1%; выше же количество его опять снижается, и к 850° он совершенно исчезает.

Наконец, что касается опытов с большой длительностью контакта—именно до 3 часов, то о них дают представление данные Вуда¹, которые можно в отношении полимеризации свести в следующую таблицу:

Опыты полимеризации этилена.
(При длительности контакта в 3 ч.)

В у д.

Темп.	Вр. конт.	Остат.	Вошло в реак.	Высш. олеф.
400°	3 ч.	96,5	3,5	3,5
450°	3 ч.	92,0	8,0	8,0
500°	3 ч.	76,0	24,0	13,7
550°	3 ч.	55,1	44,9	7,9
600°	3 ч.	30,0	70,0	6,0
650°	3 ч.	19,0	81,0	4,2
700°	3 ч.	16,5	83,5	1,9
750°	3 ч.	8,2	91,8	0,7

Из этих опытов видно, при большой длительности контакта максимум выхода продуктов полимеризации достигается не при 800°, как это было в опытах с малой длительностью контакта у Уилера—Вуда и Хега—Уилера, а при 500°, но он выражается при этих условиях вместо 36,1% всего лишь 13,7%. При температурах в 500—550—575° наблюдается снижение выхода продуктов полимеризации уже вдвое, а к 800° выходы их падают до 0. Видно, что при большой длительности термической обработки продукты полимеризации вновь подвергаются разложению до простейших углеводородов, главным образом, метана, которого к 800° образуется до 70% от всего этилена, и параллельно этому образуется значительное количество водорода и кокса.

Таким образом, для полимеризации этилена в направлении получения из него бензинов наиболее благоприятны короткие контакты и температуры от 750 до 800°; при этих условиях достигается общий выход жидких продуктов в 36—37% с содержанием в этих бензинах авиобензина (по температуре кипения) в круглых цифрах до 18%.

¹ См. Hagucl and Wheeler. J. Chem. Soc. 1929, 391.

Для наглядного представления относительно способности этилена к полимеризации и образованию бензинов, мы приводим диаграмму выходов бензинов и тяжелых масел для контактов до 5 сек. и в 50 сек., изображая первое пунктирными линиями и второе—сплошными линиями (диагр. 1).

Мы в наших опытах решили просмотреть, насколько сильно будет полимеризоваться этилен не в индивидуальном состоянии, а в смеси его с другими углеводородами в газах крекинга, при содержании его в последних в сравнительно небольших количествах—от 8 до 16%.

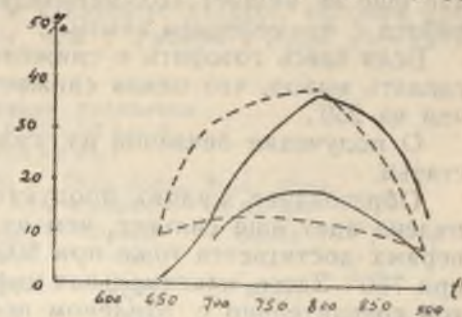


Диаграмма 1.

Опыты производились таким образом, что через железную трубку в 1 метр длины, диаметром 1,8 см, в одних опытах пустую, в других опытах с насадкой из того или иного катализатора, пропускался газ. Опыты производились при 600°; зона нагревания была в 30 см.

Газ после обработки направлялся в холодильник, затем через склянки—в поглотительный аппарат—в 8 стеклянных шариков, наполненных соляровым маслом, после чего он пропускался в газометр, где измерялся, и отсюда он брался для анализа. Температура измерялась пирометром с миллиамперметром. Газ пропускался со скоростью 5 литров в час.

Оказалось в результате, что в трубке без насадки этилен полимеризуется при 600° лишь в очень слабой степени, всего на 6—8%; в трубках же с насадками даже из железной стружки полимеризация значительно увеличивается и доходит до 26%, считая на взятый в газе этилен; но особенно активными катализаторами оказались кремнистые материалы и из них сильнее других—пемза; уплотнение с последней дошло до 90,2%.

Таким образом, если сравнить эту полимеризацию с полимеризацией в кварцевых трубках без всяких катализаторов, то получится следующая картина:

Полимеризация этилена без катализаторов и с катализаторами.

(При темп. 600—650° вр. конт. ок. 55 сек.)

Полимеризация без катализаторов (По опытам Уилера и Вуда)	Полимер. с жел. струж. (По наш. опытам)	Полимер. с пемзой (По наш. опытам)
5,6%	26,0%	90,2%

Все цифры в этой таблице даны от общей первоначальной массы взятого для опыта в газе этилена; показательность их чрезвычайно рельефна.

Можно сказать, что с железными стружками при 600° достигаются почти те же самые результаты, как без них—около 700°, т. е. они снижают температуру процесса приблизительно на 100%. Под влиянием же пемзы достигнуты совершенно разительные результаты: в реакцию полимеризации вошло такое количество этилена, какое без катализаторов совершенно не достигается. По выше приведенным цифрам Уилера и Вуда можно видеть, что при простой термической обработке превращается в жидкие продукты максимум 36,1% этилена, да в бутилен и бутадиен около 0,2%, а всего—36,3%; при температурах же выше 800° идет разложение всех продуктов до ме-

тава и водорода и количество полимеризатов падает в начале до 31,4%, а потом до 13,4%. Таким образом, указанные исключительные результаты вообще достижимы только при 600°, когда разложение еще не мешает полимеризации, а такие условия создает только работа с применением пемзы.

Если здесь говорить о снижении температуры процесса, то можно сделать вывод, что пемза снижает температуру процесса не меньше чем на 250°.

О получении бензинов из газообразных олефинов см. в конце статьи.

Образование жидких продуктов и, в частности, бензинов из пропилена идет еще сильнее, чем из этилена, причем максимум выхода первых достигается тоже при 800°, а максимум выхода вторых даже при 750°. Здесь максимальная цифра общего выхода жидких продуктов сравнительно с этиленом повышается, доходя почти до 41%, а цифры выхода бензинов до 170 повышаются в круглых цифрах до 20,5%. Более подробно выходы и тех и других продуктов, а также в отдельности тяжелых масел можно видеть из следующих данных Уилера и Вуда¹

Опыты полимеризации пропилена.
(При контакте 45,7—58,2 сек.)
Уилер и Вуд.

Темп.	Вр. конт.	Жид. прод.	Бенз. до 170°	Тяжел. масла
600°	—	—	—	—
650°	58,2	5,2	3,2	2,0
700°	55,0	20,3	12,9	7,4
750°	52,5	35,6	20,4	15,2
800°	50,0	40,6	19,0	21,6
850°	47,7	33,8	14,6	19,2
900°	45,7	11,9	6,8	5,1

Цифры этой таблицы означают проценты жидких продуктов от веса взятого пропилена; они относятся к опытам, проведенным в вертикальной кварцевой трубке.

Что касается состава жидких продуктов, то оказалось, что при опытах в 650° в них содержатся, главным образом, непредельные нафтены—циклогексены; в продуктах же, полученных при 700°, оказались преимущественно ароматические углеводороды—бензол и толуол, причем отношение бензола к толуолу больше, чем в случае полимеризации этилена. В легких фракциях бензинов, кипящих до 110°, нафтенов и парафинов совсем не было найдено.

Что касается далее состава полученных газов, то в них обращает на себя внимание содержание этилена и бутилена; процент в этих газах этилена в интервале от 700 до 800° доходит от 20 почти до 40, процент же бутиленов останавливается на сравнительно небольшой цифре—от 4 до 6. Содержание бутадиена при 650° равно 0,2%, к 700° повышается до 0,6%, около 750° понижается вновь до 0,4% и к 800° падает до 0,3%.

Опыты Херда и Мейнерта² по термической обработке пропилена, сделанные также в кварцевых трубках, показали в дополнение к опытам Уилера и Вуда, что для полимеризации пропилена в жидкие продукты и, в частности, в бензины время контакта имеет гораздо большее значение, чем для этилена.

При контакте гораздо более коротком, чем у Уилера и Вуда, они получили выходы жидких продуктов почти в два раза меньше; при контакте около 55 сек., т. е. таком же, как и Уилера и Вуда, они получили те же выходы, что и указанные авторы; наконец, при контакте гораздо более длительном, чем у Уилера и Вуда, получали выходы в два раза выше.

Опыты полимеризации пропилена.
(При контакте в 25—30 сек.)
Херд и Мейнерт

Темп.	Вр. конт.	Вошло в реак. от вз. кол.	Жид. прод. от вошед. в реак.	Жид. прод. от вз. для опыта
600°	30	—	—	—
650°	30	16,0	неми.	неми.
700°	25	50,8	27,6	14,0

Опыты полимеризации пропилена.
(При контакте в 53 сек.)
Херд и Мейнерт.

Темп.	Вр. конт.	Вошло в реак. от вз.	Жид. прод. от вошед. в реак.	Жид. прод. от взят. для опыт.
600°	53	—	—	—
650°	53	—	—	—
700°	53	72,5	24,0	17,4

Опыты полимеризации пропилена.
(При контакте 2 м.—2 м. 5 сек.)
Херд и Мейнерт.

Темп.	Вр. конт.	Вошло в реак. от вз.	Жид. прод. от вошед. в реак.	Жид. прод. от взят. для опыт.
600°	2 м. 5 сек.	26,7	21,0	5,6
650°	2 м.	59,3	15,4	9,1
700°	2 м.	—	—	—

Наконец, интересен также опыт Херда и Мейнерта с пропиленом, проведенный при 950°, но с длительностью контакта 0,5 сек.; в этом случае вошло в реакцию 95,2% пропилен и в результате получилось жидких продуктов от вошедшего в реакцию пропилен 20,8%, что составляет на взятый для опыта или начальный пропилен 19,8%.

Для большей наглядности все полученные данные по полимеризации пропилен можно представить и для опытов с разной длительностью контакта в виде следующей диаграммы с изображением кривых, для очень коротких контактов, для более длительных контактов пунктирными линиями, для опытов же с длительностью около 53 сек.—сплошными линиями (диагр. 2).

При проведении опытов полимеризации пропилен мы в наших опытах брали не индивидуальный пропилен, а газы, в которых его содержалось всего от 2 до 4%. Можно было опасаться, удастся ли полимеризовать пропилен при содержании его в столь малом проценте, но, рассчитывая его общее количество в опытах от 100 до 200 куб. см, мы убедились, что он уплотняется довольно энергично.

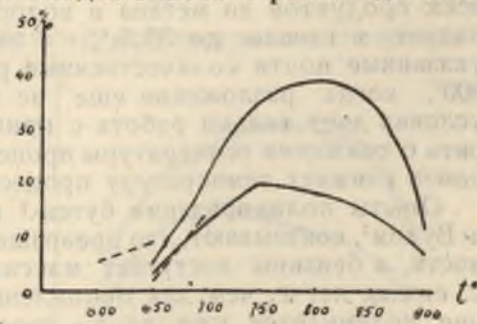


Диаграмма 2.

¹ Wheeler and Wood. J. Chem. Soc. 1930, 1819—

² Hurd and Meinert. J. Am. Soc. 52, 4978—90 (1930).

При опытах газ пропусклся через железную трубку в 1 метр длиною и диаметром 1,8 см; при одних опытах—через пустую, в других использовались те или иные катализаторы. Температура, при которой производились опыты, равнялась 600°; зона нагрева была 30 см. Скорость пропускания газа была 5 литров в час. Температура измерялась пирометром с миллиамперметром.

После обработки газ направлялся в холодильник, далее через склянки в поглотительный аппарат в 8 стеклянных шариков, наполненных соляровым маслом, после чего он пропусклся в газометр, где измерялся и отсюда брался для анализов.

В результате оказалось, что в трубке без катализаторов пропилен полимеризуется при 600° лишь в слабой степени—не больше 10%; с катализаторами же—с железными стружкам—полимеризация значительно усилилась, доходя до 32,0%, считая на взятый в газе пропилен; но особенно энергичными катализаторами оказались кремнистые материалы, и из них сильнее всех пемза, уплотнение с которой до 96,0%.

Таким образом, если сравнить данную полимеризацию с полимеризацией, проводимой в кварцевой трубке без катализаторов, то получится следующая картина:

Полимеризация пропиленов без катализаторов и с катализаторами.
(При темп. 600—650° и вр. конт. около 55 сек)

Полимер. без катал.-ов. (По опытам Уилера и Вуда)	Полимер. с жел. стружкой. (По нашим опытам)	Полимер. с пемзой. (По нашим опытам)
9,5%	32,0%	96,0%

Все цифры в этой таблице даны от общей первоначальной массы взятого для опыта в газе пропилен; нельзя не видеть, что они очень показательны.

Можно сказать, что с железными стружками при 600° получаются такие результаты, которые без них не достигаются даже при 700°, т. е. они снижают температуру процесса не меньше, чем на 125°. Под влиянием же пемзы нами достигнуты почти количественные выходы полимеризатов: в реакцию полимеризации вошло такое количество пропилен, какое без катализаторов совершенно не достигается. По цифрам Уилера и Вуда можно видеть, что при простой термической обработке превращается в жидкие продукты максимум всего 40,6% пропилен, да в бутен и бутадиен 0,8%, а всего 41,4%. При температурах же выше 800° идет разложение всех продуктов до метана и водорода и количество полимеризатов падает в начале до 33,8%, а затем до 11,9%. Таким образом, указанные почти количественные результаты достижимы только при 600°, когда разложение еще не мешает полимеризации,—а такие условия дает только работа с применением пемзы. Если здесь говорить о снижении температуры процесса, то можно сделать вывод, что пемза снижает температуру процесса не меньше, чем на 250°.

Опыты полимеризации бутен-1 и бутен-2, произведенные Уилером и Вудом¹, показывают, что превращение в жидкие продукты и, в частности, в бензины достигает максимума уже в интервале 700—750°, т. е. еще легче, чем для пропилен; и даже при 650° это превращение поднимается уже до $\frac{3}{4}$ своего предела, равняющегося тоже в округленной цифре 40% на взятое для опыта начальное количество этих углеводородов.

¹ Wheller and Wood. J. Chem. Soc. 1930, 1819—28.

Подробно полученные результаты можно видеть из следующих данных, где первые цифры выходов относятся к бутен-1, вторые цифры к бутен-2.

Опыты полимеризации бутенов 1 и 2.
(При контакте 45,7—61,5 сек.)
Уилер и Вуд.

Темп.	Вр. конт.	Жид. прод.	Бенз. до 170°	Тяжел. масла.
600°	61,5	12,9—5,2	6,5—1,4	6,4—3,8
650°	58,2	29,8—27,0	20,3—17,2	9,5—9,8
700°	55,0	35,8—37,0	23,6—25,8	12,2—11,2
750°	52,5	39,6—39,6	22,4—23,2	17,2—16,4
800°	50,0	39,4—37,9	19,9—18,6	19,5—19,3
850°	47,4	35,0—31,6	16,2—14,2	18,8—17,4
900°	45,7	13,9—12,4	7,8—6,1	6,1—6,3

Что касается полученных жидких продуктов, то в опытах при 600° оказалось, что они состоят, главным образом, из двух групп непредельных циклических углеводородов, из которых в первую в преобладающем количестве входит циклогексен и метилциклогексен, а во вторую—циклогексадиен и метилциклогексадиен. Эти углеводороды образовались, вероятно, комбинированием из бутенов и бутадиена с этиленом и пропиленом. Ароматических же углеводородов при температуре в 600° образуется только очень немного. В общем, жидкие продукты в данных опытах были представлены, главным образом, легкими фракциями, кипевшими на 81,5% до 117°.

Жидкие же продукты, полученные из опыта при 650°, состояли из ароматических углеводородов: они кипели на 70% всей их массы при температуре ниже 110° и на 83,4% выкипали ниже 150°. В легких частях этих продуктов, кипевших до 110°, не были обнаружены ни нафены, ни парафины.

В газах процент бутадиена был значительно больше, чем в опытах с этиленом и пропиленом; максимум его получался при 650°; подробнее об его выходах можно судить по следующим цифрам, относящимся в отдельности к бутен-1 и бутен-2, считая на их начальные количества.

Выходы бутадиена.

Темп.	Из бутен-1	Из бутен-2
600°	0,9	0,8
650°	1,7	1,7
700°	1,4	0,9
750°	0,2	0,4
800°	—	—

Для большей наглядности полученные результаты по полимеризации бутен-1 и бутен-2 можно представить в виде следующей диаграммы с изображением выходов бензина и тяжелых масел для бутен-1 сплошными линиями и для бутен-2—пунктирными линиями (диагр. 3).

Что касается изобутена, то данные его способности к полимеризации можно взять из работ Херда и Спенса¹. Эти данные, к сожалению, не так полны, как соответствующие данные, относящиеся к бутен-1 и бутен-2; но все-таки по ним, по крайней мере, для интер-

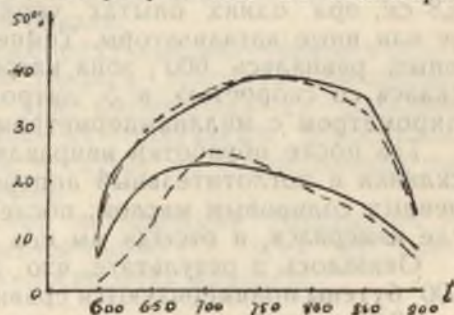


Диаграмма 3.

¹ Hurd and Spence. J. Am. Chem. Soc., 51, 3561-72 (1929).

вала 600—700°, можно составить себе вполне ясное представление. Прежде всего, интересно, как разлагается изобутелен при 700°: оказывается, что он в этих условиях, при контакте от 12 до 18 сек., на каждые 100 молей дает 59 молей метана, 20 молей водорода, 20 молей пропилена и очень немного изобутана и этилена. Картину его полимеризации можно видеть из следующих цифр.

Опыты полимеризации изобутена.
(При контакте от 12 до 27 сек.)
Херд и Спенс.

Темп.	Вр. конт.	Вошл. в реак. от вз. изобут.	Жид. прод. от вошед. в реак. изобут.	Жид. прод. от вз. для оп. бут.
600 (599)°	18,0	1,2	—	—
680 (652)°	13,0	11,1	63,0	7,0
650 (652)°	27,0	22,7	39,6	9,0
700°	12,0	30,2	46,6	14,1
700°	18,0	47,7	63,0	30,0

Что касается жидких продуктов, полученных из изобутенов при 700°, то они оказались состоящими больше чем наполовину из бензола и толуола. Объяснение образования здесь ароматических углеводородов, — особенно при указании Херда и Спенса, что при разложении изобутена, главным образом, отщепляется метан и образуется пропилен, образование же бутадиена было совершенно отвергнуто, — является более затруднительным, чем при бутенах 1 и 2.

Если там возникновение бензола и толуола можно объяснить стадией образования бутадиена, то здесь возникает вопрос, — не может ли бензол происходить и из пропилена. Один из американских авторов — Гролл в своих последних работах становится на эту именно точку зрения, подчеркивая, что пропилен дает большее количество ароматики, чем этилен.

При работе, направленной к изучению полимеризации бутенов, мы в наших опытах взяли не индивидуальные бутены, а газы, в которых содержалось от 0,8 до 2,2% бутенов. Это содержание было столь мало, что являлось интересным определить, произойдет ли в данном случае полимеризация; но, рассчитывая его общее количество в опытах от 40 до 100 куб. см, мы убедились, что он уплотняется очень сильно. Опыты полимеризации бутенов проводились в условиях, аналогичных полимеризации этилена и пропилена. Газ пропускался через железную трубку длиной в 1 метр и диаметром 1,8 см, при одних опытах через пустую, в других использовались те или иные катализаторы. Температура, при которой проводился опыт, равнялась 600°; зона нагревания была в 30 см. Газ пропускался со скоростью в 5 литров в час, температура измерялась пирометром с миллиамперметром.

Газ после обработки направлялся в холодильник, затем через склянки в поглотительный аппарат в 8 стеклянных шариков, наполненных соляровым маслом, после чего он пропускался в газометр, где измерялся, и отсюда мы его брали для анализа.

Оказалось в результате, что в трубке без катализаторов при 600° бутены полимеризуются сравнительно в небольшом количестве — до 13%, в трубке же с железными стружками полимеризация достигла 96,0%, считая на взятые в газе бутены, и особенно сильна полимеризация бутенов в присутствии пемзы, как катализатора, где выход, считая на взятые в газах бутены, достигает 100%. Следова-

тельно, если сравнить данную полимеризацию с полимеризацией, проводимой в кварцевой трубке без катализаторов, мы будем иметь следующие цифры:

Полимеризация бутен-1 и бутен-2 без катализаторов и с катализаторами.
(При температуре 600—650° и вр. конт. ок. 55 сек.)

Полимер. без катал. (По опыт. Уилера и Вуда)		Полимер. с жел. струж. (По нашим опыт.)		Полимер. с пемзой (По нашим опыт.)	
Бутен-1	Бутен-2	Бутен-1	Бутен-2	Бутен-1	Бутен-2
29,8	27,0	96,0		100,0	

Все цифры в этой таблице даны от общей первоначальной массы взятых для опыта в газе бутенов; они являются еще более показательными, чем в случае полимеризации пропилена.

Как видно, полимеризация бутенов при 600° с железными стружками дает такие результаты, которых невозможно вообще достигнуть ни при каких температурах в условиях полимеризации без катализаторов; под влиянием же пемзы достигнуты количественные выходы полимеризатов.

По цифрам Уилера и Вуда видно, что при простой термической обработке бутены превращаются в жидкие продукты максимум: бутен-1 — 39,6%, бутен-2 — 39,6%. При температурах же выше 800° идет разложение всех продуктов до метана и водорода и количество полимеризатов падает в начале до 39,4% и 37,9% (для бутенов 1 и 2), а затем до 13,9% и 12,4%.

Наконец, амилены, по опытам Норриса и Рейтера¹, при крекинге в кварцевой трубке при 600° полимеризуются в жидкие углеводороды на 33% (эти данные относятся к пентену-2), а при 750°—790°, по данным Хабера и Эхельгайзера², на 45,2%. Эти данные относятся к 3 метилэтилену, который, как углеводород, более устойчивый, разлагается, например, при 625°, наполовину меньше, чем пентен-2 при 600°. Жидкие продукты, получившиеся в результате полимеризации амиленов, содержали лишь немного бензола, в главной же своей массе состояли из ненасыщенных углеводородов. Газы, получившиеся при этом же, состояли наполовину из метана, наполовину из непредельных углеводородов: бутенов, бутадиена, пропилена и этилена. Соотношение этих последних газов в молях было приблизительно следующее: бутадиена — 30, бутенов — 27, пропилена — 21 и этилена — 15. Здесь обращает на себя внимание большее содержание в газах бутадиена.

Мы в наших опытах остановились, главным образом, на полимеризации этилена, пропилена и бутенов; и мы указали выше, что уже бутены в наших условиях полимеризовались почти нацело; поэтому амилены мы специально не рассматривали.

Что же касается, наконец, жидких продуктов, получаемых в результате полимеризации непредельных газов в условиях парофазного крекинга с катализаторами, то при поглощении их соляровым маслом в случае железных стружек их получается относительно немного, не больше 1/6 от теории; в случае же пемзы жидких продуктов получается до 70% от теории.

Разгонка этих жидких продуктов на фракции показывает, что собственно бензинов в них содержится около 2/3 всей их массы; последняя же 1/3 приходится на керосиновую фракцию.

¹ Norris and Reuter. J. Am. Chem. Soc., 49, 2624 (1927).

² Haber. Ber., 29, 2691 (1896). Haber und Oechelhäuser. J. Gasbel 39, 799, 805, 813, 830 (1896).

Нами получены при фракционировке этих продуктов следующие результаты:

I фрак.	65 — 150°	36 — 38%
II	150 — 200°	30 — 32%
III	200 — 300°	34 — 30%

Главной задачей данной нашей работы было выяснение условий получения максимальных выходов бензиновых фракций из непредельных газов; исследование же природы полученных бензинов представляет много интересных особенностей и будет изложено нами в особой статье; но укажем, что получаемые при 600° из непредельных газов бензины состоят, главным образом, из непредельных соединений.

Мы надеемся, что произведенные нами эксперименты полимеризации непредельных газов в бензины могут быть доведены до промышленных форм, над чем мы и имеем в виду поработать дальше.

Выводы.

1. Этилен, пропилен и бутены способны в условиях простой термической обработки, даже при контакте в 50 сек., полимеризоваться в жидкие продукты, но только эта полимеризация в сколько-нибудь заметных размерах (от 2 до 10%) происходит лишь при температуре выше 650° для этилена и пропилена и 600° для бутенов.

2. Максимум жидких продуктов образуется лишь при 800° для этилена и пропилена, 700° для бутенов, причем этот максимум доходит только до 36% для этилена и около 40% для пропилена и бутенов.

3. Сравнительно небольшие предельные выходы конденсатов из непредельных газов в условиях обычного парофазного крекинга объясняются тем, что при 600° процесс полимеризации при коротком контакте еще не успевает пройти достаточно глубоко; при 800° же сильно развиваются обратные процессы распада всех веществ до метана и водорода.

4. Содержание бензинов с температурой кипения до 175° в получающихся жидких продуктах достигает обычно 50—60,0% от этих продуктов, или при максимуме выхода жидких продуктов 36—40%; это выражается в 18—22% на исходное количество непредельных углеводородов.

5. Наши опыты, направленные к выяснению полимеризации непредельных углеводородов в промышленных газах с содержанием: этилена—всего от 8 до 16%, пропилена—от 2 до 4% и бутенов—от 0,8 до 2,2%, показали, что процессы полимеризации непредельных вместо простой термической обработки, при обработке в присутствии кремнистых катализаторов, идут очень энергично даже уже при 600°.

6. Если выходы жидких продуктов из непредельных газов под влиянием железных стружек (что было взято нами для сравнения) достигают при этилене 26,0%, при пропилене—32,0%, то под влиянием кремнистых катализаторов, в особенности пемзы, эти выходы доходят до 90,2% и до 96,0%; что же касается бутенов, то они полимеризуются при 600° под влиянием даже уже железных стружек на 96,0%, а под влиянием пемзы—на все 100%.

7. Высокие выходы жидких продуктов из непредельных газов возможны только при действии катализаторов, которые позволяют, как мы нашли, снижать температуру до 600°, давая в то же время, как, например, пемза, почти полные превращения непредельных в жидкие продукты.

8. Искусственные бензины в полученных нами в наших опытах жидких продуктах составляют 68—70% общей массы этих продуктов, что, как мы надеемся, откроет перед этим процессом в указанных нами формах широкие практические перспективы.

Die Darstellung von künstlichen Benzinen aus ungesättigten Gasen.

A. S. Osokin.

Die Forschungen der letzten Jahre, hauptsächlich der amerikanischen und englischen Autoren, zeigten, dass die reinen gasförmigen Olefine bei einfacher thermischer Bearbeitung leicht in flüssige Produkte polymerisieren, angefangen von der Temperatur 650° und liefern ein Maximum bei der Temperatur von 750—800°. Dieses Maximum steigt bis auf 36—40% von der Gesamtmenge der bei den Versuchen verwendeten Olefine. Auf Grund dieser Ergebnisse schlossen wir bei unseren Untersuchungen den Polymerisationsprozess der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe angepasst den technischen Verhältnissen zu verfolgen und zwar nicht für reine Kohlenwasserstoffe, sondern für Gewerbegase mit einem Olefingehalt von nicht mehr als 20%.

Indem wir bei unseren Versuchen einerseits Eisenspäne und andererseits Siliciumenthaltende Katalysatoren, nämlich Bimsstein verwendeten, fanden wir, dass die Polymerisationstemperatur bis auf 600° sinkt, wobei sich bei dieser Temperatur in flüssige Produkte verwandeln: der Äthylenteil mit Eisenspänen bis 32%, mit Bimsstein—bis 92%, die Propylen- u. Butenteile aber bis 96—100%.

Diese Ergebnisse können mit Erfolg in der Technik ausgenützt werden, desto mehr, da die erhaltenen flüssigen Produkte bei der Fraktionierung bis 60% künstliche Benzine liefern.

Крекинг нефтепродуктов под влиянием различных катализаторов.

З. И. Торгашина.

Из лаборатории органической химии Саратовского государственного университета.

Обыкновенные крекинги нефтепродуктов, без катализаторов, как жидкофазный, так и парофазный, развились к нашим дням в большие промышленные операции, с переработкой миллионов тонн сырья в год на агрегате; крекинги же с катализаторами, за исключением разве систем Джайро и Лимона, в общем не получили распространения. Причина этого заключается в том, что при переработке тяжелых нефтепродуктов—мазатов в больших массах, катализаторы быстро забиваются коксом и вследствие этого теряют активность. Нам тоже кажется, что для крекинга тяжелых нефтепродуктов, и при этом—в массовой постановке, для получения легких горючих масел, разные гетерогенные катализаторы едва ли вообще могут быть применимы; но для крекинга средних масел и особенно керосиновых дистиллатов для удовлетворения специальных задач, например, химических производств, такие крекинги, по нашему мнению, могут иметь, в известных случаях, большое значение. Применение катализаторов в этом последнем направлении особенно ценно потому, что оно дает повышение выходов олефинов как в газах, так и в жидкостях, а также и повышение выходов ароматических углеводородов. Если же не особенно двигаться в сторону получения увеличенных выходов непредельных и ароматики, то катализаторы дают возможность, часто довольно значительно, понижать температуру процесса.

До настоящего времени произведено уже большое количество различных экспериментов с катализаторами, среди которых испытаны: свободные металлы, окислы, соли, уголь в разных видах и разные кремнистые материалы — фарфор, глина, каолин, флоридин, пемза и др.

Из металлических катализаторов железо, никкель, олово, благородные металлы восьмой гр.—платина, палладий, осмий—в смысле получения бензинов и содержания непредельных и ароматических в них никаких положительных результатов не дали; они вследствие увеличения выделения угля и водорода из молекул углеводородов скорее ухудшают процесс образования бензинов и непредельных с ароматическими, чем улучшают его. И только разве медь может быть признана здесь положительным агентом, задерживающим выделение угля и повышающим образование ароматики, с доведением ее в получающемся жидком продукте до 26%, из которых 21% приходится на бензол и толуол и 5% на ксилол.

Из окислов наиболее активными для крекинга оказались окислы железа, перекись марганца, окислы алюминия и окисел хрома, а также и окись цинка. Первые из этих окислов использованы даже

в промышленной установке Джайро; другие же из перечисленных катализаторов могут быть характеризованы как агенты, усиливающие дегидрогенизацию и облегчающие процесс разрыва цепей.

Что касается солей, из которых испытаны, главным образом, галогенидные соли, как хлористый цинк, хлористый никкель, хлористый кобальт и хлористый алюминий, то о них можно сказать, что хлористый цинк почти в три раза ускоряет процесс крекирования, хлористый алюминий сильно понижает температуру разрыва цепей и дает высоко-гидрогенизированный продукт, что имеет большое значение для получения легких предельных бензинов, но не представляет никакой ценности для химических целей и т. д.

Уголь, в разных его видах, оказывает, несомненно, большое влияние на крекинг, усиливая в некоторых случаях выход ароматики и облегчая вообще крекирование. Есть опыты, показывающие, что в условиях ароматизации—при температуре 700° в железной трубке в присутствии сажи на кусках фарфоровой трубки получается до 50% смолы с 12—13% толуола.

Кремнистые материалы указываются в целом ряде патентов, но сведения о них в общей литературе чрезвычайно скудны. Действие их остается не ясным, и применение их в промышленных установках неизвестно.

Мы в наших опытах пошли как раз в сторону применения этих последних катализаторов и, сравнив их, с одной стороны, с действием железных стружек, а, с другой стороны—известняка, нашли, что они действуют на процесс крекинга очень энергично и могут быть полезны как для получения непредельных газообразных углеводородов для химических целей, так и для снижения температуры вообще крекинга.

Ценность низших газообразных олефинов для химических целей уже достаточно оценена; из них в настоящее время уже в широких размерах фабрикуются следующие ценные химические продукты: гликоль, диоксан, целлозольвы, изопропиловый и изобутиловый алкоголь, галогенные производные, этиленоксид, триэтанолламин и т. п.

Эта химия, исходящая из нефтяных крекинггазов, уже получила солидное развитие в США. В момент ее первых успехов она была освещена у нас в статье В. В. Челинцева в журнале Комитета по химизации „Наука и социалистическое строительство“ в 1930 г., затем она была развита им же в докладе на Менделеевском съезде, в г. Харькове, напечатанном в трудах этого съезда. В последнее время она была хорошо представлена в статье С. Ellisa в американском журнале „Ind. d. Engin chemistry“ 1924 г., стр. 827, под заглавием „Перспективы нефтяной химической промышленности“. Последний автор насчитывает видных продуктов из нефти уже около 20 и подчеркивает, что они нужны не только для химической промышленности и общего хозяйства, но и для правильной современной прогрессивной постановки нефтяного хозяйства.

Достаточно взглянуть на список продуктов, какие теперь применяются для селективной очистки нефтепродуктов, для получения лучших смазочных масел, чтобы убедиться, какой здесь совершился переворот. Мы сошлемся в этом отношении, например, на статьи, появившиеся в журнале „Chem. d. Metallurg Engineering“ за 1935 г., стр. 243 и 246, с знаменательным заглавием „Революция в нефтяном деле“. Здесь указывается, какое большое количество нефтяных предприятий США уже пользуется для этих целей органическими растворителями. Старые средства, в виде серной кислоты, натронной щелочи, флоридина, уже недостаточны для новых целей; здесь требуются разделители отдельных групп углеводородов, например,

парафинов и нафтенов, вещества, понижающие точку застывания, вещества, удаляющие полнее твердые продукты и т. д.

Список этих химикалий на заводских предприятиях уже порядочный; в него входят такие вещества, как нитробензол, фенол, крезоловая кислота, хлорекс или дихлор-эфир, фурфурол, ацетон, дихлор, трихлор-этилен и т. п. Как стабилизаторы масел нашли применение многие антиоксиданты. Для понижения точки загустевания моторных продуктов получили распространение некоторые хлорированные парафины. Нефтяная промышленность вообще, по словам А. L. Davis'a (журн. „Chem. a. Metallurg Engineering“ 1934 г., стр. 136), является в настоящее время солидной потребительницей различных химикалий.

Но в то же время удивительной особенностью нефтяной промышленности является то обстоятельство, что почти все указанные химикалии нефтяная промышленность может сама для себя производить, пользуясь непредельными газами и ароматическими углеводородами. В США нефтяные крекингзаводы уже обросли довольно большими химическими комбинатами, дающими стране большое количество полезных химических продуктов алифатического ряда, уже выдвинувших США на первое место в мире в этом отношении; нужда в этих продуктах у нас колоссальная, а поэтому пора и нам взяться за организацию предприятий, использующих непредельные и ароматические углеводороды, получающиеся из нефти.

Вот почему для нас были особенно интересны опыты по получению газов с максимальным количеством непредельных, с возможно большим снижением при этом температуры крекинга. Результаты наших опытов мы излагаем ниже в экспериментальной части.

Экспериментальная часть.

Для крекирования был применен керосиновый дистиллат, отогнанный точно в интервале $200-300^{\circ}$; он характеризовался следующими константами: $d_{40}^{20} = 0,8240$, $R_{20} = 1,4539$.

В качестве кремнистых катализаторов были испытаны: пемза, кремнистая глина (опока), обыкновенная красная глина, зола горючих сланцев и для сравнения с этими материалами было обследовано влияние на расщепление углеводородов, в тех же самых условиях, также железных стружек и известняка.

Опыты производились в железной трубке, через которую пары углеводородов проходили над указанными контактными веществами в течение того или другого определенного времени при $t = 640^{\circ}$. Совершавшийся в этих условиях парофазный крекинг сильно зависел от характера насадки, и по выходам газов и жидких погонь, а также их непредельности можно было ясно видеть, какие из взятых контактных веществ являются наиболее активными, а какие наименее активными.

Длина трубки была один метр, слой контактного вещества—20 см, время прохождения паров через раскаленную зону при длительности опыта в 1 час и количестве пропускаемого керосинового дистиллата 100 г было—36 сек., при длительности в 2 часа—72 сек., при длительности в 4 часа—144 сек. и т. д.

Опыты производились при 640° , причем температура измерялась пирометром с миллиамперметром. Обогревание системы было электрическое.

Все контактные вещества применялись в виде кусочков одинаковой величины, именно диаметром в 5 мм.

Все ниже приводимые данные относятся к 100 г керосинового дистиллата.

Результаты опытов мы представляем в таблицах выходов газов и жидких продуктов и в таблицах количеств непределенных в газах и жидких веществах, иллюстрируя, вместе с тем, эти данные диаграммами.

Выход газов в л.

Контактные вещества	Длительность опыта				
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
1. Железные стружки	6,0	13,2	18,0	21,0	24,0
2. Известняк	8,2	14,0	24,8	25,4	26,2
3. Пемза	6,4	7,6	27,0	28,4	29,2
4. Опока	12,2	22,0	26,0	34,1	36,4
5. Глина	15,0	23,0	26,0	31,4	36,0
6. Сланцевая зола	1,1	6,4	33,0	38,8	44,0

При длительности введения вещества 100 г в 1—2 часа, видимо, продукты еще не успевали разлагаться в должной мере; поэтому для этих интервалов в цифрах имеются колебания, но для опытов длительностью в 4—6—8 час. наблюдаются уже совершенно правильные градации. Что касается сланцевой золы, то она при 1—2 часах еще не показывает своей настоящей активности, но при 4—6—8 ч. она выходит на первое место. Всего быстрее развивали свою активность опоки и глины, но в конечном итоге они уступают сланцевой золе.

На диаграмме эти данные выразятся следующим образом:

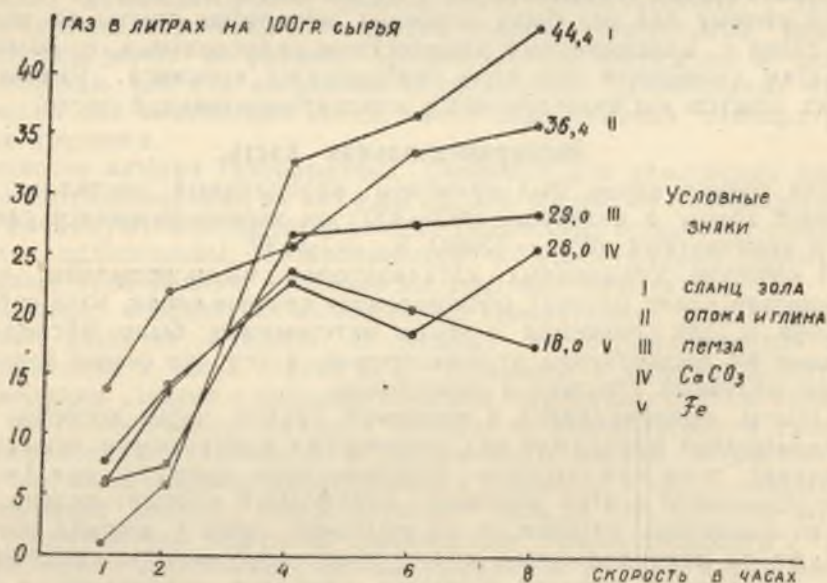


Диаграмма 1.

Выходы жидких погонов должны быть обратными выходами газов.

Выходы жидких погонов в г.

Контакт. вещества.	Длительность опыта				
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
1. Железные стружки	78,0	72,0	71,0	58,2	48,0
2. Известняк	92,0	81,8	69,0	54,0	49,8
3. Пемза	92,0	79,8	65,4	51,0	47,4
4. Опока	84,8	64,0	54,8	44,0	41,0
5. Глина	81,8	62,6	57,4	37,2	42,6
6. Сланцевая зола	96,4	96,2	44,6	42,6	34,0

По приведенным цифрам жидких продуктов положения, найденные при газах, подтверждаются: быстрее других контактных веществ развивают свою расщепляющую деятельность опоки и глины, что видно из опытов длительностью в 1—2 час., но потом наибольшую активность показывает опять-таки сланцевая зола, разлагающая при 4 час. жидких веществ в газ более чем на 50% и при 8 час. — на 66%.

На диаграмме 2 эти данные выразятся следующим образом:

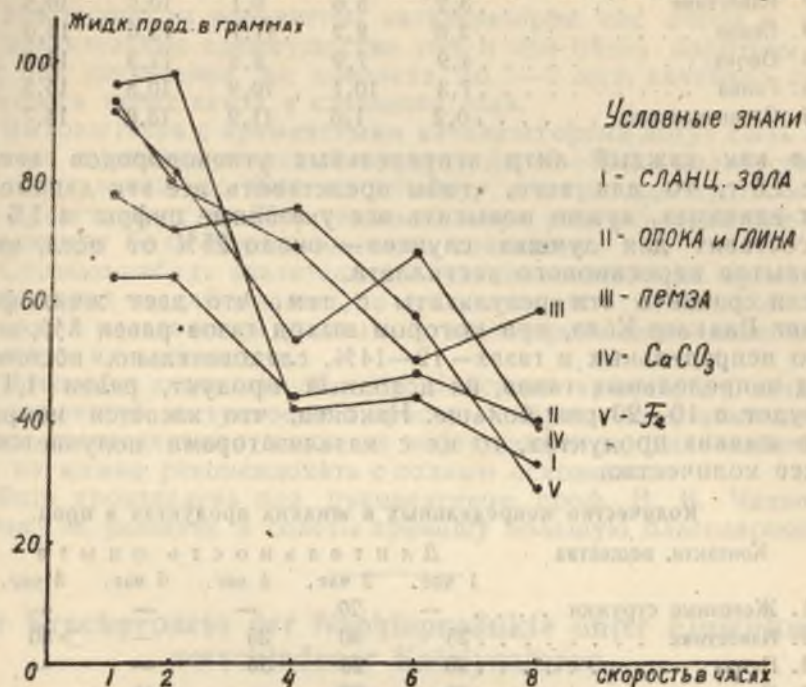


Диаграмма 2.

По приведенным диаграммам можно наглядно видеть характер действия разных катализаторов: при быстром прохождении паров некоторые почти не действуют, но, начиная с известного периода, очень сильно разлагают углеводороды.

Далее, чтобы уяснить, какова природа углеводородов, образующихся при указанном крекинге с насадками, мы определили непределенные при разной длительности опытов.

Количество непределенных в газах в проц.

Контакт. вещества	Длительность опыта				
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
1. Железные стружки	40	37	34,0	36,0	36,0
2. Известняк	39,3	40	36,8	42,0	40,0
3. Пемза	40,0	42,0	43,2	44,0	48,0
4. Опока	40	36	34	36	44
5. Глина	48,4	44,0	42,0	34,4	43,0
6. Сланцевая зола	20,4	24,6	36,0	37,6	38,0

В среднем во всех случаях образуется более или менее равное количество непределенных, именно около 40% (если не считать начальных фаз при сланцевой золе, когда она еще не обнаруживает активности), что при большом выходе газов в случае сланцевой

зола, в последующих фазах, дает ей перевес и в абсолютном количестве непредельных.

Абсолютное количество выходов непредельных газообразных углеводородов

Контактн. вещества	Д л и т е л ь н о с т ь о п ы т а				
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
1. Железные стружки	2,4	4,9	6,1	7,6	8,6
2. Известняк	3,2	5,6	9,1	10,7	10,5
3. Пемза	2,6	8,2	11,7	12,5	14,0
4. Опока	4,9	7,9	8,8	12,3	16,0
5. Глина	7,3	10,1	10,9	10,8	15,5
6. Сланцевая зола	0,2	1,6	11,9	13,8	16,7

Так как каждый литр непредельных углеводородов весит не менее 1,5 г, то для того, чтобы представить все эти данные в весовых единицах, нужно повысить все указанные цифры в 1,5 раза. Это составит для лучших случаев—около 25% от веса, взятого для опытов керосинового дистиллата.

Если сравнить эти результаты с тем, что дает жидкофазный крекинг Винклер-Коха, при котором выход газов равен 8%, а количество непредельных в газах—12—14%, следовательно, абсолютный выход непредельных газов, на исходный продукт, равен 1,4%, то это будет в 10—20 раз больше. Наконец, что касается непредельных в жидких продуктах, то их с катализаторами получается следующее количество:

Количество непредельных в жидких продуктах в проц.

Контактн. вещества	Д л и т е л ь н о с т ь о п ы т а				
	1 час.	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
1. Железные стружки	—	20	—	—	—
2. Известняк	25	30	35	—	> 40
3. Пемза	20	20	36	—	—
4. Опоки	20	30	—	40	—
5. Глина	30	—	> 40	—	50
6. Сланцевая зола	12	30	—	> 40	> 50

О фракционном составе жидких продуктов может дать представление следующая табличка, относящаяся к опытам с сланцевой золой длительностью в 4 часа.

1-я фр. 60—200°	36,8%
2-я фр. 200—300°	53,4%
3-я фр. 300—350°	8,6%

Все приведенные цифры выражают выход продуктов при однократном крекинге; при рециркуляции продуктов эти выходы значительно еще повысятся.

Выводы.

1. Обыкновенный жидкофазный крекинг, например, Винклер-Коха, дает слишком мало ценных для химических целей непредельных газообразных углеводородов (если считать выход газа, при системе Винклер-Коха, в 8%, количество непредельных в газе 12—14%, то выход непредельных на исходный продукт будет 1,4—1,7%); парофазный крекинг и, в особенности, крекинг с катализаторами, способен дать гораздо больше выхода непредельных. Поэтому для развития различных химических синтезов, основанных на использовании не-

предельных газов, нужно держать курс именно на эти виды крекинга.

2. Из катализаторов, расщепляющих углеводороды, уже описанных разными авторами и испытанных нами, наиболее активными оказываются кремнистые катализаторы—пемза, опока, глина и сланцевая зола; они действуют сильно и в направлении разрыва цепей (бензинизация) и в направлении отщепления водорода (дегидрогенизация).

3. Некоторые из кремнистых катализаторов, как опока и глина, дают значительные преимущества уже и при очень коротком контакте; при увеличении же контакта до 1—2 мин. начинают сильно действовать также пемза и сланцевая зола.

4. Выходы газов с кремнистыми катализаторами могут быть легко доведены, считая на исходный продукт, до 40—50%, количество непредельных в них—до 40% по объему, что при однократном крекинге представляет до 25% весовых, а при рециркуляции это количество может быть значительно еще повышено.

5. Сколько-нибудь значительного закоксовывания на кремнистых катализаторах не наблюдалось, а получающийся небольшой налет угля можно всегда с кремнистых катализаторов легко выжечь без ослабления их активности.

6. Исходя из значительной силы действия кремнистых катализаторов, их легкой доступности и простоты обращения с ними для получения непредельных газов из нефтепродуктов, для химических целей их можно рекомендовать с полным основанием.

Работа произведена под руководством проф. В. В. Челинцева, которому за указание и советы приношу большую благодарность.

Der Crackprozess der Naphtaprodukte unter Einwirkung verschiedener Katalysatoren.

Z. J. Torgaschina.

Die Aufgabe dieser Arbeit war die Aufklärung der Bedingungen, bei denen die grösste Ausbeute von ungesättigten Gasen und leichten flüssigen Kohlenwasserstoffen zur Synthese verschiedener chemischen Stoffe erhalten werden können. Gewiss haben die Dampfphasen-Crackprozesse in dieser Hinsicht bedeutende Vorzüge im Vergleich zu den Flüssigphasen-Crackprozessen, aber, indem wir bestrebt waren Bedingungen zu finden, noch mehr Olefine zu erhalten, studierten wir die Einwirkung der verschiedenen Katalysatoren auf den Crackprozess. Die Ergebnisse unserer Forschungen zeigten, dass besonders aktiv im Sinne der Zersetzung und der Dehydrogenisation der Kohlenwasserstoffe die Siliciumenthaltenden Katalysatoren sind, wie Bimsstein, Lehm und Brennschieferasche.

Die Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde von uns bei 640° bis auf 44 Liter auf 100 gr des Ausgangsstoffes gebracht bei einem Gehalt an Ungesättigten bis 48%. Wir vermuten, dass diese Resultate mit Erfolg auch praktisch für chemisch-technische Einrichtungen ausgenützt werden können.

Нижневолжские сланцы и задачи их изучения

В. В. Челинцев

Из лаборатории Органической химии СГУ.

Первые исследования Нижневолжских сланцев были произведены вскоре после их открытия, именно в период с 1928 года по 1932 год. Эти обследования производились одновременно с геологической стороны и с химической стороны.

В этой работе лаборатория органической химии Саратовского госуниверситета приняла самое живое участие. Сотрудниками лаборатории было произведено громадное количество различных исследований, и в периоды наиболее интенсивной работы, совпавшей как раз с детальной геологической разведкой месторождения сланцев, число работников лаборатории по сланцам доходило до 16 человек. Заключение о достоинствах Нижневолжских сланцев дал перед Госпланом руководитель этой лаборатории проф. В. В. Челинцев; его данные и легли в основание правительственного решения о промышленной эксплуатации этих сланцев. Эта последняя началась с закладки первых шахт и сооружения рабочего поселка на рудниках, с 1931 года.

Развитию сланцевого дела на первом месторождении Нижневолжских сланцев, именно—Савельевском, предшествовала статья, напечатанная проф. В. В. Челинцевым в „Саратовских известиях“ под заглавием „Горючие сланцы и их значение для Саратовского края“. В этой статье были даны первые сведения о залегании сланцевых отложений, о характере их отдельных пластов, и на основании результатов первых химических исследований была сделана оценка этих сланцев, с указанием значения их переработки и использования для края.

Затем, более подробные сведения о Нижневолжских сланцах, со включением данных о других месторождениях их, — именно Общесыртовском и Озинковском, были напечатаны нами в журнале Саратовского общества краеведения.

Нашими анализами сланцев этих последних месторождений воспользовались позже и казахстанские работники в связи с отложениями у них тех же Общесыртовских сланцев, проходящих вместе с южными отрогами Урала до самого гор. Уральска; северные же районы этих сланцевых полей заходят в Среднее Поволжье, именно— в Куйбышевский край.

Чтобы в двух словах определить размеры Заволжских залежей сланцев, можно указать, что они в общем измеряются громадной цифрой в 10 миллиардов тонн. Чтобы подчеркнуть, какое количество битумов и смол заключается в этих сланцах, можно сделать следующее сопоставление: если подсчитать все количество добытой уже и израсходованной нефти всех бакинских месторождений с самого

начала развития нефтяной промышленности, т. е. с 70-х годов прошлого столетия и до настоящего времени, это составит около 1 миллиарда тонн, в Заволжских сланцах заключается в потенциальном состоянии не меньшее количество смол.

Савельевское месторождение расположено по реке Иргизу, в 30 километрах от Пугачева; по своему геологическому возрасту залежи этих сланцев относятся к Нижневолжскому ярусу Юрской системы. Общая мощность этих отложений равна 2,91 метра; залегают они на глубине 20 метров; представлены 3-мя пластами, распадающимися на несколько пачек. Запасы этих сланцев исчисляются в 53 миллиона тонн по группе А и 180 миллионов тонн по группе С.

Общесыртовское месторождение — самое богатое и самое мощное в Поволжье. Оно приурочено к нижним отрогам Урала и относится частью к Средней Волге или Куйбышевскому краю, частью к Саратовскому краю, частью — к Казахстану. По своему геологическому возрасту залежи этих сланцев относятся, как и Савельевские, к Юрской системе. Общая мощность этих отложений равна 4—5 метрам; залегают они на глубине от 10 до 50 метров. Запас этих сланцев исчисляется громадной цифрой в 10 миллиардов тонн, из которых довольно значительная часть приходится на Саратовский край.

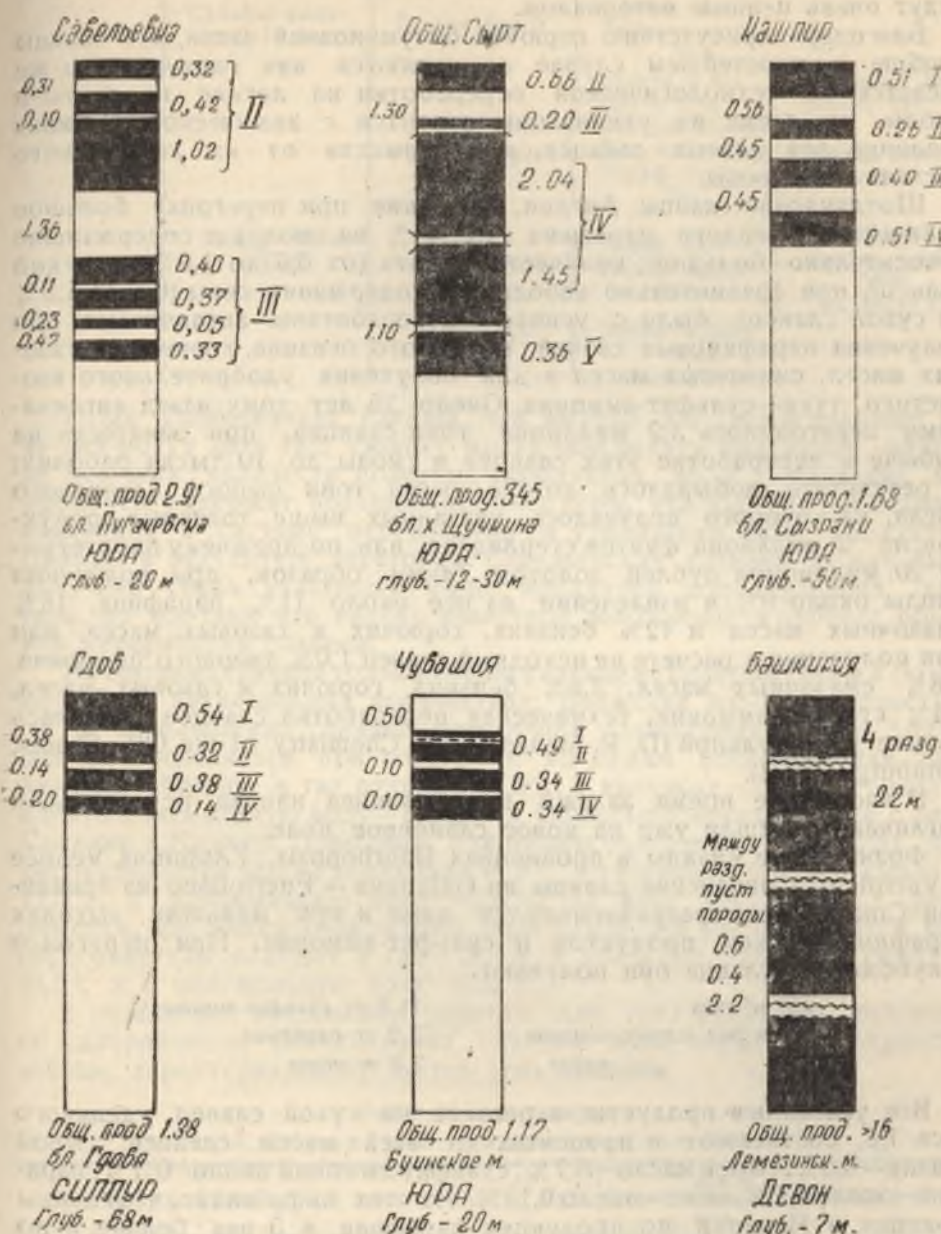
Озинковское месторождение является менее исследованным. Пласты этих отложений сланцев очень сильно дизлоцированы. Геологический возраст их тот же, что и предыдущих сланцев. Глубина их сильно изменчива.

Чтобы яснее характеризовать сланцы Саратовского края среди всех главнейших отложений сланцев в Союзе, т. е. Средневолжских именно—Кашпирских, затем—сланцев Северо-Западного края — Гдовских и Веймарских и сланцев Чувашии и Башкирии, мы можем привести разрезы всех этих сланцев. Из этих данных можно видеть, сравнительно с данными других месторождений, мощность отдельных пластов, характер их чередования с пустыми прослойками, общую их продуктивность и т. п.

По залежам выявленных до настоящего времени сланцевых месторождений во всем мире на первом месте стоят США, запасы сланцев которых простираются до 300 миллиардов тонн; затем следует СССР с запасами сланцев только в одной Европейской части до 60 миллиардов тонн; на третьем месте стоит Швеция с запасом в 10 миллиардов тонн; далее идут: Англия — 9 миллиардов тонн, Эстония — 6 миллиардов тонн, Франция, Германия, Испания — по 5 миллиардов тонн и ниже.

Самыми же большими из союзных сланцевых залежей являются Башкирские — до 15 миллиардов тонн, на втором месте стоят Общесыртовские — до 10 миллиардов тонн, затем идут Вятско-Ветлужские — еще сравнительно мало изученные — до 6,5 миллиардов тонн, область Коми — несколько миллиардов тонн, Чувашия — 1,5 миллиарда тонн, Ленинградская область (Гдов и Веймар) — до 500 миллионов тонн и т. д.

Из Нижневолжских отложений горючих сланцев наибольшее практическое значение получили Савельевские сланцы, как наиболее близко расположенные к Волге, обеспеченные водой из реки Иргиза и примыкающие к железной дороге Саратов — Ершов — Пугачев; транспортная проблема для них была решена проложением сравнительно очень небольших подъездных путей. Именно на этом месторождении Саратовский край и Республика немцев Поволжья и строят в настоящее время свое сланцевое хозяйство. Добыча сланцев пока еще не велика, но имеются уже шансы для увеличения ее до 500 тысяч тонн, а в ближайшее время — до 1 миллиона тонн и больше.



Примеч. Справа от столбцов даны размеры пластов сланцев в м, слева - размеры пустых пропластов

Общесыртовское месторождение пока еще не разрабатывается, но, ввиду большого запаса сланцев в нем и при этом очень высокого качества, мы не должны ни на минуту упускать его из поля нашего зрения. Для химической переработки сланцы этого месторождения будут очень ценным материалом.

Благодаря присутствию горючей битуминозной части, все сланцы вообще в простейшем случае применяются как горючее; что же касается их технологической переработки на легкие продукты и смолы, то схема их утилизации строится с химической стороны различно для разных сланцев, в зависимости от их химического состава и природы.

Шотландские сланцы Англии, дававшие при перегонке большое количество твердого парафина (10—11% на смолу) и содержавшие относительно большое количество азота (от 0,6 до 1,6% на сухой сланец), при сравнительно небольшом содержании серы (0,4 до 1,8% на сухой сланец), были с успехом переработаны англичанами для получения парафиновых свечей, моторного бензина, горючих и газовых масел, смазочных масел и для получения удобрительного азотистого тука—сульфат-аммония. Около 25 лет тому назад англичанами перегонялось 3,2 миллиона тонн сланцев, при занятости на добыче и переработке этих сланцев в смолы до 10 тысяч рабочих; в результате добывалось до 275 тысяч тонн сырого сланцевого масла, из которого получалось указанных выше товарных продуктов на 2 миллиона фунтов стерлингов, или по прежнему паритету—на 20 миллионов рублей золотом. Таким образом, при получении смолы около 9% и извлечении из нее около 11% парафина, 18% смазочных масел и 42% бензина, горючих и газовых масел, или при получении в расчете на исходный сланец 1,0% твердого парафина, 1,6% смазочных масел, 3,8% бензина, горючих и газовых масел, 1,4% сульфат-аммония, техническая переработка сланцев считалась вполне рентабельной (D. R. Steuart—The Chemistry of the Oil—Shales, Edinburgh, 1912).

В настоящее время залежи этих сланцев нацело исчерпаны, и англичане перешли уже на новое сланцевое поле.

Французские сланцы в провинциях Bourbonnais, l'Autunois, Vendée и Varsoient и испанские сланцы из Galatrava — Puertollano из провинции Cindad Real разрабатываются даже и при меньших выходах парафина, легких продуктов и сульфат-аммония. При перегонке 1 кубометра сланца они получают:

425 м ³ газа	11,8 кг сульфат-аммония
18 литров сырого бензина	3,2 кг парафина
135 „ „ масла	2,5 кг кокса

Все указанные продукты, в расчете на сухой сланец удельного веса 1,8, составляют в процентах от всей массы сланцев: сырой бензин—0,8%, сырое масло—6,7%, сульфат-аммоний около—0,7%, парафин—около 0,2%, кокс—около 0,15%. Из этих цифр видно, что сланцы Франции и Испании по продукции парафина в 5 раз беднее, а по продукции сульфат-аммония не меньше чем в 2 раза беднее Шотландских сланцев, но зато они несколько богаче маслами. При малом содержании серы в этих сланцах продукты не требуют особой очистки от нее и идут в употребление прямо после дестилляции. Последняя разработана во Франции и Испании в совершенстве; ввиду большого интереса схемы переработки жидких продуктов и отсутствия данных о ней в нашей литературе, приводим ее полностью. (A. Metral, проф. высшей школы авиационной во Франции — „Chimie et Industrie“. 1929 г., № 1, стр. 913—914).

Сланцы 1 куб. м	Газ 425 м ³			
	Бензин сырой	Газолин 65,7% Остаток 29,52%	Петролин 35% Бензин 59%	
	Сульфат-аммоний 11,8%	Бензин сырой	Петролин 40% Бензин 40% Тяжелое-масло 5%	
	Масло 0,894—28,2%	Бензин 0,6% Масло 17% Дизелин 33,8% Тяж. масло 43% Параф. масло 3%	Петролин 70% Бензин 24% Бензин 90% Масло 7%	
Слан. масло 135 L	Масло 0,92—50,8%	Параф. 10% Параф. масло 87%	Дизелин 3% Смазоч. масло 50% Тяж. масло 45%	
	Крек. ост. 20,3%	Масло 0,894 66% Кокс 20%		

Наши Савельевские сланцы при выходе 9% смолы (лучшие же из них могут дать 12% смолы) могут обеспечить получение ничуть не меньших количеств полезных продуктов, но, к сожалению, эти продукты содержат большой процент серы, что требует известного изменения в системе переработки и утилизации этих продуктов. Правда, в результате перегонки Савельевских сланцев может быть получена сверх указанных выше продуктов дополнительно еще сера, но все-таки это вносит известное осложнение в процесс обычной переработки сланцев.

Из союзных сланцев только ленинградские не содержат серы в сколько-нибудь значительных количествах; Волжские же—все сернистые.

Из Савельевских сланцев, при общем содержании серы в 3,02%, она распределяется при перегонке, по нашим исследованиям, следующим образом: в газ отходит 63,9%, в полукокс—27,1%, в смолу—8,0%, в подсмольную воду—1,0%. Из Общесыртовских сланцев с реки Солянки в Нижнем Поволжье, при общем содержании серы 5,84, она распределяется так: в газ отходит 44,9%, в полукокс—43,3%, в смолу—11,5%, в подсмольную воду—0,32%; из этих же сланцев с реки Каменки, при общем содержании серы 2,72%, она распределяется при перегонке так: отходит в газ—29,5%, в полукокс—50,4%, в смолу—19,9% и в подсмольную воду—0,22%.

В общем же, при наших работах, для трех разрядов типичных по калорийности Савельевских сланцев нами найдены следующие данные, характеризующие состав этих сланцев:

Савельевские сланцы.

А. Образцы с калорийностью 1800

№	Влажв.	S общ.	S лет.	N	Газ	Смола	Под-смольн. вода	Легуч.	Кокс	Зола
1	7,19	3,90	2,10	0,21	10,29	8,96	3,62	22,87	25,04	52,09
2	7,87	3,90	2,0	0,23	8,30	9,21	2,27	19,78	10,68	69,54

В. Образцы с калорийностью 2250

№	Влажн.	S общ.	S лет.	N	Газ	Смола	Под-смольн. вода	Легуч.	Кокс	Зола
1	9,0	3,78	1,98	0,34	9,52	9,10	4,0	22,62	25,60	51,78
2	8,10	4,35	2,11	0,40	7,27	8,83	6,20	22,30	24,60	53,10

С. Образцы с калорийностью 3300

№	Влажн.	S общ.	S лет.	N	Газ	Смола	Под- смольн. вода	Летуч.	Кокс.	Зола
1	8,35	4,20	2,30	0,41	14,72	13,20	9,19	37,11	13,75	49,14
2	7,20	5,01	2,71	0,46	13,97	13,71	10,32	37,49	15,20	47,31

Надо заметить, что при геологической разведке, при разбивке сланцев на пласты, в пласт под № 1 вошли собственно не сланцы, а скорее битуминозные глины, ибо, при громадном содержании в них зольных частей, собственно битуминозных веществ в них оказалось очень немного; поэтому сланцы этого пласта пришлось позже аннулировать и они в настоящее время совершенно не разрабатываются; настоящие же сланцы были названы пластами №№ 2 и 3; только эти пласты и разрабатываются.

Средняя проба из указанных двух продуктивных пластов Савельевских сланцев, если их сопоставить с вышеописанными сланцами шотландскими, французскими и испанскими, дает при перегонке следующее количество полезных продуктов:

Продукты из Савельевских сланцев.

Название продукт.	Выход на смолу	Вых. на возд- сук. сл.
Бензины	6,5%	0,6%
Масло горючее и газовое	47,0%	4,2%
Смазочн. масла	13,2%	1,2%
Сульфат-аммоний . . .	—	0,7%
Сера	—	2,4%

Как видно из этих данных, количество различных продуктов Савельевских сланцев при перегонке ставит их, пожалуй, в уровень с шотландскими, французскими и испанскими сланцами, с заменой даваемого последними парафина элементарной серой из Савельевских сланцев. Но так как в жидких продуктах из Савельевских сланцев содержится сера, в виде различных органических веществ, то при желании использовать эти продукты как жидкое горючее нужно еще разобрать технологическую схему их переработки. Несколько лет тому назад этот вопрос вызывал большие затруднения, но в настоящее время, при применении методики окислительного крекинга на случае сернистой Ишимбаевской нефти, открылись перспективы довольно легкого обессеривания масел, с превращением их при этом в главной их массе в бензины. Очень возможно, что процесс перегонки сланцев можно будет непосредственно комбинировать с обработкой их по методу окислительного крекинга, и тогда, конечно, такая обработка сильно удешевится, а, принимая во внимание увеличение выходов при этом бензинов, можно даже думать, что эта операция целиком окупится. Такая комбинированная переработка должна быть одной из основных задач для ближайших исследований в области Волжских сланцев.

Настоящему развитию Савельевских сланцев в значительной степени помешало также и неправильное освещение достоинств этих сланцев в центре, в бывшей Московской сланцевой лаборатории, ныне, впрочем, уже закрытой. Чтобы нам не разбирать вновь

этого вопроса, приведем справку из одного отчета об этом инциденте: „Автором этих неверных данных, затормозивших дело Савельевских сланцев, оказался Г. Л. Стадников. В его статье, отпечатанной сразу в 3 местах (в журн. „Соц. Рек. и Наука“ за 1933 г., кн. 7, в журн. „Химия Твердого Топлива“ за тот же год, т. 6, вып. № 6, и в отдельной книге „Ископаемые угли, горючие сланцы“ изд. ОНТИ за 1935 г.), не знаешь, чему больше удивляться — извращению ли фактов, или заносчивости и развязности автора в отношении к работникам Нижнего Поволжья. Давая совершенно неверное представление о Савельевских сланцах, автор в то же время в совершенно недопустимых выражениях третировал данные этих работников. Надо удивляться, как позволили вышеуказанные органы печатать статью с таким невежественным отношением к другим авторам, в которой, как нарочно, сверх всего прочего, автор оказался неправ в оценке Савельевских сланцев, что было указано целыми тремя лабораториями, — нашей Лабораторией органической химии СГУ, анализами проверочной комиссии и лабораторией Теплотехнического института в Москве.

В вопросе о газах из сланцев автор обнаружил полную неосведомленность, а также допустил и некоторую передержку. Автор выхватил из таблиц одну из цифр — 56,8% водорода, тогда как рядом с этой цифрой стоят также цифры 44,4%, 36,2%, 46,5%, а в соседних таблицах указаны также цифры для водорода 30,0%, 27,6%, 25,8%; следовательно, и в тексте автора должна была бы быть дана средняя цифра. Дальше указывается, что эти цифры даются просто для первичного газа, тогда как в оригинале работы („Горючие сланцы и их техническое использование“, стр. 398) прямо указано, что эти цифры относятся к газу после поглощения из него сероводорода вместе с углекислотой, а также — исключения азота и кислорода. В особой статье „О водороде в газах из сланцев“ (журнал „Горючие сланцы“, 1934 г.) мы показали, что большое содержание водорода в газе Волжских сланцев — совершенно нормальное явление и зависит оно от сильно дегидрогенизирующего действия на жидкие продукты зольных элементов Волжских сланцев. Наши данные относительно газов были подтверждены также, как мы показали в напечатанной статье, некоторыми московскими и ленинградскими работниками по сланцам. Стадников же, по незнанию этих данных, совершенно голословно утверждает, что в газах всех сланцев должно быть не больше 3—5% водорода. Мало этого, мы можем заметить здесь, что по нашим новейшим испытаниям зола Нижеволжских сланцев оказывает также сильнейшее дегидрогенизирующее действие и на нефтяные углеводороды“.

Нас совершенно не касаются ошибки указанного автора, но незаслуженная, вызывающая манера трактования научного вопроса, направленная к работникам Нижнего Поволжья, нас вынудила дать ответ по этому вопросу“.

В результате работ лаборатории органической химии СГУ, лаборатории Савельевских рудников, поверочной комиссии из Москвы и Московского теплотехнического института мы имеем теперь очень подробные данные о Савельевских сланцах. Цифры этих 4 организаций могут быть приведены в виде следующей таблицы, показывающей калорийность отдельных образцов данных сланцев (см. табл. на стр. 42).

Эти данные относятся только ко второму и третьему пласту; первый же пласт, как мы указывали, не является собственно сланцевым; это — скорее битуминозная глина, и этот пласт совершенно не интересен для нас и на руднике не утилизируется.

Теплотворная способность Савельевских сланцев

Пласт. и пач.	Мощность	Дан. таб. орг. хим. СГУ	Данные лабор. Сав. руд.	Данные повер. комиссии		Данные Теплотехнического института	
		Калор.	Калор.	Шахт. 1.	Шахт. 2.	Шахта 1	Шахта 2
II пл.						1914	1598
Верх	0,32	1700	1708	1550	1746	1695	1470
Низ	0,50	2250	2239	2300	2476	2154	2074
III пл.						2070	2300
Верх	0,35	2100	2018	1865 до 2393		2199	2039
Низ	0,30	3460	3797	3120 3701		1957	1895
						3220	3439
						3117	2754
						3558	2747

Из приведенных аналитических данных четырех указанных выше организаций можно вывести теперь следующие твердые средние данные о Савельевских сланцах. Эти данные нам удалось собрать полностью только к данному моменту.

Средние данные о Савельевских сланцах.

Пласты и пачки	Средние лаб. орг. хим. СГУ	Средние лабор. Савел. руд.	Средние пов. комис.	Средние Теплотехн. института	Средние результаты
II пл.					
Верх	1700	1708	1648	1670	1675
Низ	2250	2239	2388	2169	2265
III пл.					
Верх	2100	2018	2129	2065	2080
Низ	3460	3797	3411	3172	3450

Если сопоставить все эти данные с тем, что дал для Савельевских сланцев Стадников, — что теперь имеет чисто исторический интерес (но в то же время и поучительный для вопроса), — то для этого мы можем привести из работ указанного автора добытые им следующие сведения:

№	Проба сланцев	Влажи.	Зола	CO ₂	S общ.	Теплот. способн.
1	Шахт. № 1 пл. 1	25,29	52,84	25,20	3,02	1645
2	№ пл. 2	26,18	62,29	3,72	2,92	2051
3	№ пл. 3	20,71	80,67	6,82	2,44	(Зольн. 80,67, отв. кал. 800)
	Средн. проба	23,98	71,49	10,10	2,90	1417

Так как первый пласт не разрабатывается, то средняя из трех пластов, во-первых, не имеет никакого практического значения, а так как, кроме того, она совершенно не верна, то в виду именно ее „очевидной неверности“, — „результаты его работы можно не принимать во внимание“.

Далее, что касается Общесыртовских сланцев, то для всех их проб, взятых нами в нашей специальной экспедиции от лаборатории органической химии СГУ и относящихся к мощным пластам от 1 до 2 с лишним метров по реке Солянке и Каменке, в районе хутора Коцебу нами найдены, как типичные, следующие данные:

Общесыртовские сланцы по р. Солянке

№	Влаж.	S общ.	S лет.	N	Газ.	Смола	Пол-смоляни. вода	Летуч.	Кокс.	Зола	Кал.
1	7,03	5,84	2,52	0,54	10,79	11,66	7,21	29,66	21,31	49,03	3200
2	6,14	7,92	3,30	0,55	11,04	14,55	6,63	32,22	26,97	40,81	3400

Общесыртовские сланцы по р. Каменке

1	8,61	2,72	1,35	0,56	11,65	9,26	8,39	30,0	16,91	53,09	2920
2	7,08	3,58	1,14	0,38	10,80	9,45	4,65	24,90	28,27	46,83	3400

По этим данным можно видеть, почему мы в вопросе о химической переработке сланцев базируемся, главным образом, на Общесаратовских сланцах, но пока все-таки практически, ввиду вышеуказанных условий (близость к Саратову, наличие жел.-дор. ветки), приходится говорить лишь о Савельевских сланцах.

Если организация добычи сланцев шла очень медленно, то настоящее изучение их химической переработки совсем не было до сих пор как следует организовано. Мы признаем, что, в виду встретившихся затруднений с серой, вопрос о переработке этих сланцев было сразу не легко решить; но теперь перспективы значительно яснее и может быть указана определенная программа необходимых исследований для ближайшего развития у нас сланцевого дела.

Мы можем формулировать те линии, по которым должна идти теперь работа по нашим сланцам, в следующих пунктах:

1. Савельевские сланцы в ближайшее же время должны быть использованы, как это уже и намечено, на электростанциях в качестве топливного материала для получения энергии для целей ирригации Заволжья.

2. Смола, которая будет получаться на электростанциях побочно, может быть применена для получения асфальта для дорожного строительства и для производства смолки для толя, применительно к чему эта смола должна быть более подробно исследована.

3. Зола из сланцев, которая будет получаться в печах электростанций, при достаточном ее обжиге для удаления кокса, должна быть применена в качестве цемента или материала для изготовления черепицы и кирпичей.

4. Сверх применения сланцев в качестве топливного материала необходимо теперь же, не теряя времени, разработать экспериментально схемы перегонки сланцев, поставивши последнюю комбинированно с окислительным крекированием получающихся из сланцев смол.

5. Вопрос о перегонке сланцев необходимо поставить как в отношении Савельевских сланцев, так и в отношении Общесыртовских сланцев; для разрешения вопроса о более рациональном использовании смолы тех и других сланцев необходимо теперь же организовать исследование по нескольким направлениям:

- а) в направлении использования известных частей смолы для лако-красочной промышленности;
- б) в направлении изучения вопроса о фенолах;
- в) в направлении изучения вопроса о сере;
- г) в направлении возможности применения смолы для получения из нее пластмасс;
- д) в направлении возможности использования битумов сланцев для получения непредельных газов и легких непредельных продуктов — для постановки на них синтезов кислородных и хлористых растворителей.

6. Для обеспечения направления научно-исследовательских работ применительно к Нижневолжским сланцам эти работы должны быть организованы в Саратове и под руководством краевых организаций; накопление материалов для практического продвижения сланцевого дела и дальше самое продвижение должно быть местной задачей; и, как показали уже различные случаи из истории сланцевого дела, вся эта проблема не может быть двинута вперед без живой инициативы местных органов, совместно с местными научными силами.

Die Brennschiefer der Nieder-Wolga und die Aufgaben ihrer Erforschung.

W. W. Tschelinzeff.

Nach ihren Beschaffenheiten verdienen die Nieder-Wolgabrennschiefer von wirtschaftlichem Gesichtspunkte aus eine grössere Beachtung, als es ihnen bis jetzt zugeteilt wurde.

Wir können die Richtlinien, denen zufolge die nächste Arbeit hinsichtlich unserer Brennschiefer unternommen werden muss, durch folgende Punkte formulieren:

1. Die Schiefer bei Saweljewka müssen in nächster Zeit als Brennmaterial für die elektrischen Stationen, wie dieses auch schon vorausgesehen ist, zur Gewinnung von Energie für die Irrigation des Wolgabgebiets verwendet werden.

2. Der Teer, der auf den elektrischen Stationen als Nebenprodukt erhalten wird, kann zur Gewinnung von Asphalt für den Wegenbau und von Pech für Dachpappen verwendet werden, wozu der Teer mehr gründlich untersucht werden muss.

3. Die Asche, die in den Öfen der elektrischen Stationen erhalten wird, muss bei genügender Verbrennung bis zur Koksentfernung als Zement und als Material zur Herstellung von Dachziegeln und Bausteinen verwendet werden.

4. Ausser der Anwendung des Schiefers als Heizmaterial ist es notwendig schon jetzt, ohne Zeitverlust, experimentell die Schemas der Schieferdestillation auszuarbeiten, indem man letztere mit dem Oxydations-Krackprozess des gewonnenen Teers kombinieren ausführt.

5. Die Frage über die Destillation der Schiefer ist notwendig zu stellen wie hinsichtlich der Schiefer bei Saweljewka, so auch hinsichtlich der Schiefer des Obschtschly Ssirt. Um die Frage über die mehr rationelle Verwendung des Teers dieser und jener Schiefer zu lösen ist es notwendig jetzt schon Untersuchungen in verschiedenen Richtungen zu organisieren:

a) in der Richtung der Verwendung gewisser Teile des Teers für die Lack- u. Farbindustrie;

b) in der Richtung des Studiums der Frage über die Phenole;

c) in der Richtung des Studiums der Frage über den Schwefel;

d) in der Richtung der Verwendungsmöglichkeit des Teers zur Gewinnung von plastischen Massen;

e) in der Richtung der Verwendungsmöglichkeit der Schieferbitumen zur Gewinnung von ungesättigten Gasen u. leichten ungesättigten Produkten zur Synthese von Lösungsmitteln und anderen chemischen Stoffen.

К вопросу о коррозии Вольского портланд-цемента.

М. Н. Амброжский

Кафедра неорганической химии Саратовского государственного университета

(Сообщение 1-е)

Бурный рост и грандиозные размеры развернувшегося строительства новых сооружений выдвигают на передний план вопрос о вяжущих веществах, среди которых первое место занимает портланд-цемент. Портланд-цемент, по сравнению с другими вяжущими веществами, применяемыми в строительной практике, имеет ряд преимуществ, как-то: быстро твердеть не только на воздухе, но и в воде, сохранять объем при затвердевании и т. д.

Несмотря на большой период времени, прошедший с момента начала получения заводским путем портланд-цемента, и на значительные успехи в технике его производства, вопрос о методах исследования цемента до сих пор остается актуальным.

Для иллюстрации того, что в этой области предстоит большое поле деятельности для физико-химических исследований, можно, например, указать на такой факт, как недостаточно ясное представление о конституции цемента, о химизме влияния на цемент различных реагентов и т. п.

Чрезвычайно важным вопросом в изучении цемента является вопрос о коррозии его, происходящей в результате взаимодействия портланд-цемента с различными химическими веществами; изучению коррозии Вольского портланд-цемента, происходящей под влиянием сульфатов и хлоридов магния, и посвящена настоящая работа, при проведении которой в ее начальных стадиях нами использованы ценные указания доцента Р. Г. Малкиной.

Для установления влияния ионов SO_4 и Cl^1 на коррозию цемента нами взят портланд-цемент Вольских заводов, обладающий следующими механическими свойствами:

1. Тонкость помола:
- а) Остаток на 900 отверстий в квадратном см — 0,5%
- б) Остаток на 4900 отверстий в кв. см — 4%
2. Начало схватывания через 1 час 15 мин.
3. Конец схватывания через 3 ч. 15 мин.
4. Нормальная густота теста = 33%
5. Раствора 1:3 = 7,5%
6. Сопrotивление:

	Сжатие в кг/см ²		Растяжению в кг/см ²	
	Через 7 дн.	Через 28 дн.	Через 7 дн.	Через 28 дн.
Тесто	—	—	30,2	—
Раствор 1:3	—	173,6	15,2	18,2

Химический состав образца Вольского портланд-цемента

1. Потеря при прокаливании	2,42%
2. SiO ₂	23,15%
3. Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	7,82%
4. CaO	64,25%
5. MgO	0,98%
6. SO ₃	1,24%

Были приготовлены в дистиллированной воде растворы солей MgCl₂, MgSO₄ следующих концентраций: нормальный, полунормальный и $\frac{1}{10}$ -нормальный. В указанные растворы солей, взятые в объеме 1 литра каждый, погружались по 3 цементных восьмерки, которые содержались в них различные сроки: 28 дней, 3 месяца, 6 месяцев и 9 месяцев при температуре 15° С. После указанных сроков производились испытания цементных восьмерок на механическую прочность, результаты которых представлены следующими данными:

Растворы и концентрация	28 дн.	3 мес.	6 мес.	9 мес.
	Сопротивление разрыву кг/см ²			
$\frac{1}{10}$ N Mg SO ₄	15,75	7,46	4,20	3,63
$\frac{1}{2}$ N Mg SO ₄	9,86	13,06	6,65	3,20
$\frac{1}{10}$ N Mg SO ₄	19,90	16,16	22,50	17,10
$\frac{1}{10}$ N Mg Cl ₂	14,82	15,13	17,66	14,55
$\frac{1}{2}$ N Mg Cl ₂	16,88	18,12	23,43	21,66
$\frac{1}{10}$ N Mg Cl ₂	16,78	20,03	21,10	19,35

После изъятия из растворов цементных восьмерок, производился химический анализ растворов, по которому можно будет судить о химизме коррозии цемента. Обработка полученных результатов и соответствующие выводы будут приведены в следующем сообщении.

На основании же приведенных предварительных данных можно со всей очевидностью констатировать, что растворы сульфата магния оказывают на коррозию Вольского портланд-цемента сильное действие, которое прямо пропорционально времени и концентрации раствора сульфата, растворы же хлорида магния не являются столь агрессивными для Вольского портланд-цемента.

Zur Frage über die Korrosion des Portlandzements aus Wolsk.

M. N. Ambroschij

Die Beobachtungen, die an Portlandzementproben aus Wolsk gemacht wurden, haben gezeigt, dass die Magnesiumsulfatlösungen starke Einwirkung auf die Korrosion des Zements haben.

Diese Einwirkung ist gerade proportionel der Zeit und der Konzentration der Magnesiumsulfatlösung. Magnesiumchloridlösungen wirken auf den Wolsk'er Portlandzement weniger aggressiv ein.

1936

Устойчивость комплексных соединений железа и метод определения присутствия железа в комплексном ионе.

А. Б. Шахкелдиан.

Лаборатория кафедры аналитической химии Саратовского государственного университета.

Координационное учение А. Вернера, как известно, возникло в связи с теорией металламничных соединений, состав которых не мог быть объяснен на основании старой теории валентности. Вернер развил свою теорию валентности, где наряду с главными валентностями введены еще и побочные валентности. Он объединил огромное число комплексных соединений с обычными соединениями в одну общую стройную систему. Таким образом, строгого различия между двойными и комплексными солями не существует: всякий комплекс в большей или меньшей степени распадается на свои компоненты, и всякая двойная соль может содержать хотя бы очень немного комплексных молекул или ионов. Но как бы ни было велико современное значение теории Вернера, все же она не в состоянии выяснить сущности валентности.

Побочная валентность, бывшая совершенно непонятной, ныне становится доступной пониманию с точки зрения электростатической теории комплексных соединений Косселя и Магнуса. По Косселю понятие дополнительной валентности потеряло смысл. Правда, нельзя не указать на некоторые неправильности исходных положений теории Косселя, но тем не менее она до настоящего времени пользуется заслуженным вниманием и служит путеводителем в экспериментальной работе, о чем свидетельствуют блестящие работы А. А. Гринберга¹ и И. И. Черняева² по комплексным соединениям (Платиновый институт).

Перейдя к вопросу об устойчивости комплексных соединений, нужно заметить, что устойчивость их невелика по сравнению с устойчивостью типичных радикалов. Когда мы говорим об обычной устойчивости соединения, то разумеется под этим устойчивостью по отношению к расщеплению комплексного иона на составные части. Хотя и прочные комплексы построены из ионов, но тем не менее эти комплексы в водном растворе не обнаруживают характерных для указанных ионов реакций. Устойчивость непрочных комплексов, безусловно, менее устойчивости типичных радикалов.

Прежде чем перейти к вопросу об устойчивости комплексных циановых соединений железа, необходимо упомянуть вкратце о двух типах химических соединений; первый допускает возможность перехода электрона с одного элемента на другой. Этот тип назы-

¹ А. А. Гринберг. Сборн. работ IV конференции по физ.-химич. вопросам. "Известия Платинового института" 1934 г.

² И. И. Черняев. Известия Платинового института. 1932 г.

вается электровалентным (ионная связь, гетерополярное соединение). Второй тип химических соединений, названный Лангмюром „ковалентным“, обуславливается образованием электронных пар за счет сопряжения электронов обоих компонентов (атомная связь, гомеополярное соединение).

При максимальной величине поляризации компонентов, мы замечаем, что гетерополярное соединение стремится к своему предельному соединению, т. е. к гомеополярному соединению.

Наиболее распространенные координационные числа Вернера могут быть получены как непосредственное следствие электростатического взаимодействия ионов и дипольных молекул.

Нужно заметить, что в русской и в иностранной литературе, при наличии большого количества экспериментальных работ, мало освещается характер связи комплексных ионов ферро и феррицианного соединения.

Главная валентность в Вернеровской теории отождествляется с электровалентностью элемента, т. е. с числом, хотя бы для случая $K_4 [Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$, 4 электронов, которые переходят к комплексному аниону $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$.

В последнем комплексном ионе координационное число представляет собою ковалентность. Как известно, координационное число 6, наиболее часто встречающееся, означает, что центральный атом железа может образовать 6 ковалентных связей, т. е. может удерживать около себя группу из 12 электронов. Комплексные ионы $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$ и $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$ можно рассматривать, как образующийся из шести молекул (CN), из которых каждая имеет свободную пару электронов, отдаваемую иону железа как для случая комплексообразования $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$, так и для $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$.

Число электронов в комплексе не больше и не меньше, чем их было в исходных веществах, ввиду чего двойной положительный заряд Fe образующегося иона остается неизменным: комплексный ион $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$ может, следовательно, соединиться электровалентным путем с 4 ионами калия. Отметим, что атом железа имел первоначально 26 внешних электронов; два из них уходят в процессе образования иона Fe^{II} , в то время как 12 электронов приобретаются от молекул (CN), в результате у атома железа в комплексе $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$ получается 36 электронов.

Криптон (инертный газ) имеет также 36 электронов, следовательно атом железа приобретает устойчивую электронную структуру криптона.

Интересно проследить за балансированием электронов в комплексе $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$. Здесь железо также имеет первоначально 26 внешних электронов, три из них уходят в процессе образования иона Fe^{III} , в то время как 12 электронов приобретаются от молекул (CN), и в конечном счете у атома железа в комплексе $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$ получается 35 электронов.

Таким путем образуется электронная группировка в комплексе $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$ на один электрон меньше против группировки из 36 электронов комплекса $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$, т. е. из 36 электронов стойкой электронной структуры криптона.

Отметим, что устойчивые электронные группировки у комплексных ионов вообще приближаются к группировкам у инертных газов.

Следовательно, комплекс $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$ устойчивее, чем комплекс $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$.

Теория Косселя, разработанная в последнее время, дает объяснение целому ряду свойств молекулы: из молекулярных моделей можно вывести не только кристаллическое строение, склонность к диссоциа-

ции, но и разные виды комплексообразования. Для ознакомления с природой связи в ферро- и в феррицианидах мы должны раньше установить некоторые представления о пространственном расположении ионов. Здесь нужно принимать во внимание геометрические отношения, а особенно энергетические, которые ясно указаны были Косселем в его основной работе об образовании молекул.

Коссель принимал все ионы за шары равной величины и учитывал только притяжение и отталкивание по закону Кулона. Рассуждения Косселя находят применение при сравнении комплексных соединений с соединениями, которые могут образовывать элементарные ионы.

Сила F , с которой два иона с зарядом e_1 и e_2 притягивают друг друга на расстоянии r , равна $\frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$. Энергия μ , получаемая, когда ионы из бесконечности подойдут друг к другу на расстояние a , равна

$$\mu = \int_{\infty}^a -F dr = \int_{\infty}^a \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2} \cdot dr = -\frac{e_1 \cdot e_2}{a}$$

Молекулярная энергия, которая вполне соответствует комплексной энергии¹, на грамм-молекулу равна $M = N \cdot \mu = N \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r}$,

где r — есть расстояние между ионами (Fe^{II-III} и CN^I), N — число Авогадро. Чем больше заряд центрального иона и чем меньше расстояние, тем реже наступает ионизация. Можно применить эти рассуждения, по существу, к строго гетерополярным, и к такому гомеополярному соединению, как комплексный ион ферро- и феррицианидов.

Радикалы (CN) испытывают одностороннее притяжение к центральному иону железа, и мы могли полагать одностороннюю поляризацию этих координированных ионов.

А, как известно, вследствие односторонней поляризации возникают индуцированные диполи, и связь между центральным ионом железа и координированными ионами CN' упрочняется.

Сила гидратации благодаря поляризации не в состоянии произвести диссоциацию в растворах рассматриваемых комплексов на железо и CN' .

Если формально подойти к разрешению вопроса об устойчивости комплексных солей ферри- и ферроцианидов, казалось бы, что центральный ион железа Fe^{III} в комплексном ионе $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$, имеющий на один положительный заряд больше, чем ион железа Fe^{II} в комплексе $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$, должен дать устойчивое соединение с радикалами CN , чем Fe^{II} .

Но это на самом деле не так; известно, что раствор ферроцианида калия более устойчив, чем раствор феррицианида калия, а также растворы кислот соответствующих солей. Как мы подошли к разрешению этого вопроса?

Выше упоминалось, что Коссель принимает все ионы за шары равной величины.

В действительности радиусы ионов не равны. Кристаллохимические данные для оценки радиусов $[Fe^{II}(CN)_6]^{IV}$ и $[Fe^{III}(CN)_6]^{IV}$ в литературе отсутствуют.

В последнее время Натта своими исследованиями структур кристаллов щелочных солей цианисто-водородной кислоты установил, что радикал CN представляет из себя сферический ион с радиусом 2 Å.

¹ Ван-Аркель и Де-Буря. Химическая связь. Гос. хим. тех. изд. 1934 г.

Исходя из этого положения, очевидно, радиус¹ комплексного иона:

$$R = R_{Fe} + 2R_{CN}$$

Зная, радиус иона $Fe^{III} = 0,67 \text{ \AA}$ и радиус $Fe^{II} = 0,83 \text{ \AA}$ (ионные радиусы берутся из кристаллохимических таблиц Гольдшмидта² и, принимая во внимание радиус иона $CN' = (2 \text{ \AA})$, мы узнаем радиус:

$$R [Fe^{II} (CN)_6] = 0,83 + 4,0 = 4,83 \text{ \AA}$$

Для вычисления $R [Fe^{III} (CN)_6]$ нужно принимать во внимание следующее соображение. Вероятно, расстояния в одном случае между центром центрального иона Fe^{II} и центром любого из ионов координационной сферы CN , в другом — между центром центрального иона Fe^{III} и центром ионов CN' выражаются одной и той же величиной, ибо дальнейшее уменьшение центрального сферического иона Fe^{III} не может уже вызвать уменьшение размера комплекса $[Fe^{II} (CN)_6]^{4-}$. Следовательно радиусы комплексов Fe^{II} и Fe^{III} должны быть равны между собой, и вычисление радиуса комплекса Fe^{III} не может сводиться к сложению только двух величин, т. е.

$$R [Fe^{III} (CN)_6] = 0,67 + 4,0 = 4,67 \text{ \AA}$$

Он должен принимать значение $4,83 \text{ \AA}$, т. е. значение радиуса комплекса Fe^{II} и это может быть тогда, когда мы включим недостающую величину l в радиус комплекса Fe^{III} , то есть:

$$R [Fe^{III} (CN)_6] = R_{Fe^{III}} + 2R_{CN} + l$$

На основании вышеизложенного соображения:

$$R_{Fe^{II}} + 2R_{CN} = R_{Fe^{III}} + 2R_{CN} + l$$

$$l = R_{Fe^{II}} - R_{Fe^{III}} = 0,83 - 0,67 = 0,16 \text{ \AA}$$

Следовательно, центральный сферический ион Fe^{III} , расположенный в центре правильного октаэдра, отстоит от сферических ионов CN' , расположенных по углам октаэдра, на расстояние $0,16 \text{ \AA}$ (см. рисунок 1).

Важность дальнейшего вычисления заключается в соотношении радиусов обоих видов ионов: CN' и Fe^{II} , Fe^{III} , в особенности в переходе этого соотношения через определенную критическую величину, и тогда геометрическое соотношение приобретает решающее значение.

Для этого мы должны пользоваться Магнусовской таблицей „критических условий“³, имеющей важное значение для расчета химических форм (см. таб. 1).

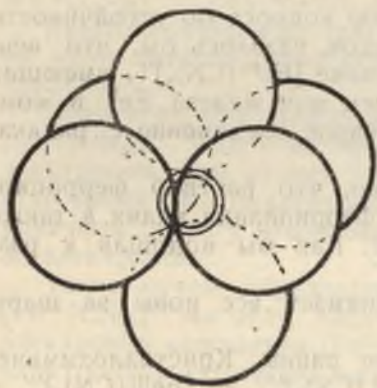


Рис. 1.

¹ Эти R представляют собою не истинные R ионов, а радиусы их сфер действия, т. е. предел взаимного сближения, обусловленный взаимным отталкиванием электронных оболочек.

² Goldschmidt, Ber. d. deutschen. chem. Ges. 60. (1926) 126.

³ Magnus Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922) 288.

Таблица 1
Критические условия Магнуса

Координацион. число	Конфигурация комплекса XY _n	Условие компактных структур
2	Гантель	$R_x/R_y = 0$
3	Равносторонний треугольник	$R_x/R_y \leq 0,155$
4	Тетраэдр	$R_x/R_y \leq 0,225$
5	Тригональная бипирамида	$R_x/R_y \leq 0,415$
6	Октаэдр	

Если нас интересует в таблице 1 октаэдрический комплекс типа XY_6 , в котором „критическое условие“ $R_x/R_y = 0,415$, то нужно полагать, что ионы Y , как легко установить соответствующим геометрическим расчетом, соприкасаются не только с центральным ионом X , но и друг с другом.

Такую структуру, в которой замечается взаимное касание координационных ионов (атомов), можно назвать компактной структурой.

Прежде чем перейти к разрешению вопроса о степени компактности $[Fe^{II} (CN)_6]^{4-}$ и $[Fe^{III} (CN)_6]^{3-}$, нас должно интересовать соотношение радиусов R_{Fe}/R_{CN} для обоих комплексов.

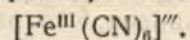
Соотношение радиусов в комплексе 2-валентного железа равняется:

$$\frac{R_{Fe^{II}}}{R_{CN}} = \frac{0,83 \text{ \AA}}{2,0 \text{ \AA}} = 0,415$$

Из совпадения полученной нами величины $0,415$ с величиной „критических условий компактности“ Магнуса, для октаэдрического комплекса, явствует, что комплекс $[Fe^{II}]$ имеет компактную структуру, в которой осуществлено взаимное касание всех координационных ионов. Для комплекса 3-валентного железа мы имеем соотношение радиусов

$$\frac{R_{Fe^{III}}}{R_{CN}} = \frac{0,67 \text{ \AA}}{2,0 \text{ \AA}} = 0,335$$

Это отношение радиусов несравненно меньше отношения радиусов в комплексе 2-валентного железа, а равно и „критического условия“ Магнуса, т. е. ионы CN' при таких условиях не могут так близко подходить к центральному иону Fe^{III} , чтобы его касаться, так как они друг другу мешают, и это ведет к расслаблению связи между центральным и координированными ионами комплекса



Очевидно, фактор расстояния между центральным и периферическими ионами приобретает по сравнению с фактором действия зарядов трехвалентного железа решающее значение.

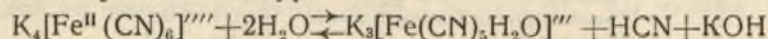
Дальше перейдем к вопросу об устойчивости комплексных ядер по отношению к каталитическим влияниям. Коснемся сначала экспериментальных работ, проведенных некоторыми исследователями по изучению действия света, OH' и других факторов на рассматриваемые комплексные соединения.

Эти соединения обнаруживают довольно заметную светочувствительность, особенно $[Fe^{III} (CN)_6]^{3-}$, что следовало ожидать на основании вышеприведенных вычислений. Еще в 1846 г. Schönben¹ указал,

¹ Schönben, Pogg. Ann. 67 (1846) 87.

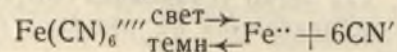
что ион $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ разлагается на солнечном свете с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HCN и OH' . Schwensson¹ говорит, что $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ разлагается под влиянием ультрафиолетовых лучей с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$.

О. Baudisch и L. Bass² указали, что на дневном свете процесс разложения протекает по уравнению:



с образованием аквопентациано соединения.

F. Haber³ говорит, что в темноте диссоциация $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ весьма ничтожна, и в таком случае Fe^{II} не может быть обнаружено, на свету же Fe^{II} может быть обнаружено в виде FeS или $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Он же указывает на следующее равновесие в щелочной среде:



Весьма ценны указания авторов H. Hosford и H. Fones⁴, которые говорят, что диссоциация иона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ увеличивается при разбавлении, что следует из измерения молекулярной электропроводности.

D. Burrows⁵ указывает, что диссоциация $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ следует из понижения точки замерзания и увеличения электропроводности.

Грубе⁶ объясняет диссоциацию $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ по аналогии с автокаталитическим разложением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в присутствии OH' ; по его мнению, автокаталитическое разложение $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}'$ должно быть больше, чем у $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

По Бауэру⁷ разложение $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ не идет с образованием ионов Fe^{2+} и CN' , а должен образоваться ряд промежуточных продуктов, ибо при стоянии раствора не образуется ни Берлинской лазури, ни Турнбулевой сини.

По мнению авторов E. Verziji и J. Kolthoff⁸ 1/40 N раствор $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в присутствии 1% $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в темной склянке месяцами не разлагается; в светлой же склянке происходит постепенное разложение его.

Кольтофф⁹ не допускает диссоциацию $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, так как в этом случае раствор должен бы пахнуть HCN -ом и в процессе окисления, вследствие одновременного присутствия Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, должны образоваться Турнбулева синь и Берлинская лазурь. Он полагает, что диссоциация должна происходить по уравнению: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_5^{3-} + \text{CN}'$.

То же самое полагает Jsmori и указывает, что пентацианат дальше распадается не ступенчато, а сразу на $\text{Fe}^{2+} + 5\text{CN}'$. Matuschek¹⁰ определил разложение $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ по количеству образовавшегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$ после 5 дней и установил, что разложение уменьшается с повышением концентрации раствора.

G. Rossi и C. Bocchi¹¹ указывают, что образование OH' при разложении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ от действия света достигает своего максимума при 1 N растворе через 30 минут.

¹ Schwensson. Ark. Kem. Min 7. Nr. 19 (1919) 194.

² O. Baudisch u. L. Bass 55 (1922) 2698. Ber.

³ F. Haber. Z. für Elektroch. 11 (1905) 846.

⁴ H. Hosford u. H. Fones. Am. chem. 46 (1911) 266.

⁵ D. Burrows. J. chem. Soc. 11 (1923) 2026.

⁶ G. Grube. Z. anorg. Ch. 84 (1913) 190.

⁷ Bauer. Helv. chem. 8 (1925) 402.

⁸ E. Verziji u. J. Kolthoff R. T. Ch. 43 (1924).

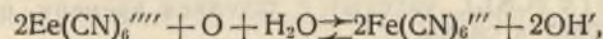
⁹ J. Kolthoff. Pharm. Weckbl. 56 (1919) 1622.

¹⁰ Matuschek. Ch. Zeit. 25 (1901) 565.

¹¹ G. Rossi u. C. Bocchi. Gazz. 55 (1925) 876.

Образование OH' уменьшается до концентрации в 3 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 100 см³ воды. Ионы OH' в темноте опять исчезают.

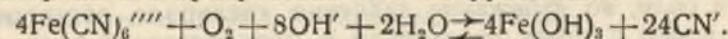
По Кольтоффу¹ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ окисляется на воздухе (в дополнительных своих исследованиях), причем устанавливается следующее равновесие:



так как после 15-минутного стояния раствор имеет щелочную реакцию.

При прибавлении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ окисляемость $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ уменьшается и при отсутствии воздуха не появляется OH' . Это же явление было установлено потенциометрически.

По Кистяковскому² $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ разлагается на свету под действием кислорода и в присутствии OH' по уравнению:



При этом скорость разложения возрастает с увеличением OH' . По Foster'у³ кислород воздуха, находящийся в растворе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ окисляет ион Fe^{II} , который образуется диссоциацией $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Мы здесь не приводим результаты работ исследователей по вопросу об устойчивости $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, поскольку явная непрочность этого комплекса признана всеми.

Многочисленными экспериментальными работами выше перечисленного ряда исследователей по вопросу об устойчивости $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ можно установить следующие неоспоримые факты: светочувствительность раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и разлагающее действие кислорода в отсутствие и в присутствии OH' .

Что же касается характера разложения комплексного ядра желтой соли, по которому велась и ведется обширная полемика, здесь мы не видим общепризнанного обобщения.

Очевидно, это объясняется отчасти тем, что до настоящего времени еще не найден метод обнаружения иона железа, главным образом, в комплексе $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Абсолютно прочных комплексных соединений не существует, и то обстоятельство, что существующие весьма чувствительные реактивы на ионы железа как роданистый калий, диметил-глиоксим, сероводород и т. п., не открывают их присутствия в растворе комплекса $\text{Fe}(\text{CN})_6$, вовсе не доказывает, что последний не способен диссоциировать.

Целью настоящей работы, кроме теоретического освещения вопроса о характере связи комплексного ядра ферро- и феррицианидов было отыскание метода обнаружения иона железа в ядре указанных комплексов.

Экспериментальная часть.

Большая способность кобальта⁴ к образованию комплексных ионов дает прекрасное средство для обнаружения иона железа для нашего случая в комплексе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Если подействовать в отсутствие воздуха на разбавленный раствор соли двухвалентного железа, приготовленный на прокипяченной воде, в присутствии 1/2-проц. раствора

¹ J. Kolthoff. Z. anorg. Ch. 110 (1920) 147.

² W. Kistlikowsky. Z. Ph. Ch. 35 (1900) 431.

³ Foster. Chem. Soc. 89 (1906) 912.

⁴ А. Шахкелдиан. Ж. Р. Х. О. 10 (1929) 2217.

сернистого кобальта¹, раствором $K_4Fe(CN)_6$, то образуется моментально аморфный объемистый осадок сине-зеленоватого цвета.

Соли же двухвалентного железа в присутствии соли кобальта и воздуха с $K_4Fe(CN)_6$, как известно, дают сперва белый осадок, отвечающий схематической формуле $Fe^{II}K_2[Fe^{II}(CN)_6]^{III}$, или соответственно $Fe^{II}_2[Fe(CN)_6]$, который с течением времени, окисляясь на воздухе, становится синим.

Получение осадка.

4 г соли Мора растворяется в 500 см³ прокипяченной воды, и прибавляется 5,6 г сернистого кобальта в виде 5-проц. раствора. После смешения растворов 2 солей прибавляется 14 г $K_4[Fe(CN)_6]^2$ (5-проц. раств.).

Все эти соли, во избежание действия кислорода, растворяются в литровой колбе с узким горлышком в прокипяченной воде следующим образом: кипятится в колбе 0,5 л воды в течение 5 м., быстро прибавляется 4 г соли Мора, и после кипячения колба закрывается воронкой с насаженной на нее пробкой и с краном.

После охлаждения раствора осторожно открывается боковой кран и одновременно вливаются последовательно указанные выше растворы.

С прибавлением $K_4Fe(CN)_6$ выделяется обильный, трудно отстаивающийся аморфный осадок сине-зеленоватого цвета. После двухминутного кипячения раствора достигается полная коагуляция. Сливаются осторожно раствор с осадка. Последний, ввиду прохождения через фильтр и трудной промываемости, декантируется 3 раза 1-проц. раствором $K_4Fe(CN)_6$.

Осадок обливается водой до 1/2 л и для ускорения отстаивания и получения плотного осадка подвергается центрифугированию до полного удаления следов $K_4Fe(CN)_6$ из осадка. Последний сушится при обыкновенной температуре.

После сушки осадка в термостате при 100—110° потеря в весе составляет 0,3—0,4%, что только можно отнести за счет гигроскопической воды.

Качественный анализ показал, что осадок содержит железо, кобальт и $Fe(CN)_6$ ион.

Метод исследования осадка.

Из существующих методов разложения комплексных ферроцианидов метод разрушения концентрированной серной кислотой для данного случая оказался очень удобным.

Осадок (1 г) в Кьелдалевской колбе обливается 25 см³ серной кислоты ($d = 1,65$) и нагревается до полного выделения CO , пока из прозрачной розовой жидкости не выпадут белые кристаллики $Fe_2(SO_4)_3$.

После прибавляется 1 см³ крепкой азотной кислоты для полного перевода Fe^{II} в Fe^{III} , и при дальнейшем нагревании удаляются окислы азота.

Содержимое колбы осторожно растворяется в воде (0,2 л) и нейтрализуется аммиаком.

¹ Соли кобальта при указанной концентрации с $K_4Fe(CN)_6$ вскоре или при нагревании образуют грязный зеленовато-желтый осадок.

² Для наших опытов мы пользовались чистыми Кальбаумовскими препаратами, кроме соли Мора.

Как известно, аммиак в присутствии достаточного количества хлористого аммония в растворе кобальтовой соли не образует совершенно осадка. Поэтому во избежание осаждения кобальта, после нейтрализации аммиаком, прибавляется еще 6 г хлористого аммония. При таких условиях железо осаждается большим избытком крепкого NH_4OH . Он в виде $Fe(OH)_3$. Количество железа определяется по методу Маргарита. Кобальт остается в фильтрате от $Fe(OH)_3$ в виде растворимых комплексных кобальто-аммиачных соединений, постепенно окрашиваясь на воздухе в грязный желто-красноватый цвет.

После удаления избытка аммиака кипячением, комплексное соединение разрушается прибавлением концентрированной соляной кислоты с небольшим избытком, пока раствор не примет слабозеленоватого цвета.

Кобальт из слабозеленоватого раствора осаждается сернистым аммонием. Чистый осадок растворяется в фарфоровом тигле в небольшом количестве H_2SO_4 (концентрированная).

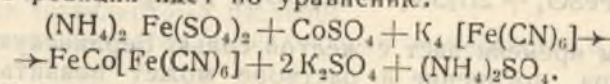
Кислотный раствор сначала выпаривается на водяной бане, и окончательно избыток H_2SO_4 удаляется (осторожно) нагреванием на воздушной бане. В качестве последней служит фарфоровый тигель, снабженный внутри асбестовым кольцом.

Количество кобальта вычисляется из веса $CoSO_4$.

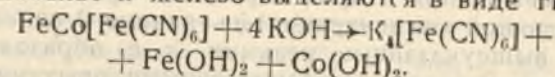
Результаты исследования осадка¹:

Найдено	Вычислено	Возможная формула
Fe — 34,23%	Fe — 34,14%	$Fe^{II}Co^{II}[Fe(CN)_6]^{III}$
Co — 17,90%	Co — 18,03%	

Очевидно реакция идет по уравнению:



Осадок $FeCo[Fe(CN)_6]$ при нагревании в щелочах растворяется не полностью; кобальт и железо выделяются в виде гидрата закиси



Техника определения следов иона Fe комплексного аниона $[Fe^{II}(CN)_6]^{III}$

Необходимые реактивы:

№ 1. В 100 см³ воды растворяется 0,25 г $CoSO_4$ и 3 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$.

№ 2. 5% раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, приготовленный на прокипяченной дистиллированной воде. Для каждого опыта готовится свежий раствор.

I вариант.

Берется в пробирку 4 см³ раствора кобальта (реакт. 1), потом приливается 2-3 см³ свежеприготовленного 5-проц. раствора $K_4Fe(CN)_6$ (реакт. 2), и при этих условиях образуется обильный осадок молочного цвета.

При малейшем присутствии иона Fe, т. е. если пользоваться $Fe(CN)_6$, подвергавшейся действию солнечного света, то от приливания первого же 1 см³ $K_4Fe(CN)_6$ к кобальту образуется осадок грязного сине-зеленоватого цвета различной интенсивности [в зависимости от степени разложения $K_4Fe(CN)_6$]. Этот вариант предлагается нами в качестве пробного стандарта.

¹ Найденные проценты есть среднее арифметическое из трех определений.

² Сине-зеленое кольцо Fe/Co осадка выделяется хорошо на белом индифферентном фоне, который создается образованием $Mn_2Fe(CN)$ при действии $K_4Fe(CN)_6$ на $MnSO_4$. Указанные реактивы за № 1 № 2 — Кальбаумовские.

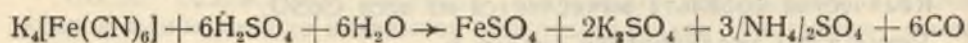
II вариант.

Реакция ведется на холоде. Берется в пробирку 3 см³ раствора кобальта (реакт. № 1), и приливается еще около 8 см³ свежеприготовленного раствора K₄·Fe(CN)₆ (реакт. № 2). Смешав хорошо желтоватого цвета осадок, осторожно по стенке пробирки в наклонном положении приливают несколько см³ холодной H₂SO₄ (2 ч. кислоты и 2 ч. воды по объему) так, чтобы слои не смешивались. На месте разделения слоев не образуется кольца: над прозрачным раствором H₂SO₄ стоит однородный осадок желтоватого цвета.

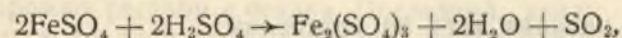
Если данные реактивы содержали такое ничтожное количество железа, которое не может быть открываемо существующими специальными реакциями на Fe²⁺ и Fe³⁺, то образует на месте разделения слоев кольцо грязно-сине-зеленоватого цвета, так же как и от раствора K₄·Fe(CN)₆, который подвергался действию света¹.

Здесь при II варианте может возникнуть следующее недоразумение.

Как известно, при действии концентрированной H₂SO₄ на раствор K₄·Fe(CN)₆, при нагревании реакция идет по уравнению:



Но при этой реакции выделяется частично и SO₂, так как часть двухвалентной соли железа окисляется в дальнейшем H₂SO₄ в трехвалентную соль по уравнению:



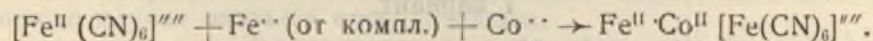
что с течением времени даст с желтой солью Берлинскую лазурь.

Иначе говоря, посинение в растворе может появиться даже и тогда, когда в растворе нет иона железа.

Но тем не менее, при втором варианте, при действии H₂SO₄ (на холоду и при данной концентрации) на границе 2 слоев, очевидно, не имеют места вышеуказанные реакции, т. е. образования цветного кольца, что подтвердилось многочисленными опытами.

Проверка обоих вариантов для определения иона Fe в различных случаях показала одни и те же результаты. Но, несмотря на это, в наших исследованиях, во избежание каких-либо недоразумений, мы пользовались I вариантом.

Образование цветного кольца, очевидно, указывает на присутствие иона железа в комплексе [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻, и реакция протекает по уравнению:



В целях проверки применения нашего метода (I и II вариант) при различных условиях разложения комплекса, готовится 5-проц. раствор K₄·Fe(CN)₆ на свету и сейчас же разливается в две колбы: одна колба помещается в темноте, а другая на свету. Пробы по I и II варианту, произведенные через каждые 20 м., показывают, что действительно, разложение на свету идет значительно быстрее, чем в темноте.

Дальше готовится 5-проц. раствор K₄·Fe(CN)₆, но только в темноте и оставляется также в темноте на 20 час. Проба дает едва заметное окрашивание осадка. Очевидно, раствор K₄·Fe(CN)₆, раз подвергшийся действию света, способен диссоциировать и в темноте.

¹ Чистоту реактивов CoSO₄, MnSO₄ легко проверить раствором K₄·Fe(CN)₆ (х.т.)

Выше было указано нами, что свежеприготовленный 5-проц. раствор K₄·Fe(CN)₆ не дает реакцию на кольцо. В разведенных же растворах (1%) нам удалось открыть ионы железа. Для этого готовится 1-проц. раствор K₄·Fe(CN)₆ на прокипяченной воде и сейчас же производят пробу по I или по II варианту (вместо 8 см³ K₄·Fe(CN)₆ приливается 2 см³).

В литературе недостаточно выяснено влияние температуры на стойкость K₄·Fe(CN)₆ в темноте и на свету. Для выяснения этого готовится 5-проц. раствор K₄·Fe(CN)₆ в темноте и нагревается также в темноте на электрической печи с обратным холодильником (для сохранения концентрации раствора). После 1 м. кипячения проба дает цветной осадок, окраска которого значительно интенсивнее, чем окраска осадка от 1-проц. раствора, простоявшего на рассеянном свету 15 месяцев.

Замечательно то, что окраска самого 1-проц. раствора K₄·Fe(CN)₆ (15 месяцев) стала значительно интенсивнее, и при сравнении в колориметре Любоско с окраской свежеприготовленного 1-проц. раствора K₄·Fe(CN)₆ оказалось, что интенсивность увеличилась в 42 раза. К этому мы еще вернемся дальше. Для проверки и некоторого выяснения вопроса степени стойкости слабых и концентрированных растворов K₄·Fe(CN)₆ при изменении температуры ставятся следующие опыты.

Все растворы различных концентраций, при прочих равных условиях, подвергаются кипячению в течение 1 м. (на свету), и после охлаждения их интенсивность раствора в отдельности сравнивается с интенсивностью окраски свежеприготовленного раствора той же концентрации (стандартный раствор).

Соотношение интенсивности окраски вычисляется в колориметре Любоско.

Результаты даются в таблице 2.

Таблица 2

Концентрация раствора K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O в процентах	Отношение показателей интенсивности окраски до и после кипячения	Проба на присутствие иона железа после кипячения
1	2	3
1	4,1	Изменение интенсивности окрашивания, а также количество ионов железа уменьшается с увеличением концентрации раствора желтой соли.
3	3,5	
5	3,1	
10	2,7	
15	2,5	
20	2,3	

Нужно заметить, что охлажденные после кипячения растворы имеют щелочную реакцию. Образование ионов OH⁻, будучи незначительным (едва доходит до значения Рн=8), при действии света, кислорода и влиянии времени, растет с повышением раствора ферроцианида калия.

Как видно из таблицы, слабые растворы K₄·Fe(CN)₆ действительно менее устойчивы, чем концентрированные, что также подтверждается нашими измерениями молекулярной электропроводности этих же растворов (см. табл. 3).

Как известно, присутствие прочных комплексов может быть установлено на основании электропроводности их солей. Известно также, что молекулярная электропроводность разбавленного раствора за-

висит, главным образом, только от того, на сколько ионов разлагается данная соль при растворении ее в воде. Поэтому на основании наших измерений молекулярной электропроводности водных растворов желтой соли можно установить, во-первых, распад комплекса на ионы от действия температуры и, во-вторых, степень устойчивости разведенных и концентрированных растворов.

Исследование ведется при 28°. Растворы, указанные в табл. 3, которые кипятятся в течение 1 м., после охлаждаются до комнатной температуры, а потом уже помещаются в водяной термостат с точно регулируемой температурой. Одноминутное кипячение ведется с обратным холодильником. Результаты измерения даны в таблице 3.

Таблица 3

№ опыта	Концентрация в % $K_4Fe(CN)_6$ $3H_2O$	Время стояния раствора на свету	Молекул. электропроводность до кипения	Молекул. электропроводность после кипения	Разность молекул. электропроводности после и до кипения
1	1	Свежеприготовленный без стоянки . . .	388,52	475,10	86,58
2	1	Стоял 15 месяцев . . .	409,63	—	21,11 в сравнении с опытом № 1 (III)
3	5	Свежеприготовленный без стоянки . . .	311,43	335,90	24,47
4	10	Свежеприготовленный без стоянки . . .	273,30	291,90	18,6
5	1	Стоял 4 часа . . .	388,74	—	0,22 в сравнении с опытом № 1 (III)
6	5	Стоял 4 часа . . .	311,57	—	0,14 в сравнении с опытом

Из таблицы 3 также видно, что слабые растворы $K_4Fe(CN)_6$ менее устойчивы, чем концентрированные.

У 1-проц. раствора после 1 м. кипячения молекулярная электропроводность увеличилась на 86,58, а у 10-проц. раствора увеличивается только на 18,6 (табл. 3, оп. 1 и 4, столб. V).

Увеличение молекулярной электропроводности последних растворов, безусловно, следует отнести за счет увеличения количества ионов, вследствие диссоциации комплекса $Fe^{II}(CN)_6^{IV}$ (во время кипячения). Теория Оствальда окрашенных ионов, согласно которой изменение цвета всецело зависит от диссоциации, в настоящее время сильно усложнилась.

По вопросу о связи между спектром поглощения и химическим строением соединений, Ганч и его ученики дали большой экспериментальный и теоретический материал, свидетельствующий, что „электролитическая диссоциация является индифферентным оптическим фактором“.

Правда, наблюдается у некоторых электролитов пропорциональность между интенсивностью окраски и степенью диссоциации, как это справедливо отмечает А. Успенский, однако изменение интенсивности раствора $K_4Fe(CN)_6$ не является прямым следствием диссоциации, а скорее следствием того, что при стоянии на свету интенсивность окрашивания раствора увеличивается, возможно, за счет

¹ Измерение электропроводности нами производилось обычным методом Кольрауша с помощью прецизионного магазина сопротивления.

образования $Fe(OH)_3$ —столь интенсивно окрашенного золя, который с течением времени переходит в гель¹.

Дальше нами было проверено влияние некоторых солей, рекомендуемых при потенциметрическом титровании, на ход процесса разложения комплекса $Fe(CN)_6^{IV}$, так как нас интересовал вопрос, при каких условиях можно остановить этот процесс.

Для этой цели нами прибавляется к раствору $K_4Fe(CN)_6$ весьма незначительное количество $K_3[Fe(CN)_6]$, NH_4Cl и H_2SO_4 . В виду того, что мы имеем раствор двух солей, то для удобства ограничиваемся только измерением удельной электропроводности раствора (при 25°).

Результаты исследования даны в таблице 4.

Таблица 4

№ опыта	Концентрация свежеприготовленных растворов в % $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	Добавления соли. Концентрац. их во всех случаях—0,05%	Удельная электропроводность при 25°			Разность удельной электропроводности после и до кипения
			До кипения при 25°	Нагрет. до 40° и после охлаждения до 25°	После 5 м. кипения. При измерении охлажден. до 25°	
	I	II				VI
1	1	$K_3[Fe(CN)_6]^{III}$	0,00998	0,00999	0,01001	0,00003
2	1	NH_4Cl	0,01041	0,01062	0,01090	0,00049
3	—	NH_4Cl	0,001286	—	—	—
4	1	H_2SO_4	0,00969	0,00967	0,00964	0,00005
5	—	H_2SO_4	0,00215	—	—	—

Еще раньше Кольгофф² установил, что $1/40$ молярный раствор $K_4[Fe(CN)_6]^{IV}$, содержащий 1% $K_3[Fe(CN)_6]^{III}$, устойчив продолжительное время, а поэтому является удобным реагентом для ферроцианидного титрования.

Из нашей же таблицы измерения удельной электропроводности (табл. 4), видно, что процесс разложения комплекса $Fe(CN)_6^{IV}$ почти также прекращается и от ничтожной добавки $K_3[Fe(CN)_6]^{III}$ или H_2SO_4 (0,05%) и притом даже после 5 м. предварительного кипячения растворов.

Если учесть удельные электропроводности NH_4Cl (0,05%) = 0,001286 и $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,05%) = 0,0092, то их сумма составит = 0,010486, т. е. почти эту же величину мы получаем опытным путем = 0,01041 (см. табл. 4, оп. 1, столб. III). Следовательно, присутствие NH_4Cl при $t^\circ = 25^\circ$ несколько не влияет на $Fe(CN)_6^{IV}$. После 5-мин. кипячения этого же раствора, мы замечаем разрушающее действие NH_4Cl и разность удельных электропроводностей после и до кипения = 0,00049 (оп. 2, столб. VI).

Для сернокислотного раствора $K_4Fe(CN)_6$ мы наблюдаем обратное явление: сумма уд. электропроводностей чистого раствора H_2SO_4 (0,05%) и кислотного раствора $K_4Fe(CN)_6$ составляет 0,01135, т. е. на 0,00166 больше той величины, которую мы получаем опытным путем для кислотного раствора $K_4Fe(CN)_6 = 0,00969$ (оп. 4, столб. III).

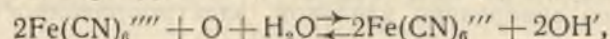
Таким образом, в присутствии ничтожного количества серной кислоты (0,05%) при 25°, как это можно было ожидать, мы не получаем арифметическую сумму электропроводностей H_2SO_4 и $K_4[Fe(CN)_6]$, тогда как после кипячения сернокислотного раствора

¹ E. Baug. Helv. chim. Acta 8 (1925) 403.

² Кольгофф и Фурман. Потенциметрическое титрование.

$K_4 \cdot Fe(CN)_6$ уд. электропроводность уменьшается на весьма незначительную величину $=0,00005$, что, очевидно, указывает на прекращение дальнейшего распада комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$, начавшегося еще при 25° . Из всего сказанного явствует, что даже кипячение раствора ферроцианида в присутствии феррицианида (0,05%) не влияет на стойкость комплекса ($Fe(CN)_6^{4-}$).

Не предвещая вопрос о характере диссоциации комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$, мы склонны думать, что диссоциация его под действием света, кислорода или температуры не может идти по равновесию:



как его трактуют И. Кольтгоф, Ismori и другие исследователи. Если этот процесс имел бы место здесь, то согласно нашему измерению электропроводности (табл. 4 оп. 1) всякая диссоциация комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$ должна была бы приостановиться, чего мы не наблюдаем в действительности.

В заключение нашей статьи нужно заметить, что для полного разрешения вопроса о стойкости и строении комплекса ферроцианида необходима помощь оптического метода анализа, ничуть не уступающего по своему значению двум ранее разработанным—химическому и электрохимическому. Оптический метод анализа за последнее время сделал решительный поворот от практицизма в сторону выработки методик с учетом всех факторов, влияющих на характер окраски исследуемых комплексных растворов.

Оптические методы (колориметрия и нефелометрия) в свою очередь соприкасаются со спектрофотометрией, количественно учитывающей суммарное и избирательное в определенных длинах волн светопоглощение.

А. Успенский со своими сотрудниками дал прекрасный материал (экспериментальный и теоретический) по вопросу о комплексных соединениях кобальта по их спектрам абсорбции и пришли, в частности, к заключению, что окрашенный комплексный ион может быть характеризован его спектром абсорбции. Мы хотели бы отметить, что результаты проведенной нами работы вызывают необходимость спектрофотометрического изучения комплексов ферро- и феррицианида.

Разрешение вопроса об изменении кривой светопоглощения с изменением температуры и с разведением раствора ферро-феррицианидов калия позволит нам сделать более определенные заключения в интересующем нас вопросе.

Выводы.

1. Электронная теория валентности является чрезвычайно ценной для интерпретации вернеровской теории валентности в ее применении к комплексным цианидным соединениям железа.

2. При образовании комплексов ферро-феррицианидов расстояние наибольшего приближения окружающих радикалов к центральному элементу играет значительную роль и стойкость ферро и феррицианидов калия зависит от этих величин.

3. $CoSO_4$ (1/4%) есть чувствительный реактив для открытия следов иона железа в растворе комплекса, с которым он образует осадок сине-зеленоватого цвета $Fe^{II} Co^{III} [Fe(CN)_6]$, что указывает на способность к диссоциации комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$.

4. Распад комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$, при действии света кислорода, будучи незначительным при комнатной температуре кислорода, растет с повышением температуры раствора.

Интенсивный процесс распада $Fe(CN)_6^{4-}$ при непродолжительном кипячении раствора прекращается в присутствии незначительного количества феррицианида калия.

5. Диссоциация комплекса $Fe(CN)_6^{4-}$ с образованием Fe^{2+} более соответствует действительности, чем диссоциация с образованием $Fe(CN)_6^{3-}$.

Die Stabilität der Ferro- u. Ferricyanidenkomplexverbindungen und die Bestimmung des Ferrojons im Komplexe.

A. B. Schachkeldian.

Der Autor studierte die Stabilität der Ferro- u. Ferricyaniden und kam bei seinen Forschungen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Die Elektronenlehre hat eine ausserordentlich grosse Bedeutung für die Interpretation der Werner'schen Valenzlehre in ihrer Anwendung auf die komplexen Eisencyanverbindungen.

2) Bei der Bildung der Ferro- u. Ferricyanide spielt die Entfernung der Radikalen CN in Ihrer dichtesten Annäherung zum Zentralelement eine bedeutende Rolle. Die Stabilität der Kaliferro- u. ferricyanide hängt von diesen Werten ab.

3) $CoSO_4$ ist ein empfindliches Reagens für den Nachweis von Eisenjonen im Komplexe $Fe(CN)_6^{4-}$ mit welchem es einen Fe^{II}, Co^{III} , $[Fe(CN)_6]$ = Niederschlag von blau-grüner Farbe bildet, was auf die Dissoziationsfähigkeit des Ferrocyanidkomplexes hinweist.

4) Der Zerfall des Komplexes $Fe(CN)_6^{4-}$, der durch die Einwirkung von Luft, Sauerstoff und der Zeit nicht wesentlich ist, wird durch die Temperaturerhöhung der Lösung gesteigert. Der intensive Zerfall des $Fe(CN)_6^{4-}$ -Jons, der bei dauerndem Sieden der Lösung vor sich geht, hört bei Anwesenheit von kleinen Mengen Kaliumferricyanid's auf.

5) Die Dissoziation des Komplexes $Fe(CN)_6^{4-}$ unter Bildung von Fe^{2+} entspricht mehr der Wirklichkeit, als die Dissoziation unter Bildung von $Fe(CN)_6^{3-}$.

Колориметрия железа и ее применение к анализу фосфоритов и апатитов.

А. Б. Шахкелдиан.

Из лаборатории кафедры аналитической химии Саратовского государственного университета

Как известно, фосфориты полуторных окислов значительно усложняют ведение технологического процесса по переработке фосфатных руд. Поэтому совершенно понятны искания быстрых и точных методов определения железа в природных фосфатах и продуктах их переработки.

Едва ли подлежит сомнению, что наилучшим методом является объемный анализ, метод Рейнгардт-Циммермана. Но достоинство этого метода значительно понижается для случаев, когда определению предшествует ряд длинных операций в связи с удалением фосфорной кислоты и других компонентов. Кроме этого, нужно принимать во внимание, что при содержании железа меньше 1% точность указанного объемного метода иногда становится небольшой. В этом отношении колориметрический метод определения железа заслуживает особого внимания.

Едва ли подлежит сомнению, что в методике колориметрических определений имеется еще больше слабых мест. Но, тем не менее, колориметрический метод анализа получил, благодаря его простоте и быстрому выполнению, значительное распространение, особенно в Америке (1), совершенно вытеснив весовые и объемные методы, особенно при определении малых количеств веществ. При колориметрических определениях могут быть, главным образом, следующие ошибки:

1. От неспособности многих наблюдений оценивать правильно окраски сравниваемых растворов.
2. От утомления и напряжения глаз.
3. От присутствия посторонних веществ.
4. От рН.
5. От разбавления.
6. От температурных изменений.
7. От действия света.
8. От наличия в исследуемом растворе посторонней окраски.

Основной недостаток—субъективность в оценке окрасок сравниваемых растворов и напряжение глаз,—легко устраняется при работе с фотоколориметрами, основанными на применении фотоэлементов. Большим местом при колориметрии железа особенно является отрицательное влияние посторонних веществ на нормальную окраску исследуемого колориметрического раствора. В данном случае при колориметрии железа тем или иным методом в применении к анализу фосфатных руд, мы получаем окраску, не пригодную для сравнения с нормальной окраской эталонного раствора.

В последнее время в ряде геологических институтов СССР тщательно проводятся работы по применению колориметрических методов к анализу фосфатных руд.

Сюда же относится то ценное исследование, которое вели С. Розанов, Г. Маркова и Е. Федотова (2).

Указанными авторами была поставлена определенная задача—упрощения и ускорения методики массовых анализов. Учтя некоторые ошибки колориметрии, они вели определение железа непосредственно в кислотной вытяжке, т. е. в присутствии посторонних веществ (P_2O_5 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , HCl и HNO_3). После тщательного изучения и проверки годности существующих в огромном количестве колориметрических методов в применении к анализу фосфоритов и апатитов, авторы остановились на колориметрическом методе, предложенном Альтеном, Вейландом, Гиллем (3).

Этот метод основан на способности железа давать в кислой среде с сульфосалициловой кислотой красную окраску. С. Розанов, Г. Маркова и Е. Федотова при попытке применить этот метод определения железа в природных фосфатах справедливо заметили отрицательное влияние примесей, присутствующих в природных фосфатах, на нормальную окраску испытуемого раствора. В результате последние авторы внесли ценные изменения: исключение цитратной буферной смеси из реакции и увеличение количества сульфосалициловой кислоты. При этих условиях Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO , SiO_2 , Cl , NO_3 в количествах, часто встречающихся в природных фосфатах, за исключением органических веществ, не влияет на интенсивность полученных окрасок. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа в интервале между 0,5 до 10 мг в 100 мл раствора. Анализ ведется в среде $pH=2$. Ценность этого метода несколько понижается в данном случае, когда определению железа предшествует ряд длительных операций, необычных для колориметрии (напр., установка среды $pH=2$ тропеолиновой бумагой, медленная растворимость осадка, получаемого при нейтрализации сульфосалициловой кислоты, установка стойкого желтого цвета раствора после приливания α -динитрофенола и, наконец, стояние в течение 15 минут колориметрического раствора для достижения окраски максимума своей интенсивности.

Задачей нашего исследования является выборка из целого ряда существующих колориметрических способов определенного метода, отличающегося быстротой, простотой и точностью определения в применении к анализу железа в фосфатах и апатитах. После изучения существующей литературы о колориметрии железа, мы остановились на общепризнанном сульфационатном колориметрическом методе (4).

Он разработан, главным образом, для питьевых и минеральных вод, а также пищевых продуктов, в других же условиях становится почти непригодным.

Как известно, наличие щелочных, щелочно-земельных металлов, P_2O_5 , F, обычно присутствующих в фосфоритах и апатитах в значительных количествах, отрицательно влияет на нормальную окраску исследуемого колориметрического раствора (большей частью обесцвечивающе).

Нужно заметить, что многочисленность колориметрических методов в данном случае, по определению железа, вызвана, во первых, недостаточной чувствительностью реактива данного метода и, во вторых, отрицательным влиянием посторонних веществ, присутствующих в исследуемом растворе, на нормальную окраску последнего. Но если представляется возможность без особой затраты времени устранить отрицательное влияние посторонних веществ по тому или

иному способу, следовало бы тогда не размножать количество существующих методов хотя бы для определения железа, а выбрать из существующих способов метод, обладающий быстротой и большей чувствительностью.

Метод сульфационата в этом отношении отличается не только своей быстротой, но и большей чувствительностью.

Как известно, этот метод основан на реакции образования мало диссоциированного соединения $Fe(CNS)_3$, обладающего интенсивной красной окраской.

Считаем излишним привести здесь пропись по данному общеизвестному методу и ограничимся только лишь некоторыми замечаниями. Окраска $Fe(CNS)_3$ в азотнокислой среде более устойчива, чем в H_2SO_4 и HCl . При проверке этого вопроса в Институте прикладной минералогии (5) выяснилось, что понижающее влияние на интенсивность окраски H_2SO_4 оказывает в большей мере, нежели HCl .

Влияние HCl и H_2SO_4 ничтожное в сравнении с влиянием P_2O_5 и особенно F на интенсивность окраски $Fe(CNS)_3$. Поэтому американцами рекомендуется при колориметрическом определении, в частности железа, ввести в эталонный раствор мешающие посторонние вещества приблизительно в количестве, соответствующем их нахождению в испытуемом растворе. Ценность введения в эталонный раствор посторонних веществ заключается в том, что влияние их на окраску колориметрического испытуемого раствора частично уравновешивается приготовлением эталонного раствора (с посторонними веществами). Мы могли бы достигнуть полного уравновешивания только лишь в том случае, когда нам известны точно род и концентрация всех посторонних веществ в испытуемом растворе. Поэтому прежде, чем готовить колориметрические растворы, казалось бы необходимо установить качественный состав отрицательно влияющих посторонних веществ, а потом уже ввести их в эталонный раствор.

Это означало бы, что в таком случае рентабельнее вести анализ железа весовым или объемным методом, чем колориметрическим, связанным с целым рядом длительных операций по установлению качества и количества посторонних веществ.

Количественное соотношение посторонних веществ, находящихся в исследуемом растворе, зачастую нам не всегда известно, так же как неизвестна и разнородность всех посторонних веществ в одном и том же исследуемом растворе.

В лучшем случае мы можем ввести в эталонный раствор только лишь предполагаемое количество основного постороннего вещества и притом не все посторонние вещества (неизвестные нам).

В данном случае, чтобы парализовать отрицательное влияние всех присутствующих посторонних веществ в исследуемом растворе, мы предполагаем готовить эталонный раствор не на воде, как это обычно принято, а на самом испытуемом растворе. Этот раствор мы именуем: „исследуемо-эталонный раствор“. Концентрация этого раствора, очевидно, будет равна $(x+c)$, где x —концентрация исследуемого вещества, а c —концентрация вводимого этого же исследуемого вещества, которая нам известна.

Одновременно готовится обычным путем второй раствор, „исследуемый“ с неизвестной концентрацией испытуемого вещества $= x$. Полагая, что концентрация растворов, согласно закону Бера, обратно пропорциональна толщине слоя, мы будем иметь:

$$\frac{x+c}{x} = \frac{h^1}{h}; \text{ откуда } x = \frac{h \cdot c}{h^1 - h}$$

При колориметрическом определении веществ по предлагаемой формуле, нас уже не интересуют посторонние вещества ни с качественной, ни с количественной стороны, поскольку мы готовим эталонный раствор на самом исследуемом растворе. Этот метод дает нам возможность восстанавливать достаточную пропорциональность соотношения между содержанием определяемого вещества 2 растворов: исследуемого эталонного ($x+c$) и исследуемого—(x).

Нужно заметить, что этот метод ($\frac{x+c}{x}$) нельзя непосредственно применить к тому или иному колориметрическому методу определения веществ без предварительной разработки оптимальной величины концентрации (c), вводимый в „исследуемо-эталонный“ раствор¹.

Для проверки правильности высказанных соображений была поставлена первая серия опытов, проведенная на чистых солях. Изучалось влияние примесей, обычно присутствующих в фосфоритах и апатитах в значительных количествах, и сравнивались результаты, полученные по методу $\frac{x}{c} = \frac{h^1}{h}$ с результатами метода $\frac{x+c}{x} = \frac{h^1}{h}$.

Таблица 1

№ опыта	Катионы и анионы (как посторонние вещества) и их количества в мг, которые прибавлены к 0,286 мг Fe ₂ O ₃ в 100 см ³	Отношение прибавленных веществ к Fe ₂ O ₃ R: Fe ₂ O ₃	Результаты, полученные по обычной формуле колориметрирования		Результаты, полученные по формуле $\frac{x+c}{x} = \frac{h^1}{h}$		Примечание
			$\frac{x}{c}$	$\frac{h^1}{h}$	$\frac{x+c}{x}$	$\frac{h^1}{h}$	
1	—	—	0,286	0,0	—	—	Опыт без примеси
2	K ₂ O 250	874:1	0,273	4,5	0,285	0,5	
3	Na ₂ O 250	874:1	0,275	4,0	—	—	
4	CaO 28,6	100:1	0,264	8,4	—	—	
5	CaO 57,2	200:1	0,256	10,5	—	—	
6	CaO 143,0	500:1	5,254	11,4	0,284	0,9	
7	MgO 28,6	100:1	0,271	5,5	0,284	0,8	
8	F 5,7	20:1	0,238	16,5	0,281	1,3	Окраска исчезает с течением времени (2 часа)
9	F 11,4	40:1	0,228	20,3	0,280	1,5	
10	Al ₂ O ₃ 11,4	40:1	0,275	4,0	0,284	0,8	Окраска исчезает несколько медленнее (в течение 6 часов)
11	P ₂ O ₅ 10,0	35:1	0,264	7,8	0,282	1,4	
12	25,0	87:1	0,258	10,0	0,282	1,5	
13	50,0	175:1	0,224	22,6	0,281	1,8	
14	100,0	350:1	0,217	24,4	0,282	1,6	
15	200,0	700:1	0,215	25,0	0,282	1,6	
16	$\left\{ \begin{array}{l} P_2O_5-25 \\ CaO-50 \\ Al_2O_3-10 \end{array} \right.$ SiO ₂ -10 F-5	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = \frac{87}{1}$	0,227	20,7	0,280	1,5	CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ задерживает обесцвечивающее действие P ₂ O ₅ и F
17	То же при P ₂ O ₅ -50	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = \frac{175}{1}$	0,224	22,3	0,281	1,8	
18	То же при P ₂ O ₅ -100	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3} = \frac{350}{1}$	0,200	30,0	0,281	1,8	

¹ Нами разработана величина концентрации (c) для колориметрического дисульфогенолового метода определения N₂O₅ в цветных почвенных вытяжках б. Ж. Р. Ф. X Об-ва прикл. х. Т. II, в. 4 (1929) 468, и для колориметрического нашего метода определения танинов—б. Ж. Р. Ф. X. Об-ва Т. III № 7 (1931) 1118.

Как видно из таблицы 1, присутствие F и P₂O₅ снижает точность определений железа: при 50-кратном содержании P₂O₅ по методу $\frac{x}{c}$ получается только 77,4% истинного количества Fe₂O₃, тогда как по методу $\frac{x+c}{x}$ получается 98,2%, а при 40-кратном содержании фтора по методу $\frac{x}{c}$ получается 79,7%, тогда как по методу $\frac{x+c}{x}$ получается 98,5% истинного содержания Fe₂O₃.

Необходимо будет выяснить в дальнейшем, возможно ли применение этого метода для определения железа в природных фосфатах и апатитах.

Подготовка кислотной вытяжки фосфата или апатита.

5 г фосфорита или апатита разлагают 60 см³ царской водки в стакане 250 см³ при умеренном нагревании в течение 50 м. По мере надобности убыль кислоты при уваривании восполняется новым добавлением. Необходимо тщательно перемешивать стеклянной палочкой. Потом прибавляют горячей воды около 100 см³ и фильтруют в мерную колбу на 250 см³.

При определении общего содержания железа неразложившаяся часть руды смешивается с 4-5-кратным количеством безводного K₂CO₃ и сплавляется в платиновом тигле. Эта операция обычно продолжается около часа. Сплав обрабатывается водой, один раз фильтруется и присоединяется к первоначальному раствору. По охлаждении кислотной вытяжки в колбе на 250 см³ доводят ее водой до метки.

Из этого приготовленного раствора отбирается пипеткой 50 см³ (что соответствует 1 г исследуемой руды) в литровую колбу и доводится водой до метки. В зависимости от содержания Fe₂O₃ в фосфорных рудах концентрация Fe₂O₃ может в литре раствора достигнуть 180 мг.

Реактивы для колориметрического определения железа по методу сульфогенолового и метод приготовления колориметрических растворов „исследуемого“ и „исследуемо-эталонного“ раствора:

1. Раствор роданистого калия или аммония: 10 г химически чистой соли растворяют в воде и доводят до 100 см³.

2. Азотная кислота: 30 см³ концентрированной кислоты разводят до 100 см³.

3. Приготовление раствора окисной соли железа для установки концентрации (c): 0,3502 г чистого перекристаллизованного—FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O растворяют в 100 см³ воды, подкисляют 2 см³ 2N.H₂SO₄, окисляют закисное железо в окисное прибавлением N/10 раствора KMnO₄ до слабо розового окрашивания и потом разводят водой до 500 см³, 100 см³ этого раствора разбавляют водой до 1 литра. Последний раствор содержит в 1 см³—0,0143 мг Fe₂O₃ (эта величина еще не составляет c).

4. Приготовление колориметрического „исследуемо-эталонного“ раствора: к 10 см³ исследуемого раствора (см. подготовку кислотной вытяжки) прибавляют 10 см³ раствора окисной соли железа (реакт. № 3) с содержанием в 1 см³—0,0143 мг Fe₂O₃. После этого разводят водой до половины мерной 100 см³ колбы, прибавляют 5 см³ HNO₃ (реакт. № 2), 10 см³ раствора K(CNS) (реакт. № 1) и доводят водой до метки 100 см³ колбы. Концентрация Fe₂O₃ полученного таким образом „исследуемо-эталонного“ раствора, очевидно, будет $x+c$, где x —неизвестная нам концентрация, а c —концентрация, известная нам = 0,00143 мг Fe₂O₃.

5. Приготовление колориметрического „исследуемого“ раствора: 10 см³ исследуемого раствора (см. подготовку кислотной вытяжки) в 100 см³ мерной колбе разводят водой до половины колбы, прибавляют также 5 см³ HNO₃ (реак. № 2), 10 см³ K(CNS) (реакт. № 1) и доводят водой до метки. После этого, хорошо перемешав последние два раствора (4 и 5), сравнивают в колориметре.

$$x = \frac{0,00143 \cdot h}{h_1 - h} \quad \text{откуда} \quad \frac{x + 0,00143}{x} = \frac{h_1}{h}$$

Таблица 2

№ опыта	Фосфориты и апатиты	Полученное процентное содержание Fe ₂ O ₃ . Вычислено на абсолютное сухое вещество							
		По объемному методу Циммерман-Рейнгардта	Колориметрически по формуле $\frac{x}{c} = \frac{h_1}{h}$	Отклонение от метода Циммерман-Рейнгардта	Относительная ошибка	Колориметрически по формуле $\frac{x+c}{x} = \frac{h_1}{h}$	Отклонение от метода Циммерман-Рейнгардта	Относительная ошибка	P ₂ O ₅ в %
1	Саратовск. I обр.	2,22	1,82	-0,4	18,1	2,24	+0,02	0,9	21,72
2	„ II	2,14	1,63	-0,51	23,8	2,13	-0,01	0,4	22,16
3	„ III	1,83	1,20	-0,63	34,4	1,83	0,00	0,0	23,51
4	Неизвестной марки I обр.	5,14	4,29	-0,85	16,6	5,20	+0,06	1,18	25,65
5	„ II	5,00	4,43	-0,57	11,40	4,95	-0,05	1,0	не опр.
6	„ III	6,22	5,49	-0,73	11,73	6,22	0,0	0,0	не опр.
7	Вольский I обр.	1,64	1,05	-0,59	35,9	1,65	+0,01	0,7	30,10
8	„ II	1,35	1,95	-0,40	36,6	1,33	-0,01	1,49	33,40
9	Апатит — I обр. неизв. марки	0,23	0,10	-0,13	56,6	0,22	-0,01	4,2	39,45
10	„ II	0,41	0,26	-0,13	36,6	0,40	-0,01	2,44	35,70
11	„ III	2,42	1,69	-0,73	29,90	2,40	-0,02	-0,83	не опр.

Из таблицы 2 видно, что расхождение в определениях по методу Циммерман-Рейнгардта и колориметрическому способу $\frac{x+c}{x}$ в среднем составляет 0,6% относит., тогда как по $\frac{x}{c}$ -способу составляет в среднем 26,5% относит.

Выводы.

1. Точность сульфационатного метода по способу $\frac{x+c}{x}$ по сравнению с объемным методом $\pm 0,7\%$ относительной, т. е. этот метод дает достаточно сходящиеся результаты в параллельных определениях, прост в выполнении и исключает ошибки, связанные с влиянием посторонних веществ на нормальную колориметрическую окраску раствора и, тем самым, устанавливает полноценность достоинства сульфационатного метода.

2. Ввиду незначительного количества времени, потребного на один анализ — максимум 10 м.—и доступности реактивов, предлагаемый метод удобен при контрольных массовых анализах.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Yoe. Photometrie. Chemical Analysis. 1928
2. С. Розанов, Г. Макарова и Е. Федотова. „Колориметрия железа и ее применение к анализу фосфоритов и апатитов“. Журнал „Заводская лаборатория“, № 6 (1935), 639 ОНТИ.
3. F. Allen. H. Welland и S. Hill. „Z. f. anorg. u. allgem. Chem.“ B. 215, 1933.
4. F. D. Snell. „Colorimetric Analysis“. New York. 1921 г.
5. А. И. Пономарев. Методы химического анализа горных пород. (1935) 107 ОНТИ.
6. А. Б. Шахкелдиан. „К вопросу о точности колориметрического метода определения веществ“. „Журнал прикладной химии“, т. II, в. 4, 1929, 467.

Die Kolorimetrie des Eisens und ihre Anwendung bei der Analyse der Phosphorite u. Apatite.

A. B. Schachkeldian

Eine der schwachen Seiten der Kolorimetrie ist die störende Wirkung der Fremdstoffen auf die normale Färbung der zu Kolorimetrierenden Lösung.

Um die störende Wirkung der P₂O₅ und F, die in den natürlichen Phosphaten enthalten sind, bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung nach der Sulfocyanatmethode zu beseitigen, schlägt der Autor vor, die Etalonlösung nicht auf reinem Wasser, sondern aus der zu untersuchenden Lösung herzustellen. Diese Lösung nennt er „Untersuchungs—Etalonlösung“. Die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes dieser Lösung ist (X+C), wo C eine bekannte Konzentration des zu bestimmenden Stoffes ist; der Wert von C=0,00143 mg Fe₂O₃. Gleichzeitig wird die zu kolorimetrierende Lösung hergestellt. Die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes dieser Lösung ist gleich X. Der Autor schlägt vor, auf Grund des Gesetzes von Beer bei der Vergleichung dieser Lösungen mit dem Kolorimeter folgendes Verhältnis anzuwenden:

$$\frac{x+c}{x} = \frac{h_1}{h}; \quad X = \frac{h \cdot c}{h_1 - h}$$

Die Einführung von Fremdstoffen in die Etalonlösung, besser gesagt die Herstellung der Etalonlösung aus der zu untersuchenden Lösung ermöglicht ein genügend proportionales Verhältnis zwischen dem Gehalt des zu bestimmenden Stoffes der 2 Lösungen wieder herzustellen. Der Autor hat bei seinen Untersuchungen festgestellt, dass der mittlere Unterschied zwischen den einzelnen Bestimmungen des Fe₂O₃ nach der Methode von Zimmermann—Reinhardt mit der Anwendung bei der Kolorimetrierung des Verhältnisses $\frac{x+c}{c}$ 0,6% (relat) ausmacht, während bei der Anwendung des gewöhnlichen Verhältnisses $\frac{x}{c}$ der mittlere Unterschied 26,5% (relat) ausmacht.

Die vorgeschlagene Methode ist einfach in ihrer Ausführung, beseitigt die störende Wirkung der Fremdstoffen auf die normale Färbung der Lösung und stellt dadurch den Vollwert der Sulfocyanatmethode wieder her. Da die zu kolorimetrierenden Lösungen unmittelbar aus dem Säureauszug des natürlichen Phosphats hergestellt werden und die bei dieser Methode nötigen Reagenzien sehr zugänglich sind, kann diese Methode für Kontrollmassenanalysen verwendet werden.

Коррозия свинцово-натриевого сплава.

А. Б. Шахкелдиан и М. Н. Амброжий

Из лаборатории неорганической химии Саратовского государственного университета

Вопрос о коррозии свинцово-натриевого сплава почти не затрагивается как в русской, так и в иностранной литературе; поэтому нами и было предпринято настоящее исследование.

Не касаясь вопроса стойкости свинцово-натриевого сплава с точки зрения структурной однородности примеси его и вообще физико-химических свойств эвтектического свинцово-натриевого сплава¹, мы изучили внешние факторы коррозии пластинок, почему и для испытания были взяты пластинки, отлитые из определенного свинцово-натриевого сплава.

Характер коррозии свинцово-натриевого сплава, как и других свинцовых сплавов, в большинстве случаев интеркристаллитный, когда разрушение идет, главным образом, по границам кристаллитов.

Еще М. Вернером было установлено, что уменьшение размера зерен, которое достигается прибавлением известных посторонних примесей, повышает стойкость по отношению к коррозии.

Тип коррозии свинцово-натриевого сплава в наших условиях — местный или локализованный, о чем свидетельствует характер разъедания, которое идет в определенном участке пластинки, в виде точечной коррозии.

Принимая во внимание, с одной стороны, запросы свинцово-аккумуляторной промышленности в части замены дорогостоящей импортной сурьмы в свинцово-сурьмяном сплаве другим, более доступным металлом, и, с другой стороны, что коррозия анодной решетки из свинцово-сурьмяного сплава обычно имеет место под током во время формирования аккумуляторных пластин, мы поэтому избрали метод испытания коррозии под током. При этих условиях работа местных гальванических пар свинец-натрий, очевидно, перекрывается работой извне приложенного тока. Для опытов свинцово-натриевые сплавы готовились непосредственным совместным расплавлением свинца и натрия.

Брали в большой фарфоровый тигель меньше половины предназначенного количества свинцовых стружек и расплавили в муфельной печи при температуре не выше 400°. Сейчас же после расплавления свинца осторожно бросили в тигель отвешенное количество металлического натрия и вслед за этим остальную часть свинцовых стружек, и тигель закрыли крышкой.

Через несколько минут после растворения натрия сплав тщательно перемешивался деревянной палочкой и отливался в изложницу.

Остывший слиток отливался в ленту толщиной в 2 мм, из которой в различных местах отбирались пробы для анализа и вырезались аноды с поверхностью 7,25 кв. см. Такие же пластинки из этого же сплава служили катодами. Свинец для сплава взят марки Брокен-

Хиля с содержанием 99,98% свинца, а натрий взят наш отечественный.

Мы приготовили два образца сплава: 1-й образец с 2% Na, 2-й образец — с 5% Na, но вели работу больше со вторым образцом. Испытание на твердость по Бринеллю для свинцового сплава (Na—2%) показало—5,1, а для сплава (Na—5%) показало—4,7.

Вычисление числа твердости (Hв) производилось по формуле

$$H_B = \frac{2P}{6D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

где P—нагрузка, D—диаметр шарика и d—диаметр отпечатки. Испытание проводилось нами в стеклянных ваннах емкостью в 200 см³. Температура электролита колебалась в пределах 12°—15°C. Ванны включались последовательно, чтобы случайные колебания силы тока в цепи отразились на всех анодах в одинаковой степени.

В каждую ванну по краям ее развешивались катод и анод из испытуемого сплава таким образом, чтобы расстояние между ними было одинаково во всех ваннах.

Плотность тока, при которой нами проводились испытания, была равна 0,18 А/дм². Образцы пластинок перед испытанием тщательно обезжиривались и взвешивались.

После окончания опытов анодные пластинки вынимались из электролита. Продукты коррозии осторожно снимались с поверхности пластинок щеткой и, после промывки дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

По разности веса определялась абсолютная потеря веса пластинок. Относительная потеря веса получалась делением потери веса на площадь поверхности пластинок в квадратных дециметрах. Колебания величин потери при повторных опытах в некоторых случаях были значительны: мы замечали, что величина коррозии, как и в случае свинцово-сурьмянистого сплава (2), в значительной степени зависит от ряда обстоятельств, казавшихся на первый взгляд маловажными, как например, незначительное изменение в расположении электродов, уровня электролита и т. п.

Опыты были проведены с общей длительностью прохождения тока, равной в одном случае 20 часам и в другом—5 часам.

Нужно заметить, что нами также были отлиты пластинки из свинцово-сурьмянистого сплава (Sb—8%) с поверхностью, равной 7,25 кв. см.

Аноды из Pb/Sb сплава были выбраны нами в качестве стандартных пластинок, поскольку аккумуляторные решетки отливаются обычно из этого сплава, и с ними мы сравнивали устойчивость образцов пластинок из Pb/Na сплава. Опыты велись с такими электролитами, которые позволили бы воспроизводить то вредное влияние посторонних примесей сернокислотного электролита, какое иногда имеет место при формировании свинцовых аккумуляторов. Этот метод испытания одних голых анодных пластинок хотя и не позволяет полностью воспроизводить всех условий обычной формирования анодов (решетки, намазаные пастой из окислов свинца) на практике, но дал возможность установить влияние среды, в которой может протекать коррозия анодной решетки.

Прежде всего нас интересовала кривая изменений межклемного напряжения в различных электролитах при разомкнутой цепи.

Исследования велись в следующих электролитах: раствор CH₃COONa, NaCl, NaNO₃ и (NH₄)₂SO₄ при различных концентрациях и при различных комбинациях этих же растворов с (NH₄)₂SO₄ и H₂SO₄.

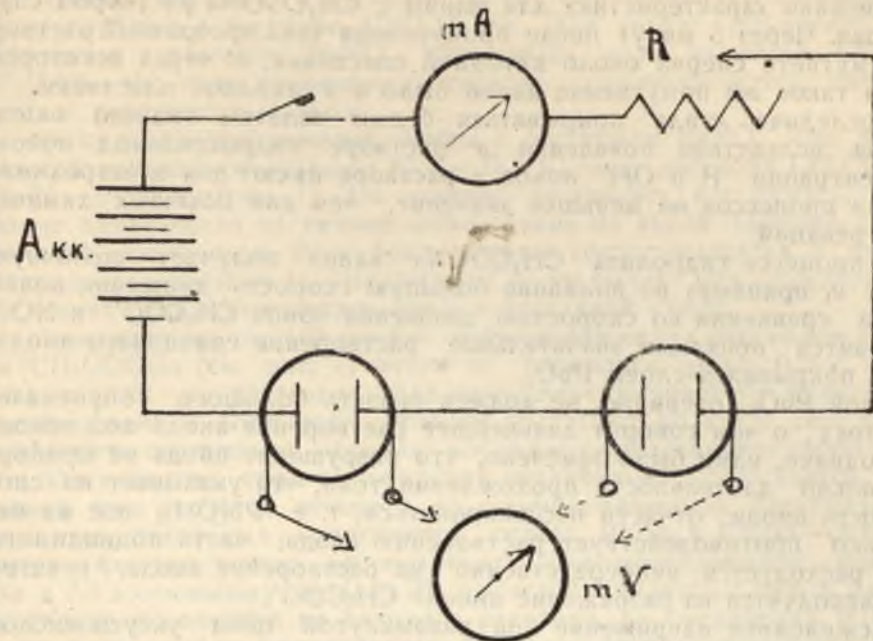


Схема нашей установки видна на рис. А.

Две однородные ванны соединяются последовательно со включением в цепь реостата со скользящим контактом, миллиамперметром и рубильником с аккумуляторной батареей. Измерение межклемного напряжения производилось через каждые полчаса: аккумулятор выключался на несколько секунд, и измерялся вольтаж каждой ванны в отдельности милливольтметром, который приспособлен сбоку всей установки.

Кривые напряжения ванны с растворами даются на рис. 1 (сплав 2% Na).

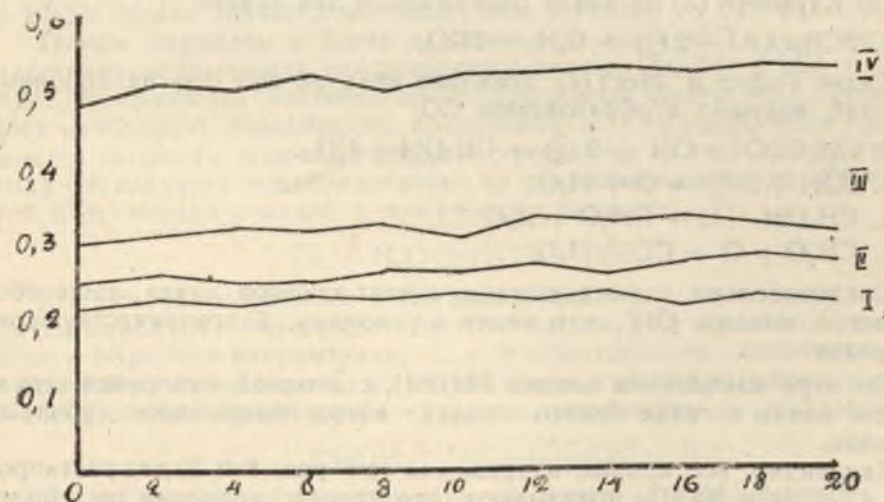


Рис. 1.

Кривые I — 0,1% водный раствор CH₃COONa
 II — 5% " " " " NaNO₃
 III — 0,1% " " " " " "
 IV — 5% " " " " " "

Внешняя характеристика для ванны с CH_3COONa раствором следующая. Через 5 минут после пропускания тока прозрачный раствор стал мутнеть сперва около катодной пластинки, а через некоторое время такое же помутнение видно было и у анодной пластинки.

Последняя стала покрываться белым налетом гидрата окиси свинца вследствие появления в растворе гидроксильных ионов. Концентрации H и OH' ионов в растворе имеют для электрохимических процессов не меньшее значение, чем для обычных химических реакций.

В процессе гидролиза CH_3COONa ванна получает щелочную среду и, принимая во внимание большую скорость движения ионов OH' в сравнении со скоростью движения ионов $\text{CH}_3\text{COO}'$ и NO_3' , становится понятным значительное растворение свинцового анода. Анод покрывался слоем PbO_2 .

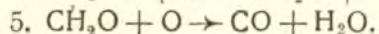
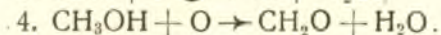
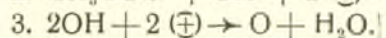
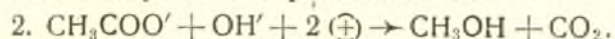
Слой PbO_2 , очевидно, не должен оказывать большого сопротивления току, о чем говорит дальнейшее растворение анода под током. Но, однако, нами было замечено, что разрушение анода не пропорционально длительности прохождения тока, что указывает на способность анода отчасти пассивироваться, т. е. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ все же несколько противодействует растворению анода: часть подводимого тока расходуется непосредственно на растворение анода, остаток же расходуется на разряжение аниона $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Межклемное напряжение при разомкнутой цепи уксуснокислой ванны равно 0,22V (рис. 1). Низкое напряжение, очевидно, обуславливается разностью потенциалов $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{OH})_2$. Между тем, как максимальное напряжение под током всегда превышало 3,5 и если принимать во внимание низкую значность потенциала разложения солей слабо диссоциированных кислот, в частности CH_3COONa , то при некотором пассивировании анода происходит частичный электролиз CH_3COONa . Доказано, что большинство органических электроокислительных синтезов идет слишком медленно при низкой анодной плотности тока, и поэтому в нашем случае идет медленно разрушение $\text{CH}_3\text{COO}'$.

По Кауфлеру (3) на аноде разряжаются два аниона:



Далее Гофер и Мест (4) показали наличие еще других побочных реакций, ведущих к образованию CO :



Следовательно, с уменьшением ацетат-анионов ванна наша обогащается ионами OH' , что ведет к условиям, благоприятствующим коррозии.

По мере накопления пленки $\text{Pb}(\text{OH})_2$ с анодной пластинки стекла на дне ванны в виде белого осадка, катод покрывался губчатым свинцом.

Как видно, все кривые напряжения (см. рис. 1 и 3) для растворов CH_3COONa и NaNO_3 показывают, что процесс коррозии шел более или менее равномерно.

В азотнокислой ванне (соль сильного основания и сильной кислоты) мы наблюдали почти такую же картину, как и в ванне с CH_3COONa .

В результате электролиза NaNO_3 на аноде выделяются окислы азота, что ведет также к возрастанию ионов OH' .

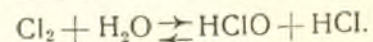
Процесс коррозии в растворе NaNO_3 шел несколько интенсивнее, чем это было в растворе CH_3COONa . Это можно объяснить тем, что анод в растворе NaNO_3 покрывался едва заметной пленкой $\text{Pb}(\text{OH})_2$, что дало возможность тесному соприкосновению электролита с поверхностью анода.

Межклемное напряжение ванны с раствором NaNO_3 при разомкнутой цепи несколько выше (0,3 — 0,5 V), чем у раствора CH_3COONa (0,22 — 0,25 V) (рис. 1). Это явление заставляет нас думать, что в ванне имеет место частичное образование на аноде окислов свинца высшей валентности. Этот факт хорошо согласовывается с результатами исследования Н. Изгарышева о покрытии при определенных условиях свинцовых анодов PbO_2 в щелочной среде.

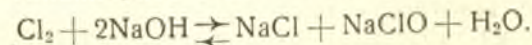
Замечательно то, что кривые напряжения ванн с раствором NaNO_3 и CH_3COONa (см. рис. 1) почти не поднялись выше 0,5 V, тогда как в этих же растворах для свинцово-сурмянистого сплава, по наблюдению Ф. Фишера (5), кривые достигают до 1,7 V. Это можно объяснить следующим образом: когда анод представляет собой сплав, как известно, процесс коррозии значительно усложняется, причиной чего является пестрота во взаимоотношениях электродвижущих сил отдельных компонентов сплава. Pb/Sb и Pb/Na — сплавы в наших опытах, можно рассматривать, как металлические примеси Sb и Na к основному металлу Pb , которые находятся с ним в различной фазе, не образуя ни твердого раствора, ни соединения. В таком случае, потенциал определяется наиболее отрицательным металлом с большей упругостью растворения. Известно, что из свинцово-сурмянистого анода перейдет в раствор сперва наиболее электроотрицательный свинец (в сравнении с сурьмой), а из свинцово-натриевого анода перейдет сперва также наиболее электроотрицательный металл натрий.

В таком случае, если даже основные компоненты сплава образуют только твердые растворы, то потенциалы, по крайней мере, должны лежать между потенциалами обоих чистых металлов. Так как металл натрия более электроотрицательный, чем свинец, то становится понятным, почему межклемное напряжение в одних и тех же растворах у Pb/Sb сплава значительно выше, чем у Pb/Na .

Теперь перейдем к ванне с раствором NaCl (5%), где анодная пластинка покрывалась неоднородным слоем: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCl_2 и PbO_2 . Анод, покрывшись частично антикоррозийным слоем PbO_2 , приобретает некоторую способность пассивирования, благодаря чему уменьшается скорость основных анодных процессов, и часть подводимого тока расходуется непосредственно на разряжении анионов Cl' . Отчасти хлор входит с водой в химическую реакцию:



Эта реакция обратима, и по закону действия масс, в случае избытка ионов OH' , что имеет место в нашем растворе NaCl , должна идти в обратном направлении, т. е. с образованием хлорноватистой и соляной кислоты. В слабо щелочной среде в общем мы имеем процесс с образованием гипохлорита с сильно окислительным свойством.



Кривая напряжения при разомкнутой цепи для 5-проц. раствора NaCl вначале быстро поднимается с 0,6V до 1,7V (см. рис. 2). Этот скачок объясняется тем, что с частичным образованием высших окислов свинца на аноде создается некоторый потенциал между последним и катодом ванны с приближением к потенциалу Pb/PbO_2 2,2—2,2 V.

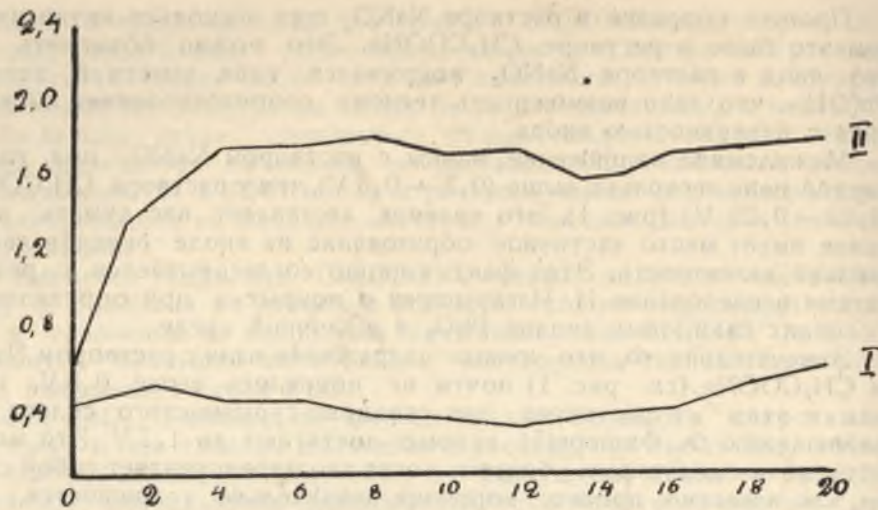


Рис. 2.

Кривые: I — 0,1% водного раствора NaCl.
II — 5% " " " " "

Потери в весе анодных пластин от коррозии в электролитах CH_3COONa , NaCl и NaNO_3 с различной концентрацией даны в таблице 1.

Таблица 1.

№ опыта	Наименование электролитов (водные растворы)	Концентрация в %	Велич. коррозии в граммах на кв. дм		Примечание
			Pb/Na	Pb/Sb	
1	CH_3COONa	5	3,8466	4,4275	Анод покрылся белым налетом. Среда сл. щелочи.
2	· · · · ·	1	3,4415	4,2752	· · · · ·
3	· · · · ·	0,1	3,4374	—	· · · · ·
4	NaCl	5	1,610	2,2145	Анод покрылся неоднородн. слоем: белый (внутр) и темнокорич. (наруж.).
5	· · · · ·	1	4,2575	—	Больше белого слоя
6	· · · · ·	0,1	4,5448	—	Среда слабо щелочная
7	NaNO_3	5	4,1265	—	Анод покрылся белым слоем. Среда слабо щелочная
8	· · · · ·	1	4,2560	—	· · · · ·
9	· · · · ·	0,1	4,2179	—	· · · · ·

Результаты даны для Pb/Na сплава с 5-проц. содержанием натрия. В тех же растворах для сравнения параллельно было поставлено несколько опытов с Pb/Sb сплавом (8% — Sb). Время прохождения тока — 20 час. Плотность тока — 0,18 А/дм².

Как видно из таблицы 1, потеря в весе анодных пластин в 5-проц. растворе CH_3COONa больше, чем в растворе NaCl той же концентрации.

В слабых же растворах, наоборот, в уксуснокислом растворе меньше потери, чем в растворе NaCl.

В одних и тех же растворах потеря в весе анодов из свинцово-сурьмянистого сплава несколько больше величины потери Pb/Na сплава.

С целью выяснения вопроса о влиянии на степень коррозии присутствия CH_3COONa , NaCl и NaNO_3 в растворах сернокислого аммония и серной кислоты было поставлено несколько опытов.

Кривые межклемного напряжения при разомкнутой цепи даны на рисунке 3.

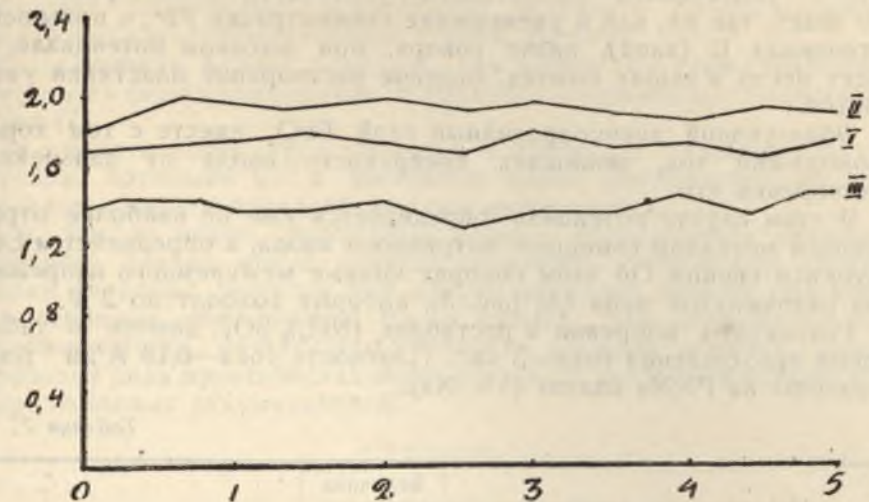


Рис. 3.

Кривые: I — 0,1% NaCl на 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

" II — 5% " " " " "

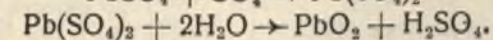
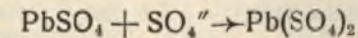
" III — 1% CH_3COONa на 1% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Все анодные пластинки в указанных выше растворах покрывались ровным, плотным, коричневого цвета слоем PbO_2 . Во избежание больших потерь, мы взвешивали корродированные пластинки с плотно приставшим слоем PbO_2 , ограничиваясь только тщательным промыванием дистиллированной водой и высушиванием.

Прежде всего мы заинтересованы были в предотвращении анодного растворения с самого начала пропускания тока в присутствии посторонних вредных ионов, как например, Cl' , NO_3' и $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Анодное растворение Pb/Na пластинки в растворе с большой концентрацией ионов SO_4'' представляет себя сначала как переход натрия (более электроотрицательного, чем Pb) с поверхности анода в ионное состояние.

Вслед за этим появляются ионы Pb'' , которые образуют с ионами SO_4'' сернокислый свинец: процесс выделения PbO_2 на аноде, согласно теории (6) двойной сульфатации (7) представляется в следующем виде:



Потенциал, возникающий на положительном электроде при применении формулы Нернста к теории Леблана, выражается так:

$$E_{(\text{анод})} = \frac{RT}{2F} \ln k \cdot \frac{[\text{Pb}''']}{[\text{Pb}'']}$$

В нашем растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с большой концентрацией ионов SO_4'' концентрация Pb'' должна уменьшаться согласно уравнению:

$$[\text{Pb}'''] = \frac{\text{const}}{[\text{SO}_4]}$$

¹ Эта теория справедлива в равной мере и для формирования одних пластин (безокислов свинца) в сернокислотном растворе.

С другой стороны концентрация $Pb^{...}$ будет определяться по теории Леблана уравнением:

$$[Pb^{...}] = \frac{const}{[OH^-]}$$

т. е. с увеличением кислотности увеличится концентрация $Pb^{...}$, что ведет, так же, как и уменьшение концентрации $Pb^{...}$, к повышению потенциала E (анод); иначе говоря, при высоком потенциале, что имеет место в наших опытах, анодное растворение пластинки уменьшается.

Образующий антикоррозийный слой PbO_2 , вместе с тем хорошо проводящий ток, защищает поверхность анода от дальнейшего растворения его.

В этом случае потенциал определяется уже не наиболее отрицательным металлом свинцово-натриевого анода, а определяется слоем двуокиси свинца. Об этом говорят кривые межклемного напряжения при разомкнутой цепи (на рис. 3), которые доходят до 2 В.

Результаты коррозии в растворах $(NH_4)_2SO_4$ даются в табл. 2. Время прохождения тока—5 час. Плотность тока—0,18 А/дм². Аноды и катоды из Pb/Na сплава (5% Na).

Таблица 2.

№ п/п.	Наименование электролитов и их концентрация	Величина коррозии в граммах на кв. дециметр	Примечание
1	5% водн. раствор $(NH_4)_2SO_4$	0,0078	Анод покрылся ровным слоем PbO_2 (коричневый цвет)
2	1% " " "	0,0524	" " "
3	0,1% " " "	0,1242	" " "
4	5% NaCl в водном растворе 5% $(NH_4)_2SO_4$	0,1503	Слой светлокоричневого цвета
5	1% NaCl в водном растворе 5% $(NH_4)_2SO_4$	0,1745	" " "
6	0,1% NaCl в водном растворе 5% $(NH_4)_2SO_4$	0,2362	Слой св.коричнев., местами белый
7	5% CH_3COONa в водном растворе 5% $(NH_4)_2SO_4$	1,1546	Преобладает белый цвет
8	Раствор H_2SO_4 —15° Be	0,0005	Слой темнокорич. цвета
9	5% NaCl в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,1352	Слой коричн. цвета
10	1% NaCl в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,2012	" " "
11	0,1% NaCl в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,2127	" " "
12	5% $NaNO_3$ в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,3352	Едва заметный белый слой
13	1% $NaNO_3$ в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,7503	Коричн. слой
14	0,1% $NaNO_3$ в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,6704	" " "
15	5% CH_3COONa в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,1472	" " "
16	1% CH_3COONa в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,1303	Ненормальное снижение можно отнести за счет ошибки опыта
17	0,1% CH_3COONa в растворе H_2SO_4 —15° Be	0,1738	Коричневый слой

Как видно из таблицы, наименьшую степень коррозии, что нужно было ожидать, мы имеем в чистых растворах H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$, а наибольшую в этих же растворах, но с примесью 5% CH_3COONa (оп. 7) и 5% $NaNO_3$ (оп. 12). Дальше из таблицы видно, что величина коррозии во всех растворах H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ с посторонними примесями (исключение NaCl), очевидно, зависит, главным образом, не от степени диссоциации добавленных солей, а от концентрации их ионов.

Во всяком случае примеси малых количеств CH_3COO^- , Cl^- и NO_3^- в растворах серной кислоты и сернокислого аммония заметной роли не играют. Потеря от коррозии ионов в данных опытах едва достигает 0,6 г на один квадратный дециметр поверхности анода. Здесь нужно принимать во внимание, что взятые нами величины добавленных солей значительно превосходят величины, предусмотренные стандартом для аккумуляторной серной кислоты.

В заключение нужно отметить, что выразить одним уравнением зависимость скорости коррозии от различных переменных чрезвычайно трудно (7).

Те теоретические представления о процессах гальвано-электрокоррозии, которыми мы в настоящее время располагаем, не дают основания ожидать определенных закономерностей.

Но, тем не менее, результаты нашего исследования свинцово-натриевого сплава могут отчасти послужить отправными точками степени коррозии решетки при других наиболее лучших соотношениях основных компонентов Pb/Na сплава. Это дало бы в руки экспериментатора, изучающего стойкость анодной решетки, способ разработки ряда практических мероприятий по технологическому процессу свинцовых аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Mathlwsen. Zs. anorg. Ch. 50, (1906), 175. Chem. Verbindungen: Na_4Pb , Na_2Pb , $NaPb$, Na_3Pb_3 .
2. А. Шахкельдян. Уч. записки СГУ. Т. XI. В. 2.
3. Kaufleru. Hittrog. B. 42 (1909) 3853.
4. Hoferu. Moest. Lieb. Ann. 323 (1902) 284.
5. Фишер. Уч. записки СГУ Т. 10. В. 1.
6. Долещалек. Теория свинцовых аккумуляторов.
7. U. A. Evans. Corrosion of Metals. 1924 г.

Korrosion der Blei—Natriumlegierung

A. B. Schachkeldjan u M. N. Ambroschij

Die Autoren A. B. Schachkeldjan und M. N. Ambroschij studierten die Frage über die Korrosion der Akkumulatorenplatten aus einer Blei—Natriumlegierung (mit 5% Natrium), wie in reinem Schwefelsäureelektrolyt, so auch in Anwesenheit von kleinen Mengen Chlor, Stickoxyden und Essigsäure. Die Korrosion der Pb/Na—Legierung ist wie auch die Pb/Sb Legierung eine örtliche: die Zerstörung der Gitter tritt an bestimmten Orten unter Bildung von Pittings auf. Die Korrosion wurde unter Stromanschluss studiert, ausgegangen davon, dass die Korrosion an den Anodengittern bei der Formierung der Akkumulatorenplatten auftreten kann. Bei Stromdurchgang (Stromstärke—0,18 Am/dm²) bedeckt sich das Anodengitter im Schwefelsäureelektrolyt mit einer gleichen stromleitenden Antikorrosionsschicht aus PbO_2 .

Die Ergebnisse der Korrosion im Elektrolyt aus H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ mit Zusatz von CH_3COO^- , NO_3^- u. Cl^- zeigten, dass kleine Mengen dieser Beimengungen keine bedeutenswerte Rolle spielen. Die Zerstörung der Anodenplatten beträgt, wie auch bei der Pb/Sb—Legierung, kaum 0,6 gr auf 1 dcm².

Die theoretischen Vorstellungen über die galvano—und Elektrokorrosion, über die wir heute verfügen, geben den Autoren nicht die

Veranlassung, eine bestimmte Gesetzmässigkeit zu erwarten. Doch können die erhaltenen Resultate als Ausgangspunkt für das weitere Studium der Pb/Na—Legierungen bei anderen Verhältnissen der eingehenden Komponenten betrachtet werden.

Das weitere Studium der Korrosion wird dem Experimentator die Möglichkeit geben, eine Reihe praktischer Massnahmen für den Ersatzung bei der Akkumulatorenfabrikation der Pb/Sb—Legierung durch eine Pb/Na—Legierung auszuarbeiten.

Применение медного электрода в электроанализе

А. Б. Шахкелдиан и Ф. К. Фишер

Из лаборатории аналитической химии Саратовского государственного университета

В настоящее время количество методов для определения и отделения металлов путем электролиза сильно возросло и ставит аналитика перед вопросом: какой же метод в каждом данном случае является наиболее пригодным?

Этот вопрос еще более осложняется при ограничении условий, главным образом, выбора материалов для электродов и дорогостоящей аппаратуры. Все классические руководства по электроанализу А. Фишера, А. Шлейхера и А. Классена, построенные на основах современного состояния электрохимии, могут быть применены лишь в достаточно оборудованных лабораториях.

Отсутствие в литературе руководства по вопросу применения медных электродов в электроанализе побудило нас выработать методику выделения некоторых металлов на медном катоде.

Проблема замены платиновых электродов в электроанализе была поставлена раньше, но до сего времени не найдено еще дешевого металла или сплава, который имел бы столь разнообразное применение, как платина.

Были предложены в качестве анода пассивированные металлы¹, графит² и другие вещества, но результаты этих опытов оспариваются аналитиками и до настоящего времени. Мы были заинтересованы, во-первых, в замене платинового катода более доступным металлом и, во-вторых, в уменьшении количества платины путем уменьшения поверхности платинового анодного электрода. Как известно, способность платины образовывать сплав с цинком и оловом привела исследователей к употреблению серебряных, никкелевых и ряда других, самых разнообразных, электродов. В частности, впервые Е. А. Lewis³ применил медь в качестве катода при определении меди, кадмия, цинка, никкеля и других металлов. Эти медные катоды стоят настолько дешево, что легко могут заменяться новыми.

Нужно заметить, что названные выше авторы пользовались в качестве анода обычными платиновыми сетчатыми электродами большой поверхности. Наша же задача заключалась в том, чтобы при определенной поверхности медного катода уменьшить количество платины путем уменьшения поверхности платинового анодного электрода.

Условия обычного электроанализа, т. е. напряжение, сила, плотность и концентрация тока⁴, а также и состав ванны, выработан-

¹ Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. 17, 199 (1919).

² J. Gewecke. Chem. Ztg. 41, 297. (1917).

³ Journ. Soc. Ch. Ind. 33, 445 (1914) Zeltschr. f. Elektrochemie 5, 221 (1892).

⁴ Под концентрацией тока мы подразумеваем отношение силы тока к объему электролита.

ные для одного определенного рода электрода, нельзя механически переносить не только на электроды, изготовленные из другого материала, но и на электроды того же рода, если только они отличаются величиной и состоянием поверхности электродов. Вопрос об уменьшении поверхности платинового электрода (анода) возник еще раньше.

С весьма маленькими платиновыми электродами, в целях экономии платины, работал ряд исследователей — М. Kobayashi¹, А. Lascieur² и другие, однако опыты их дали неблагоприятные результаты.

Мы ставили опыты с сравнительно большей поверхностью анода (2,5 см²), чем это обычно принято при микроэлектроанализе (в 1 см²), и здесь нам необходимо было начинать с совершенно нового собрания опытных данных.

В нашей работе на первом месте стояла точность и только на втором — быстрота метода. Быстрота метода достигалась перемешиванием электролита, без того чтобы пользоваться большими плотностями тока для еще более быстрого осаждения металла. Теоретическое освещение вопроса о скорости метода электроанализа основано на учении о концентрационной поляризации. По этому вопросу мы отсылаем читателя к прекрасной книге А. Фишера и А. Шлейхера.

Мы теперь перейдем к описательной части наших опытов и к характеристике медного электрода.

Сконструированный нами штатив принципиально ничем не отличается от штатива А. Фишера. Электромотор, приводящий в движение электрод (анод), помещается у верхнего конца штатива, и его движение передается электроду с помощью стального вала и фрикционной передачи.

В качестве неподвижного катода во всех опытах мы пользовались медной пластинкой цилиндрической формы диаметром в 40 мм, с поверхностью в 88 см², с 6 отверстиями на 1 см².

В качестве вращающегося анода мы применяли платиновую спиральную проволоку, навитую на спиральную стеклянную палочку (диаметр спирали = 2 мм), к концам которой припаивались концы платиновой проволоки. Длина платиновой проволоки = 250 мм, диаметр — 0,4 мм. Следовательно, спиральная стеклянная палочка с навитой проволокой, которая помещается в центре катода, служила нам одновременно и мешалкой и анодом.

Поскольку все наши опыты проводились с медным катодом, следовало бы несколько остановиться на напряжении выделения водорода на данном металле.

При электролизе сначала осаждаются ионы, требующие наименьшей затраты свободной энергии, т. е. первым выделяется элемент с наиболее положительным потенциалом. Разработанная нами методика относится, главным образом, к осаждению на медном катоде электроотрицательных металлов (Pb, Ni, Zn, Cd и др.).

Равновесные потенциалы всех этих металлов (E_m) будут отрицательными по отношению к потенциалу водородного электрода (E_H) при одинаковой концентрации ионов, вследствие чего на катоде должен был бы выделяться один водород.

Однако, благодаря существованию перенапряжения водорода эти металлы сравнительно легко могут быть выделены на катоде.

Величина перенапряжения водорода зависит не только от рода металла, но и от состояния поверхности одного и того же металла.

Так, например, на гладких поверхностях перенапряжение обычно больше, чем на шероховатых. Во всех наших опытах мы осаждали металлы на гладкой поверхности медного катода, пользуясь исключительно химической обработкой поверхности катода, отстраняя совершенно механическую очистку. В уравнении Нернста должна быть введена величина перенапряжения водорода на меди (η_H)

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\ln pH}{pH} + \eta_H$$

По литературным данным, величина перенапряжения водорода для меди в 2N—H₂SO₄ при обыкновенной температуре по данным А. Фишера $\eta_H = 0,19V$ тогда как по данным А. Классена $\eta_H = 0,23V$. Для практического электроанализа разница этих значений не играет большой роли; при работе со ртутным катодом, который имеет наибольшую величину перенапряжения водорода и обладает деполяризующим действием благодаря образованию амальгам, можно восстановить почти все металлы.

Потенциал выделения водорода на всех металлах, за исключением платины, сильно зависит также и от плотности тока: с возрастанием плотности тока перенапряжение повышается и в некоторых случаях достигает значения $\eta_H = -1,3V$. Так, например, для меди мы имеем в 2N—H₂SO₄ (по Тафелю¹) при плотности тока 0,01 А/см² $\eta_H = 0,58V$, а при плотности тока 0,13 А/см² $\eta_H = -0,8V$. Поэтому при отделении меди от цинка в кислом растворе применяется большая плотность тока, так как перенапряжение водорода на меди невелико. Учтя это обстоятельство, мы в своих опытах добавляли к электролиту сильно диссоциирующие соли, кислоты и основания, не участвующие в реакциях на электродах, и уменьшали в пределах возможности расстояние между анодом и катодом (около 8 мм). Здесь уместно указать на отрицательное влияние в наших опытах на результаты анализа изменения расстояния между катодом и анодом, вследствие покачивания электродов, которые безусловно ведут к неблагоприятному распределению токовых линий. Поэтому в целях устранения покачивания электродов, за неимением толстой медной пластинки, мы пользовались ограниченным числом оборотов вращающегося анода (500 — 600 об/мин.). Учтя всю важность значения быстрого перемешивания электролита (главным образом ускоряющее диффузию), но, не имея возможности увеличить число оборотов до 1000 об/м., этот недостаток мы устранили (косвенно), придерживаясь определенного наиболее благоприятного объема анализируемого электролита. Так например, при параллельном электроанализе CuSO₄ (Cu = 0,1500 г) с различными объемами раствора в 100 см³ и 140 см³, при равных прочих условиях, в первом случае медь выделилась полностью в течение 60 м, а во втором случае в течение 90 м, так как время и концентрация находятся между собою в логарифмической зависимости.

$$K_1 \lg(c) = \frac{1}{t}$$

т. е. время, необходимое для достижения определенной концентрации (с), обратно пропорционально логарифму концентрации.

Работая с медными катодами, мы особо подчеркиваем чрезвычайную важность взятого объема электролита. Почти во всех случаях объем раствора не превышал 100 см³. В тех случаях, когда раствор содержал два металла, объем раствора от промывных вод после осаждения первого металла увеличился, и мы выпариванием доводили количество раствора опять до первоначально взятого объема.

¹ Tafel. Ztschr. f. physik. Ch. 50, 641 (1905).

¹ Amer. Journ. Science, 43.391 (1917).

² Bull. Soc. Chim. de France (4) 35.1530 (1924).

Конец промывания водой путем сифонирования (когда осаждался только один металл) мы установили по показанию амперметра ($J=0$), когда напряжение достигает своего максимального значения.

Почти во всех случаях электролиза для установления конца осаждения металла мы не ограничивались одним только отбиранием пробной капли, так как это не достигает своей цели. Так, например, в начале анализа мы имели в 100 см^3 раствора $0,2-0,3 \text{ г}$ меди, т. е. приблизительно $N/10$ раствор. Нормальный потенциал меди, $=0,34V$. Для $N/10$ раствора потенциал будет другой, так как электродный потенциал зависит от концентрации иона Cu в растворе. Следовательно, электродный потенциал меди (ϵ) при $N/10$ концентрации (если считать диссоциацию полной) должен быть равен:

$$\epsilon = EP + \frac{0,058}{n} \cdot \lg 0,1 = 0,34 + 0,029 (-1) = 0,311V,$$

где EP обозначает нормальный потенциал.

Отсюда видно, что с понижением концентрации ионов в 10 раз потенциал меди становится более отрицательным на $0,029 V$. Но по мере осаждения меди, сопротивление ванны увеличивается, что ведет к возрастанию потенциала. Это в свою очередь ведет к минимальному уменьшению концентрации ионов меди.

Предположим, что концентрация ($0,1N$ раствора) понизилась до $0,0000001N$, то ϵ изменится в сторону отрицательного потенциала:

$$\epsilon = EP + \frac{0,058}{n} \lg \cdot 10^{-7},$$

т. е. изменится на

$$\frac{-6 \cdot 0,058}{2} = -0,174 V.$$

Концентрация $10^{-7}/N$ может считаться в настоящее время предельной концентрацией, которая обнаруживается аналитическими приемами. Чтобы выделить последние мг металла из раствора, необходимо продолжать электролиз еще в течение приблизительно половины прошедшего времени, пока не достигается предельная плотность тока. В это время концентрация медных ионов в растворе доходит до 10^{-18} , —далеко лежащая за пределами аналитической чувствительности.

Указанное в наших таблицах (см. спец. часть) время, нужное для полного осаждения металла, руководствуясь вышеизложенными соображениями, нами твердо установлено для каждого металла в отдельности несколькими повторными опытами.

Специальная часть

Нами выработана методика электролитического определения меди, цинка, никкеля и кадмия из чистых растворов их сернокислых солей, а также из растворов, содержавших одновременно: медь и цинк, медь и никкель, кадмий и цинк и кадмий и медь. Был поставлен также целый ряд опытов по выделению свинца на медном катоде в виде Pb , но результаты анализа при этих опытах получались значительно повышенные и не всегда совпадали.

Медь выделялась из сернокислого раствора. Для анализа мы брали по 20 см^3 раствора CuSO_4 , содержавшего $0,2000 \text{ г}$ меди; раствор разбавлялся водой до 100 см^3 , затем прибавлялось 1 см^3 конц. серной кислоты. Раствор далее нагревался до $75-80^\circ$ и подвергался электролизу. Напряжение на клеммах подбиралось от $2,2$ до $2,3$ вольта при силе тока $0,2-0,3$ ампера. Обычно электролиз длился $80-90$ минут. Результаты, полученные по этой методике, даны в таблице 1.

Для характеристики влияния количества электролита (концентрации тока) на результаты анализа в опыте 5 (таблица 1) нами дан один из более характерных результатов, полученных при количестве электролита в 140 см^3 .

Таблица 1

№ опыта	Взято меди в граммах	Общее колич. электр. анга	Колич. прибавл. лев. кислоты	Напряжение на клеммах	Амперы	Температура	Количество оборотов мешалки в мин.	Продолжител. анализа	Найдено меди в граммах	Ошибка в %
1	0,2000	100	1 см ³ серной кислоты (концентр.)	2,2-2,3	0,2-0,3	80°	500-600	90 м.	0,2010	+ 0,5
2	0,2000	100				80°		90 м.	0,2012	+ 0,6
3	0,2000	100				80°		90 м.	0,2000	+ 0
4	0,2000	100				80°		90 м.	0,2014	+ 0,7
5	0,2000	140				80°		90 м.	0,1906	- 4,7

Нами также определялось процентное содержание меди в химически чистой металлической меди. Для анализа мы брали навески от $0,1800$ до $0,2500 \text{ г}$. Навеска растворялась в $1-2 \text{ см}^3$ азотной кислоты при нагревании до прекращения выделения окислов азота. Раствор затем разбавлялся до 100 см^3 и подкислялся 2 см^3 концентрированной серной кислоты. Напряжение на клеммах, сила тока, температура и количество оборотов мешалки были те же, что в таблице 1. Результаты были получены следующие: 1-й опыт — $100,10\%$, 2-й опыт — 100% , 3-й опыт — $99,90\%$, 4-й опыт — $99,94\%$, 5-й опыт — $100,62\%$.

Опыт, поставленный при тех же условиях, но с общим количеством электролита в 150 см^3 , давал $98,40\%$.

Перед опытом для выделения меди на медном катоде последний обрабатывался раствором HNO_3 ($1:4$), затем тщательно промывался дистиллированной водой и под конец спиртом.

Цинк определялся из раствора ZnSO_4 . Для анализа было взято 20 см^3 раствора, содержавшего $0,1324 \text{ г}$ цинка. Раствор разбавлялся до 100 см^3 , затем было прибавлено от 12 до 15 г хим. чистого кальбаумского едкого натра. Электролиз производился при температуре 50° и напряжении на клеммах в $5,5$ вольта.

Сила тока в зависимости от взятого количества NaOH колебалась от $1,2$ до $1,8$ ампера. Опыты показали, что для точности результатов анализа решающее значение имеет чистота едкого натра. При пользовании менее чистым едким натром получались значительно повышенные результаты.

Результаты, полученные по описанной методике, даны в таблице 2:

Таблица 2

№ опыта	Взято цинка в граммах	Общее колич. раствора (в см ³)	Колич. NaOH в граммах	Напряжение на клеммах	Амперы	Температура	Количество оборотов мешалки в мин.	Продолжител. анализа	Найдено цинка в г	Ошибка в %	Примечание
1	0,1324	100		5,5		50°		90 м.	0,1330	+ 0,44	Взят х. ч. Кальбаумский NaOH Менее чистый NaOH
2	0,1324	100	15	5,5		50°		90 м.	0,1326	+ 0,15	
3	0,1324	100		5,5		50°		90 м.	0,1324	+ 0	
4	0,1324	100		5,5		50°		90 м.	0,1326	+ 0,15	
5	0,1324	100	12	5,5	1,2 до 1,8 амп	50°	500-600 об.	90 м.	0,1370	+ 0,47	

Опыт 5 показывает один из результатов анализа, полученных при пользовании едким натром, отпускаемым под маркой „очищенный“. При пользовании техническим едким натром, содержащим много карбонатов, были случаи, что цинк очень медленно или вообще не выделялся.

С целью изучения электролитического разделения меди и цинка нами был поставлен ряд опытов по электроанализу латуни. В процессе исследования нами была выработана следующая методика.

Навеска латуни (стружка) в количестве около 0,3 г растворяется при нагревании до прекращения выделения окислов азота в 2 см³ крепкой азотной кислоты. Раствор затем разбавляют водой до 120 см³, прибавляют 3 см³ крепкой H₂SO₄ и нагревают до температуры 75—80°. Раствор подвергается электролизу для выделения меди при клеммовом напряжении в 2,3 вольта. Сила тока обычно устанавливается в 0,5 ампера. Медь при скорости мешалки в 500—600 оборотов обычно выделяется в течение 100—120 минут.

После обычной промывки катода раствор упаривают минимум до 150 см³, прибавляют 13 г NaOH и подвергают раствор вторичному электролизу для выделения цинка. Клеммовое напряжение подбирается в 5,5 вольта, при силе тока в 2 ампера. Температура электролита поддерживается в 60°.

Скорость оборотов мешалки сохраняется прежняя. Цинк при этом выделяется в течение 80—90 минут. Анализы латунной стружки, содержащей по анализу с сетчатым катодом Винклера 62,25% Cu и 37,26% Zn, давали результаты, указанные в таблице 3.

Таблица 3

№ опыта	Найдено в %		Ошибка в %	
	Медь	Цинк	Медь	Цинк
1	62,34	36,77	+0,09	-0,49
2	62,30	37,60	+0,05	-0,34
3	62,00	37,52	-0,25	+0,26
4	62,37	37,83	+0,12	+0,57
5	63,13	37,10	+0,88	-0,16

Выделение цинка производилось на свежесозданном слое меди после промывки водой и спиртом.

Никкель нами выделялся из аммиачной среды. Для анализа мы брали 20 см³ раствора сернокислого цинка, содержащего 0,2000 г цинка. К этому раствору затем прибавляли 30 см³ аммиака, (25%) и 5 г сернокислого аммония в порошке. Раствор разбавлялся далее водой до 100 см³. Электролиз производился при напряжении 5 вольт на клеммах. Сила тока от 1,2 до 2 ампер. Температура поднималась постепенно до 50°. Анализ в среднем заканчивается в течение 50 минут. Нами также были поставлены опыты выделения никкеля и в присутствии формалина.

В этих случаях получались результаты одинаковой точности, но слой никкеля на медном катоде получался более плотный и блестящий. Более характерные результаты, полученные нами при определении никкеля по описанной методике, даны в таблице 4.

Для определения меди и никкеля при совместном их присутствии в растворе было взято 20 см³ раствора NiSO₄ и 20 см³ раствора CuSO₄, содержавшие по 0,2000 г металла. Раствор затем разбавлялся водой до 100 см³, подкислялся 3 см³ крепкой H₂SO₄ и подвергался электролизу для выделения меди при 2,3 вольта на клеммах и силе

Таблица 4

№ опыта	Взято никкеля в граммах	Общее кол-во раствора	Количество прибавленной (NH ₄) ₂ SO ₄ и NaOH	Напряжение на клеммах	Амперы	Количество оборотов мешалки в мин.	Температура	Продолжит. анализа	Найдено никкеля в г	Ошибка в %	Примечание
1	0,2000	100	5 г	5 вольт	От 1,2 до 2 амп.	500—600	Постепенно до 50°	50 м.	0,1982	-0,9	Матовый осадок
2	0,2000	100	+30 см ³ (25%)	5 вольт	От 1,2 до 2 амп.	500—600	Постепенно до 50°	50 м.	0,1988	-0,6	
3	0,2000	100	формалина	5 вольт	От 1,2 до 2 амп.	500—600	Постепенно до 50°	50 м.	0,1990	-0,5	Блестящий осадок
4	0,2000	100	формалина	5 вольт	От 1,2 до 2 амп.	500—600	Постепенно до 50°	50 м.	0,1992	-0,4	

тока в 0,2 ампера. Температурный режим и скорость оборотов мешалки сохранялись прежние. Медь обычно выделялась в течение 90 минут.

После выделения меди раствор с промывными водами выпаривался, примерно, наполовину. Затем прибавлялось 5 г сернокислого аммония и 30 см³ 25-проц. аммиака. Общий объем электролита, таким образом, получался опять около 100 см³.

Раствор вторично подвергался электролизу для выделения никкеля при напряжении на клеммах в 4,5 вольта и силе тока около 2 ампер. Температура медленно доводилась до 50°. Электролиз обычно заканчивался в течение 50 минут.

Результаты, полученные при этих анализах, даны в таблице 5.

Таблица 5

№ анализа	Взято меди и никкеля в граммах		Найдено в граммах		Ошибка в %	
	Медь	Никкель	Медь	Никкель	Медь	Никкель
1	0,2000	0,2000	0,2006	0,2008	+0,30	+0,40
2	0,2000	0,2000	0,2012	0,1991	+0,60	-0,20
3	0,2000	0,2000	0,1998	0,2002	-0,10	+0,10
4	0,2000	0,2000	0,2014	0,1996	+0,70	-0,20

Для выделения никкеля подготовка медного катода производится так же, как и для выделения меди.

Кадмий выделялся из слабокислого раствора. Для анализа брался раствор сернокислого кадмия, содержавшего 0,1000 г кадмия. Раствор разбавлялся водой до 100 см³ и подкислялся 7 каплями крепкой серной кислоты. Электролиз велся при напряжении на клеммах в 4,5 вольта и силе тока от 0,4 до 0,5 ампер без нагревания, при прежнем количестве оборотов мешалки. Через 15 минут после начала электролиза прибавлялось 2 см³ N/10 раствора NaOH (раствор должен оставаться слабокислым). Электролиз продолжался 50—60 минут. Наиболее характерные результаты анализов, полученные по описанной методике, даны в таблице 6.

Таблица 6

№ опыта	Взято кадмия в граммах	Общее количество раствора	Количество прибавленного электролита	Напряжен. на клеммах	Амперы	Температура	Количество оборотов мешалки в минуту	Продолжит. анализа	Найдено кадмия в граммах	Ошибка в %
1	0,1000	100	7 капель крепк. серн. кисл.; после 15 мин. - 80 мг NaOH	4,5 вольта	0,4—0,5 ампер	Комнатная	500—600	50 м.	0,1002	-0,2
2	0,1000	100		"	"	"	"	50 м.	0,1008	+0,8
3	0,1000	100		"	"	"	"	50 м.	0,0992	-0,8
4	0,1000	100		"	"	"	"	50 м.	0,1004	+0,4

Подготовка катода для осаждения кадмия производится так же, как и для выделения меди.

Для определения кадмия и цинка из раствора их сернокислых солей в процессе работы у нас выработалась следующая методика: для анализа берут по 10 см³ растворов сернокислого цинка и сернокислого кадмия, содержащие по 0,1000 г металла. Раствор разбавляют водой до 100 см³, подкисляют 1 см³ крепкой H₂SO₄ и подвергают электролизу для выделения кадмия без нагревания при клеммовом напряжении в 2,8 вольта и силе тока в 0,2 ампера.

Электролиз заканчивают в течение 45—50 минут. После выделения кадмия раствор с промывными водами выпаривают до 100 см³, прибавляют 15 г хим. чистого едкого натрия и вторично подвергают электролизу для выделения цинка. Электролиз производится при температуре 50°, при напряжении на клеммах 4,5 вольт и силе тока 1,8 амп. Число оборотов мешалки как для кадмия, так и для цинка сохранилось прежнее. Электролиз заканчивается в течение 80 минут. Результаты, полученные при такой методике, даны в таблице 7.

Таблица 7

№ опыта	Взято кадмия и цинка в граммах		Найдено кадмия и цинка в г		Ошибка в %	
	Кадмий	Цинк	Кадмий	Цинк	Кадмий	Цинк
1	0,1000	0,1000	0,1003	0,1005	+0,0	+0,4
2	"	"	0,0992	0,1004	-0,8	+0,4
3	"	"	0,1002	0,1008	+0,1	+0,8
4	"	"	0,1004	0,1006	+0,4	+0,6

Осаждение цинка производилось в этом случае на свежесозданном кадмии после промывки водой и спиртом.

Нами производилось также электролитическое разделение меди и кадмия из растворов их сернокислых солей. Для анализа мы брали 5 см³ раствора CuSO₄ и 10 см³ раствора CdSO₄, содержавшие 0,0500 г меди и 0,1000 г кадмия. Раствор разбавляли до 100 см³, подкисляли 1 см³ крепкой серной кислоты, нагревали до 80° и подвергали электролизу для выделения меди при напряжении на клеммах в 2,3 вольта, при силе тока в 0,2—0,3 ампера.

Продолжительность электролиза—80 минут. Раствор после выделения меди вместе с промывными водами опять выпаривался до 100 см³ и подвергался вторичному электролизу для выделения кадмия при напряжении на клеммах в 4 вольта и силе тока в 0,4 ампера. Электролиз производился при нагревании. Режим перемешивания раствора при выделении меди и кадмия — прежний. Кадмий выделяется в течение 45—50 минут.

Результаты, полученные при этих опытах, даны в таблице 8.

Таблица 8

№ опыта	Взято меди и кадмия в граммах		Найдено меди и кадмия		Ошибка в %	
	Медь	Кадмий	Медь	Кадмий	Медь	Кадмий
1	0,500	0,1000	0,0502	0,0098	+0,4	-0,2
2	0,500	0,1000	0,0494	0,1002	-1,2	+0,2
3	0,500	0,1000	0,0504	0,0998	+0,8	-0,2
4	0,500	0,1000	0,0508	0,1010	+1,6	-1,0
5	0,500	0,1000	0,0492	0,0996	-1,6	-0,4

Осаждение кадмия производилось на свежесозданной меди после промывки водой и спиртом.

Нами производились также опыты по электролитическому выделению свинца на медном катоде в виде Pb. Для анализа мы брали 10 см³ раствора Pb(NO₃)₂, содержавшие 0,1006 г свинца, прибавляли 10 см³ 35-проц. формалина, 5 г шавелевой кислоты, 100 см³ крепкой HCl. Электролиз производился при 60°, при напряжении на клеммах 3 вольта и силе тока в 0,3 ампера. Электролиз продолжался 60—80 минут.

По этой методике получались значительно повышенные результаты. Получались отклонения от +5 до +10%.

Более точного выделения свинца нам не удалось провести, и поэтому этот вопрос является предметом дальнейшего изучения.

Die Anwendung der Kupferelektrode bei der Elektroanalyse

A. B. Schachkeldjan u. F. K. Fischer

Es wurde eine Arbeitsvorschrift für die elektrolytische Bestimmung von Cu, Zn, Cd, Ni wie aus ihren reinen Sulfatlösungen, so auch für Lösungen, welche zugleich Kupfer u. Zink, Kupfer u. Nickel, Kupfer u. Kadmium und Zink u. Kadmium enthalten, ausgearbeitet. Die Elektrolyse wurde mittels einer beweglichen Platinanode und einer Kupferkathode ausgeführt. Den Autoren ist es gelungen nach ihrer Arbeitsvorschrift oben genannte Metalle mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ zu bestimmen.

Определение ферроцианида калия в присутствии других солей

Ф. К. Фишер

Из лаборатории аналитической химии Саратовского государственного университета.

Для определения ферроцианида калия существует целый ряд методов как объемных, так и весовых. Методы эти следующие:

1. Весовое определение железа с предварительным разрушением комплекса ферроцианида.
2. Метод осаждения комплекса ферроцианида (без разрушения) раствором трехвалентного железа.
3. Метод осаждения комплекса ферроцианида хлористоводородным бензидином.
4. Метод окисления ферроцианида в феррицианид калия раствором $KMnO_4$.
5. Метод окисления ферроцианида калия раствором иода.
6. Объемный метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором азотно-кислого серебра.
7. Объемный метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором медного купороса.
8. Объемный метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором $ZnSO_4$.
9. Потенциометрический метод определения $K_4Fe(CN)_6$.
10. Метод разложения комплекса ферроцианида хлористой медью с последующей отгонкой HCN.

Большинство из этих методов выработаны для определения $K_4Fe(CN)_6$ главным образом в чистых растворах ферроцианида, и применение их для анализа растворов, содержащих кроме $Fe(CN)_6^{4-}$ другие ионы, вызывает некоторое сомнение.

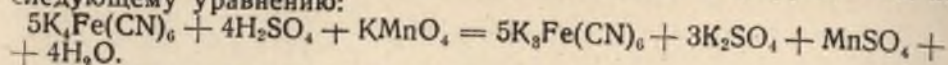
В настоящей работе мы и ставили себе целью нахождение наилучшей методики для определения ферроцианида калия в присутствии различных количеств солей: $KCNS$, KCN , K_2SO_3 , K_2SO_4 , KCl и K_2CO_3 . Для этой цели нами были проверены все вышеперечисленные методы на чистом растворе ферроцианида калия, содержащем 10 г Кальбаумской соли в литре, и на растворе, содержащем также 10 г той же соли + 0,3 г $KCNS$, + 0,25 г $KCNO$, + 0,1 г K_2SO_3 , + 0,1 г KCl + 0,3 г K_2SO_4 , + 5,8 г K_2CO_3 в литре.

В дальнейшем изложении эти растворы будут называться „первым“ и „вторым“.

Метод окисления ферроцианида калия перманганатом Де-Наён'а

Метод этот является одним из наиболее быстрых и точных методов определения ферроцианида. По этому методу раствор ферроцианида титруется на холоду в кислой среде $N/10$ раствором перманга-

ната; при этом ферроцианид калия окисляется в феррицианид по следующему уравнению:



Метод этот при титровании чистой соли ферроцианида дал прекрасные результаты, в особенности при достаточном разбавлении раствора $K_4Fe(CN)_6$, как это рекомендуется разными авторами¹, но оказался совершенно непригодным для анализа второго раствора, где помимо иона $Fe(CN)_6^{4-}$ присутствовали еще другие ионы.

При нашей работе мы брали как первого, так и второго раствора от 20 до 50 мл прибавляли дистиллированной воды до 100 мл, затем 10 мл 25-проц. серной кислоты и полученную смесь титровали децинормальным раствором перманганата до перехода желтого цвета в желтовато-красный. Количество мл перманганата, пошедших на титрование, были перечислены на $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Титр раствора $KMnO_4$ был установлен по Кальбаумской соли $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Некоторые авторы рекомендуют для более точного определения конца титрования прибавлять к титруемой смеси каплю раствора хлорного железа. Раствор окрасится в голубовато-зеленый цвет, и титрование продолжают до исчезновения этого окрашивания.

Кольтгоф рекомендует к титруемому раствору ферроцианида прибавлять 5 капель 1-проц. раствора дифениламина и титровать до отчетливого изменения окраски от зеленого до темного коричневатозеленого цвета. Но практика нашей работы показала, что прибавление индикаторов (3-валентного железа или дифениламина) совершенно излишне, так как при некоторой тренировке глаза переход от желтого цвета к желто-красному можно установить с достаточной точностью.

Результаты анализа, полученные при наших опытах, даны в таблице 1.

Таблица 1

№ опыта	Мл. раствора ферроцианида	Количество $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	Количество мл раствора $KMnO_4$, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах		Примечание
			I раствор.	II раств.	I раствор	II раств.	
1	20	0,2000	5,05	9,30	0,2004	0,3690	Целые мл были прибавлены из обыкновен. бюретки, а доли мл из микробюретки $T_{KMnO_4/K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O} = 0,039682$
2	25	0,2500	6,29	11,62	0,2496	0,4611	
3	30	0,3000	7,54	13,95	0,2992	0,5536	
4	35	0,3500	8,81	16,24	0,3496	0,6444	
5	40	0,4000	10,10	18,60	0,4008	0,7381	
6	50	0,5000	12,63	23,26	0,5012	0,9230	

Как видно из таблицы 1, перманганатометрический метод дает достаточно точные результаты при титровании раствора чистой соли ферроцианида и абсолютно неправильные результаты для второго раствора. Повышенные результаты для второго раствора были получены вследствие присутствия ионов SO_3^{2-} и CNS' , которые также окисляются перманганатом.

Метод окисления ферроцианида калия раствором иода²

По этому методу к раствору ферроцианида прибавляют избыток иода и некоторое количество насыщенного раствора бикарбоната.

¹ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bnd 2, S. 17 (1910).
Budnikoff — Zeitschrift f. Analyt. Chemie, Bnd 73, S. 433 (1929).

² Enz. der technischen Chemie—Ullmann, Bnd III, Seite 626 (1916).

Смесь взбалтывают в течение 15 минут, оставляют стоять минут 20, и избыток иода затем оттитровывают гипосульфитом.

Окисление ферроцианида калия раствором иода происходит по следующему уравнению: $2K_4Fe(CN)_6 + I_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KI$. При наших опытах было замечено, что на результаты анализа значительно влияет режим взбалтывания и время стояния раствора после взбалтывания. Титр гипосульфита поэтому нами был установлен по Кальбаумской соли ферроцианида с соблюдением одинаковых условий взбалтывания и времени стояния, как при испытании I и 2-го раствора.

К 25-мл первого и второго раствора было прибавлено 20 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и 25 мл децинормального раствора иода. Полученная смесь взбалтывалась в закрытой стеклянной пробкой реактивной склянке на "трясучке" ровно 15 минут и затем после 30-минутного стояния избыток иода оттитровывался гипосульфитом в присутствии крахмала. Количество мл восстановленного иода было перечислено на $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

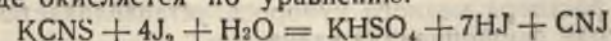
Результаты, полученные по этому методу, даны в таблице 2.

Таблица 2

№ опыта	Количество взятых мл раствора ферроцианида калия	Количество $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	Количество мл восстановленного иода		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$		Примечание
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор	
1	25	0,2500	6,04	9,98	0,2529	0,4179	Т раствора иода $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O = 0,041876$
2	25	0,2500	5,93	10,33	0,2483	0,4326	
3	25	0,2500	6,12	10,51	0,2553	0,4401	
4	25	0,2500	5,79	9,89	0,2425	0,4142	
5	25	0,2500	5,56	10,19	0,2328	0,4267	
6	25	0,2500	5,65	—	0,2366	—	

Из таблицы 2 видно, что результаты отдельных опытов как для первого, так и для второго раствора сильно расходятся между собой. Для второго раствора результаты явно неправильны (почти в 2 раза выше). При обработке этого раствора иодом помимо иона $Fe(CN)_6^{4-}$ окисляются и ионы CNS' и SO_3^{2-} .

Карбонатно-щелочная среда создает благоприятные условия для окисления $KCNS$ раствором иода. По методу Карр'а и Schied¹ присутствие в растворе K_2CO_3 является необходимым условием и для иодометрического определения $KCNS$. Последний в карбонатно-щелочной среде окисляется по уравнению:



Очевидно, что для определения $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ во 2-м растворе, где присутствуют ионы SO_3^{2-} и CNS' , иодометрический метод так же не может быть применен.

Метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором азотнокислого серебра Кистяковского²

Сущность этого метода состоит в том, что раствор ферроцианида титруется раствором азотнокислого серебра, который осаждает ион $Fe(CN)_6^{4-}$ в виде $Ag_4Fe(CN)_6$. Конец реакции устанавливается с помощью индикатора насыщенного раствора K_2CrO_4 . Вследствие большей растворимости осадка $Ag_4Fe(CN)_6$, чем Ag_2CrO_4 , индикатор при-

¹ Treadwell—Analyt. Chemie, Bnd II, S. 600 (1923), нем. издание.

² Журн. Р. Х. О-ва, 29,312 и 60 стр. 1161.

бавляют только к концу титрования. Некоторые авторы рекомендуют для определения конца титрования пользоваться капельным методом. При наших опытах к концу титрования помещалась на часовое стекло капля титрационной смеси и рядом с ней капля раствора K_2CrO_4 . При избытке раствора $AgNO_3$ на границе соприкосновения двух капелек выпадает осадок кирпичного цвета Ag_2CrO_4 , хорошо различимый на белом фоне простым глазом. Конец реакции, таким образом, можно установить при количестве титрационной смеси около 50 мл с точностью до 0,2—0,3 мл раствора $AgNO_3$. Титр раствора $AgNO_3$ был установлен по химически чистой соли $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Вследствие присутствия во 2-м растворе K_2CO_3 он до титрования был нейтрализован азотной кислотой. Титрование производилось децинормальным раствором $AgNO_3$. Результаты, полученные по этому методу, даны в таблице 3.

Таблица 3

№ опыта	Количество взятых мл раствора ферроцианида калия	Количество ферроцианида калия в граммах	Количество мл раствора $AgNO_3$, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор
1	20	0,2000	20,10	21,12	0,1988	0,2089
2	20	0,2000	20,35	20,95	0,2013	0,2072
3	20	0,2000	20,42	21,22	0,2020	0,2097
4	20	0,2000	20,05	21,08	0,1983	0,2085
5	20	0,2000	20,28	21,02	0,1996	0,2079

Из таблицы видно, что этот метод для чистого раствора ферроцианида дает ошибки от -0,8% до +1%, для второго же раствора были получены значительно повышенные результаты, очевидно, за счет ионов CNS' и Cl' , которые также осаждаются раствором $AgNO_3$.

Метод осаждения иода $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором медного купороса

Метод этот очень старый. Еще в 1889 Kniblauch¹ этим методом предложил определить $K_4Fe(CN)_6$ в газоочистительной массе. Williams в 1915 г. значительно уточнил его. Принцип этого метода состоит в следующем: подкисленный раствор ферроцианида калия титруется раствором медного купороса. При этом осаждается смешанный ферроцианид меди и калия. Конец титрования устанавливается капельным путем с помощью 3-проц. раствора железно-аммиачных квасцов. Титр раствора медного купороса устанавливается по химически чистой соли ферроцианида калия.

Для получения более надежных и совпадающих результатов Williams рекомендует: 1) брать для анализов такой же объем титруемой жидкости, как и при установке титра; 2) прибавлять как при установке титра, так и при титровании исследуемого раствора избыток раствора хлористого калия. Прибавление калиевой соли необходимо для получения осадка ферроцианида калия более постоянного состава формулы $Cu_6K_8[Fe(CN)_6]_3$. При наших исследованиях мы придерживались методики Williams'a. К 25 мл раствора ферроцианида было прибавлено 25 мл 0,2 норм. серной кислоты и затем 20 мл насыщенного раствора KCl . Полученная смесь была оттитрована раствором медного купороса, содержавшего около 21,5 г сернокислой меди и 10 мл 10-проц. H_2SO_4 в литре. Для определения конца

¹ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Band 2, Seite 12 (1910).

титрования на фильтровальную бумагу (беззольную) помещалась капля титруемого раствора и рядом с ней капля 3-проц. раствора железно-аммиачных квасцов. Прибавление раствора $CuSO_4$ продолжалось до тех пор, пока на фильтровальной бумаге на границе соприкосновения двух капелек в течение 1 минуты не появлялась голубая полоска. Количество целых мл растворов медного купороса было установлено предварительным грубым титрованием. Титр раствора медного купороса был установлен по Кальбаумской соли ферроцианида калия.

Результаты, полученные по этому методу, даны в таблице 4.

Таблица 4

№ опыта	Количество взятых мл ферроцианида калия	Количество $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	Количество мл $CuSO_4$, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор
1	25	0,2500	15,25	14,90	0,2525	0,2467
2	25	0,2500	15,62	15,72	0,2586	0,2603
3	25	0,2500	15,02	16,12	0,2487	0,2669
4	25	0,2500	15,84	15,60	0,2622	0,2583
5	25	0,2500	15,75	16,05	0,2608	0,2657
6	25	0,2500	15,45	15,98	0,2558	0,2646

По этому методу нами были получены очень непостоянные результаты, в особенности для второго раствора. Несовпадение результатов объясняется трудностью определения конца титрования с индикатором 3-валентного железа. Определение конца титрования для второго раствора еще усложняется присутствием иона CNS' , который с ионом Fe^{3+} дает красное окрашивание фильтровальной бумаги. Если при начале титрования, когда ион $Fe(CN)_6^{4-}$ присутствует в растворе еще в значительном количестве, голубая полоска на фильтровальной бумаге выступает довольно ясно, то под конец титрования момент смены голубой полоски красной трудно установить. Вследствие трудности определения конца титрования один и тот же аналитик при повторных титрованиях одного и того же образца раствора может получить далеко не совпадающие результаты.

Метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ раствором сернокислого цинка Galletti¹

По этому методу испытуемый на содержание $K_4Fe(CN)_6$ раствор подкисляется серной кислотой и титруется подкисленным же раствором $ZnSO_4$. При титровании выпадает белый осадок железно-синеродистого цинка калия формулы $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Конец титрования также устанавливается капельным путем. Этот метод различными исследователями неоднократно был изменен и уточнен. При нашей работе мы пользовались методикой, предложенной Химическим комитетом американской газовой ассоциации (1922 г.).

К 25 мл исследуемого раствора ферроцианида калия было прибавлено 10 мл 10-проц. раствора H_2SO_4 , 10 мл насыщенного раствора сернокислого калия и полученная смесь титровалась при постоянном взбалтывании раствором $ZnSO_4$, содержавшем около 10 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 10 мл концентрированной серной кислоты в литре. Титрование производилось при 50°. Конец титрования устанавливался капельным путем на фильтровальной бумаге (беззольный фильтр),

¹ F. Mühlert—Die Industrie der Ammoniak- u. Cyanverbindungen, Leipzig, 1915. Дж. Г. Бьюкенен—Цианистые соединения и их анализ. Skerrow—Zeitschr. für analyt. Chemie, Seite 180 (1923).

с раствором 3-проц. раствора железо-аммиачных квасцов. Титр раствора $ZnSO_4$ был установлен по Кальбаумской соли ферроцианида калия с наблюдением тех же условий титрования, как и при анализе испытуемых растворов. Этот метод по нашим исследованиям не имеет никаких преимуществ перед предыдущим методом в смысле точности определения конца титрования. И при титровании раствором сернокислого цинка определение конца титрования капельным путем требует большого навыка. Для получения более надежных результатов необходимо каждое титрование повторить не менее 3-5 раз.

Несмотря на то, что этот метод на последней Химической конференции европейских производителей синеродистых соединений был принят, как стандартный, он для массовых анализов не может быть рекомендован вследствие трудности определения конца титрования.

Результаты анализов, полученных по этому методу, даны в таблице 5.

Таблица 5

№ опыта	Количество взятых мл раствора ферроцианида калия	Количество $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	Количество мл раствора $ZnSO_4$, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор
1	25	0,2500	25,52	26,30	0,2512	0,2588
2	25	0,2500	25,20	25,98	0,2480	0,2556
3	25	0,2500	25,68	26,44	0,2527	0,2602
4	25	0,2500	26,05	25,50	0,2564	0,2510
5	25	0,2500	25,60	26,12	0,2519	0,2571

С целью более точного определения эквивалентной точки при титровании разными авторами были предложены другие индикаторы. Коуни и Кейди¹ предлагают в качестве индикатора 1-проц. раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте и титровать раствор сернокислого цинка раствором ферроцианида.

Указанные авторы рекомендуют к титруемому раствору прибавить 15 мл 30-проц. серной кислоты, 10 г хлористого аммония, разбавить полученный раствор водой до 100 мл, затем прибавить 3 капли (не больше) индикатора и титровать полученную смесь раствором ферроцианида. Титрование производят на холоду. От первых 2-3 мл ферроцианида раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Титрование продолжают до бледнозеленого окрашивания раствора.

Другие авторы рекомендуют титровать раствор $ZnCl_2$ сильно подкисленной соляной кислотой, раствором ферроцианида калия с применением в качестве наружного индикатора 5-проц. раствора уранил-ацетата. Для определения эквивалентной точки с помощью уранил-ацетата к концу титрования помещают на плоскую фарфоровую чашку или на крышку тигля каплю титрационной смеси и рядом с ней каплю 5-проц. раствора индикатора. Капли затем перемешивают тонкой стеклянной палочкой. Титрование производится до начала желтого окрашивания раствора на фарфоровой чашке.

Нами были проверены и эти методы титрования с указанными индикаторами и пришли к выводу, что и такие видоизменения этого метода не гарантируют совпадающих результатов. Определение конца титрования и с помощью 1-проц. раствора дифениламина и с 5-проц. раствором уранил-ацетата представляет такие же трудности, как и с применением в качестве наружного индикатора раствора 3-валентного железа.

¹ Cone & Cady, Journ. Amer. Chem. Soc. 49,356 (1927).

Потенциометрический метод

Известно, что если к раствору ферроцианида калия прибавить небольшое количество феррицианида, то полученный раствор приобретает потенциал (окислительный), зависящий главным образом от относительных концентраций этих солей, т. е. от $\frac{[Feic]}{[Feoc]}$. Потенциал

этой системы, очевидно, обратно пропорционален концентрации ионов $Fe(CN)_6^{3-}$. Если к раствору соли цинка прибавить небольшое количество $K_3Fe(CN)_6$ и затем титровать этот раствор ферроцианидом калия, то первая же порция прибавленного ферроцианида сразу осаждает часть ионов Zn^{2+} с образованием осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Вследствие небольшой растворимости этого осадка в растворе будет некоторая концентрация ионов $Fe(CN)_6^{3-}$, которые с содержащимися в растворе ионами $Fe(CN)_6^{4-}$ создают определенный потенциал. При дальнейшем прибавлении ферроцианида, концентрация ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ будет возрастать лишь немного, так как осаждаются ионами цинка и потенциал системы $[Feic]:[Feoc]$ будет лишь медленно падать. В эквивалентной точке (после осаждения всех ионов цинка), концентрация ферроцианид-иона быстро возрастает и потенциал этой системы сильно падает. Получается резкий скачок потенциала, доходящий до 100 mv.

Потенциометрическое титрование Zn^{2+} раствором $K_4Fe(CN)_6$ в основном было разработано авторами Knauth (1915) и F. R. Bichowsky (1917). Мы использовали ее не для определения ионов Zn^{2+} , а для определения ионов $Fe(CN)_6^{3-}$. Титрование производилось следующим образом: в стакан емкостью в 300 мл мы брали по 15 мл раствора $ZnSO_4$, содержавшего около 10 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 10$ мл H_2SO_4 уд. в. 1,84 в литре, прибавляли 200 мл воды, предварительно нагретой до 50°, 2,5 мл 3-проц. раствора $K_3Fe(CN)_6$, затем 3—4 мл серной кислоты 1:4 и полученную смесь титровали раствором ферроцианида калия. Индикаторным электродом служила платиновая проволока длиной в 20 мм и диаметром в 0,5 мм, впаянная в стеклянную трубку. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый электрод, электрический ключ был заполнен насыщенным раствором KNO_3 . Титрование производилось при постоянном перемешивании раствора. Для перемешивания был использован штатив для вращающихся электродов. Перемешивание производилось со скоростью 300—400 оборотов в минуту. Потенциал измерялся с помощью обыкновенной линейки. Нулевым инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью 0,2.10⁶. Перед титрованием платиновый электрод промывался сначала хромовой смесью и затем дистиллированной водой. Температура титруемого раствора поддерживалась в 50°. Потенциал после каждого прибавления раствора ферроцианида устанавливался не сразу, а через 2-3 минуты. Титр раствора $ZnSO_4$ был установлен по Кальбаумской соли ферроцианида калия также потенциометрически. Потенциометрическим титрованием нами были исследованы оба раствора; результаты анализа даны в таблице 6.

Таблица 6

№ опыт	Количество мл. раствора $ZnSO_4$ взятых для титрования	Фактическое сод. ферроцианида калия в литре	Количество м. раствора ферроцианида, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в литре	
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор
1	15	10 г	15,42	15,25	10,0194	10,1318
2	15	10 "	15,45	15,25	10,0000	10,1318
3	15	10 "	15,40	15,30	10,0324	10,0980
4	15	10 "	15,50	15,20	9,9677	10,1644
5	15	10 "	15,45	15,20	10,0000	10,1644

Из результатов таблицы 6 видно, что отдельные опыты при потенциометрическом титровании дают более совпадающие результаты, чем при титровании с помощью индикаторов. При анализе первого раствора (чистого раствора ферроцианида) нами были получены довольно точные результаты, при анализе же второго раствора (в присутствии других ионов) во всех случаях были получены немалые повышенные результаты. На титрование 15 мл раствора $ZnSO_4$ вторым раствором ферроцианида калия регулярно шло на 0,1—0,3 мл меньше, чем при титровании первым раствором. Дополнительными исследованиями нами было установлено, что на результаты титрования влияет присутствие ионов SO_3^{2-} . Очевидно, ионы SO_3^{2-} восстанавливают часть феррицианида калия, прибавляемого к раствору, в ферроцианид. На возможность восстановления сернистым ангидридом иона $Fe(CN)_6^{3-}$ в $Fe(CN)_6^{4-}$ указывают ряд авторов¹. При содержании в литре раствора ферроцианида больше SO_3^{2-} , чем в нашем случае (во втором растворе), т. е. около 1 г K_2SO_3 , эквивалентная точка наступает значительно раньше и скачок получается менее резкий. Ниже приводятся более характерные таблицы титрования раствора $ZnSO_4$ с первым и вторым раствором ферроцианида калия.

I раствор			II раствор		
Количество мл раствора ферроцианида „с“	Деления линейки „а“	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$	Количество мл раствора ферроцианида „с“	Деление линейки „а“	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
0	460	—	0	453	—
5	428	5,6	5	405	3,4
10	400	5	10	388	3
12	390	5	11	385	5
13	385	6	12	380	10
14	379	10	13	370	18
14,2	377	15	14	352	25
14,4	374	15	14,2	347	30
14,6	371	30	14,4	341	30
14,8	366	60	14,6	335	45
15,0	360	60	14,8	326	85
15,1	354	80	15,0	309	140
15,2	346	190	15,1	295	290 (скачок)
15,3	327	260	15,2	266	
15,4	301	480 (скачок)	15,3	242	240
15,5	253		15,4	226	160
15,6	239	140	15,5	220	60
15,7	232	60	15,6	216	40
15,8	329	40	15,7	213	30
16	222	35	15,8	210	30

Метод разложения иона ферроцианида закисной медью Williams'a¹

Если к раствору ферроцианида прибавить небольшое количество хлористой меди, то выпадает осадок двойного ферроцианида закисной меди. При нагревании этого осадка с минеральной кислотой он разлагается с выделением синильной кислоты и регенерацией хлористой меди. Синильная кислота перегоняется и улавливается слабой щелочью и может быть оттитрована раствором $AgNO_3$.

Указанный метод нами был выполнен следующим образом: 25 мл раствора ферроцианида, содержащего 0,25 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, были помещены в колбу Вюрца на 300 мл, затем было прибавлено 100 мл воды и 0,1 г хлористой меди, растворенной в нескольких каплях HCl . Навеска хлористой меди до растворения в HCl предварительно была промыта в маленьком стаканчике небольшим количеством 10-проц. серной кислоты (для удаления основной соли хлорной меди). Колба была присоединена к холодильнику с двумя поглотительными сосудами, содержащими по 50 мл. $N/10$ раствора $NaOH$. В колбу затем было прибавлено 50 мл 20-проц. серной кислоты. Содержимое колбы затем нагревалось до кипения и поддерживалось при температуре кипения до полного разложения осадка (до полного осветления раствора). Раствор из поглотительных сосудов затем был переведен в стакан и оттитрован $N/10$ раствором $AgNO_3$ в присутствии 3—5 капель 10-проц. раствора KJ до первого появления исчезающей опалесценции.

По этому методу нами был исследован только второй раствор, причем результаты были получены довольно точные и совпадающие. В среднем из 5 определений вместо 0,25 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ было получено 0,2489 г. Метод этот, по нашим исследованиям, дает довольно хорошие результаты при определении ферроцианида в присутствии указанных других ионов, но представляет большие неудобства в выполнении в смысле необходимости отгонки HCl . Для массовых анализов поэтому считаем этот метод также неприемлемым.

Весовые методы.

Кроме описанных объемных методов определения ферроцианида существует еще ряд весовых, которые сводятся или к непосредственному осаждению иона $Fe(CN)_6^{3-}$ раствором хлорного железа или хлористо-водородным бензидином, или же к разрушению комплекса $Fe(CN)_6^{3-}$ нагреванием с серной кислотой или с серной кислотой в присутствии персульфата калия и последующему осаждению железа аммиаком.

Наиболее современным весовым методом является метод осаждения иона ферроцианида хлористоводородным бензидином — W. M. Cumming'a¹. По этому методу к раствору ферроцианида прибавляют избыток раствора хлористо-водородного бензидина, при этом выпадает белый осадок ферроцианида бензидина. Последний, отфильтровывают, промывают водой, сушат на фильтре, прокалывают и взвешивают остаток Fe_2O_3 . По количеству железа вычисляется $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Более старым методом непосредственного осаждения иона ферроцианида является метод осаждения $Fe(CN)_6^{3-}$ раствором хлорного железа. Отфильтрованный, промытый и высушенный до постоянного веса осадок взвешивают в виде $Fe_2[Fe(CN)_6]$.

Опыты, поставленные нами по этим методам со вторым раствором, давали значительно повышенные результаты, что можно объяснить большой склонностью осадков к адсорбции других ионов, находящихся в растворе, и трудностью их промывания. Для бензидинового метода повышенные результаты получаются также за счет ионов SO_4^{2-} , которые также осаждаются хлористоводородным бензидином. Для отфильтровывания осадка берлинской лазури мы пользовались тигельями с фильтрующим дном (тигли с пористым дном марки А, 1). Фильтрация и промывание производилось отсасыванием.

¹ Smelins Handbuch der anorg. Chemie, Syst. N 59, S. 640 (1930).

² Chemistry of Cyanogen Compounds, стр. 361 (1915), Дж. Г. Бьюкенен Цианистые соединения и анализ.

¹ Jour. Chem. Soc. 125, 240 (1924).

Лучшим весовым методом в смысле получения более приемлемых результатов для второго раствора оказался метод разрушения комплекса ферроцианида выпариванием с серной кислотой с последующим осаждением железа (после окисления Fe^{2+}) аммиаком. Но и осадок $Fe(OH)_3$, как известно, очень способен к адсорбции других ионов, и поэтому нами применялось двукратное осаждение железа. Вес прокаленного осадка Fe_2O_3 также был перечислен на $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. В среднем из 4 анализов вместо 0,5 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ нами было получено 0,5048 г. Но и последний метод имеет свои недостатки в смысле необходимости разложения комплекса ферроцианида до осаждения железа аммиаком, наличия хорошей тяги и длительности процесса выполнения анализа.

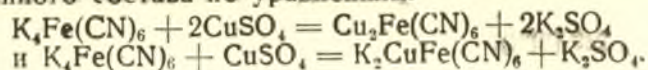
Произведенные нами исследования показали, что большинство из известных методов определения ферроцианида калия дают неудовлетворительные результаты для растворов, содержащих помимо $Fe(CN)_6^{4-}$ указанные выше другие ионы. Некоторые из проверенных нами методов дают более или менее удовлетворительные результаты, но их выполнение связано с большими неудобствами и большой затратой времени. Указанные обстоятельства заставили нас заняться выработкой нового метода определения ферроцианида калия в присутствии указанных выше солей, который, с одной стороны давал бы точные результаты анализа, а с другой—мог бы быть применен для массовых анализов.

В процессе исследования мы пришли к выводу, что для определения ферроцианида калия в присутствии упомянутых выше солей необходимо из раствора ферроцианида или удалить ионы, мешающие определению иона $Fe(CN)_6^{4-}$, или же осадить из раствора ион $Fe(CN)_6^{4-}$ и уже затем, после отфильтровывания осадка, определить его в осадке по одному из известных методов.

Мы избрали второй путь и пришли к методике, в основе которой лежат методы Knublauch'a для определения $K_4Fe(CN)_6$ в газоочистительной массе и De-Haëp'a для определения ферроцианида калия в продажной соли. Выработанный нами метод принципиально состоит в следующем: раствор ферроцианида подкисляют серной кислотой и осаждают ион $Fe(CN)_6^{4-}$ нагретым до кипения раствором медного купороса. При этом $Fe(CN)_6^{4-}$ осаждается в виде темно-бурого осадка переменного состава $Cu_2Fe(CN)_6$ и $K_2CuFe(CN)_6$. Осадок отфильтровывают и затем растворяют 3-проц. раствором КОН. При этом образуются ферроцианид калия и $Cu(OH)_2$. Нагреванием $Cu(OH)_2$ переводится в CuO , которую отфильтровывают и в фильтрате определяют количество ферроцианида калия окислением перманганатом.

Техника выполнения анализа.

Раствор ферроцианида калия, содержащий от 0,25 до 0,4 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, помещают в стакан емкостью в 300 мл и разбавляют водой до 100 мл. Раствор затем подкисляют 5 мл серной кислоты, взбалтывают в течение 5 минут и осаждают ион $Fe(CN)_6^{4-}$ мелкой струей (из пипетки) при перемешивании раствора нагретым до кипения 10-процентным раствором $CuSO_4$. Для осаждения берут 20—30 мл раствора $CuSO_4$. После прибавления $CuSO_4$ стакан с осадком ставят минут на 10 в нагретую до 70—80° воду. При этом обычно выделяется CO_2 и другие газы, образующиеся в результате действия H_2SO_4 . Ион $Fe(CN)_6^{4-}$ осаждается в виде красно-бурого осадка переменного состава по уравнениям:



Осадок тут же отфильтровывают через плотный фильтр. Его промывают нагретой водой сначала декантацией в стакане, а затем раза 2 на фильтре. После промывания осадка приемник фильтрата вынимают из-под воронки и подставляют тот же стакан, в котором был осажен ион $Fe(CN)_6^{4-}$, протыкают стеклянной палочкой фильтр с осадком в самой нижней его части и смывают промывалкой осадок через отверстие фильтра горячей водой (70—80°) в стакан, употребив для смывания 100 мл воды. Раствору с осадком дают остыть, и краснобурые части осадка раздавливают в стакане стеклянной палочкой. По охлаждении раствора с осадком, через тот же фильтр приливают около 50—75 мл 3-проц. раствора КОН. Несмытые водой частички осадка, оставшиеся на фильтре, раствором КОН моментально растворяются. Фильтр затем промывают теплой водой, собирая промывные воды в тот же стакан. Такой обработкой фильтра осадок снимается весьма полно. От действия КОН происходит разложение осадка с переходом в раствор $K_4Fe(CN)_6$ и образованием осадка $Cu(OH)_2$.

После прибавления раствора КОН рационально перемешивать раствор стеклянной палочкой до тех пор, пока красно-бурый осадок железисто-синеродистой соли окиси меди полностью не переходит в синеватый осадок $Cu(OH)_2$. После полного разложения красно-бурого осадка (минут через 5—10) раствор нагревают на водяной бане до перехода осадка $Cu(OH)_2$ в темнотный осадок CuO (минут 10). Осадок CuO затем отфильтровывают и промывают теплой водой. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу Эрленмейера емкостью в 300 мл. Фильтрат затем подкисляют 10 мл H_2SO_4 1:4 и титруют $N/20$ раствором $KMnO_4$ до перехода желто-зеленого раствора в красно-желтый. Титр $KMnO_4$ устанавливается по перекристаллизованному ферроцианиду калия.

Для установки титра навеску ферроцианида калия в 0,25—0,3 г растворяют в 100 мл воды; раствор подкисляют 3 мл H_2SO_4 1:4 и осаждают ион $Fe(CN)_6^{4-}$ 20 мл 10-проц. медного купороса, нагретого до кипения. Осадок отфильтровывают, смывают затем с фильтра в стакан и растворяют 3-проц. раствором КОН. Раствор с осадком затем нагревают и CuO отфильтровывают, фильтрат подкисляют 10 мл серной кислоты 1:4 и титруют $N/20$ раствором $KMnO_4$. Все операции осаждения, фильтрования, растворения осадка и т. д. производятся с соблюдением всех условий, указанных для осаждения $Fe(CN)_6^{4-}$ из исследуемого раствора. Титр $KMnO_4$ получается делением навески ферроцианида калия на количество пошедших на титрование мл перманганата.

Описанная методика неоднократно была проверена на I и II растворе, т. е. на растворе химически чистой кальбаумской соли и на растворе той же соли в присутствии указанных выше количеств других солей.

Результаты, полученные при этих анализах, даны в таблице 7 (см. стр. 99).

Из таблицы 7 видно, что анализы по выработанной нами методике дают хорошо совпадающие и вполне удовлетворительные результаты как для первого, так и для второго раствора.

С целью изучения влияния на результаты анализа присутствия больших количеств вышеуказанных солей, нами был поставлен ряд опытов с прибавлением к раствору ферроцианида калия различных количеств этих солей. Результаты этих исследований показали, что увеличение концентраций солей $KCNO$, K_2SO_4 , KCl , K_2SO_3 до 0,5 г и K_2CO_3 до 7,5 г в литре заметного влияния на результаты анализов не имеет. При увеличении же концентрации $KCNS$ до 0,5 г

Таблица 7

№ опыта	Количество мл ферроцианида калия, взятых для анализа	Количество $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах	Количество мл $KMnO_4$, пошедших на титрование		Найдено $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в граммах		Примечание
			I раствор	II раствор	I раствор	II раствор	
1	25	0,2500	12,84	12,86	0,2498	0,2502	Целые мл были при- бавлены из обыкновен- ной бюретка, а доли мл из микробюретки $T_{KMnO_4} /$ $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ $= 0,019455$
2	25	0,2500	12,81	12,85	0,2492	0,2499	
3	25	0,2500	12,90	12,92	0,2509	0,2513	
4	25	0,2500	12,85	12,84	0,2499	0,2498	
5	25	0,2500	12,87	12,85	0,2504	0,2499	
6	30	0,3000	15,36	15,42	0,2988	0,3000	
7	30	0,3000	15,42	15,38	0,3000	0,2992	
8	30	0,3000	15,45	15,49	0,3006	0,3014	
9	30	0,3000	15,40	15,40	0,2996	0,2996	
10	30	0,3000	15,39	15,47	0,2994	0,3010	

и одновременном увеличении K_2SO_3 до 0,5 г получают уже несколько повышенные результаты. Это обстоятельство объясняется тем, что $CuSO_4$ при достаточной концентрации раствора $KCNS$ в присутствии SO_2 выделяет белый осадок роданистой соли одновалентной меди. Последний отфильтровывается вместе с осадком ферроцианида меди и при растворении затем осадка едким калием в растворе вместе с ферроцианидом будет и $KCNS$, который также окисляется перманганатом. При содержании же в литре раствора 0,3 — 0,35 г $KCNS$ и около 0,1 г K_2SO_3 после подкисления серной кислотой от медного купороса осадка роданистой меди не выпадает даже после 5-6-часового состояния раствора.

Таким образом, описанная методика может быть применена для определения ферроцианида калия в присутствии указанных выше солей с некоторым ограничением в смысле концентрации $KCNS$ в растворе. При содержании в соли ферроцианида калия до 3% $KCNS$ она дает вполне точные результаты.

Практика показала, что, когда при анализе сильно загрязненной технической соли ферроцианида калия методом непосредственного окисления перманганатом получается свыше 100% $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, этот метод дает вполне приемлемые результаты.

Выработанный нами метод в смысле быстроты выполнения безусловно не является экспрессным, но все-таки может быть применим для массовых анализов. Один лаборант при параллельной работе в течение рабочего дня может выполнить 5—6 анализов.

Выводы

1. Методы определения ферроцианида калия окислением перманганатом и раствором иода и метод осаждения иона $Fe(CN)_6^{4-}$ азотно-кислым серебром для растворов, содержащих помимо иона $Fe(CN)_6^{4-}$, ионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CNS' , CNO' , Cl' и CO_3^{2-} , не могут быть рекомендованы, так как на результаты анализа сильно влияют ионы Cl' , SO_3^{2-} и CNS' .

2. Методы титрования раствора ферроцианида растворами $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ не могут быть рекомендованы для массовых анализов вследствие трудности определения конца титрования и получения вследствие этого ненадежных результатов.

3. Потенциометрическое определение ферроцианида в присутствии указанных выше солей дает хорошие результаты при малом

содержании в растворе SO_3^{2-} ; при большой концентрации ионов SO_3^{2-} скачок менее резкий и наступает раньше.

4. Весовые методы осаждения $Fe(CN)_6^{4-}$ хлористо-водородным бензидином и раствором $FeCl_3$ дают значительно повышенные результаты вследствие большой склонности этих осадков к адсорбции других ионов и трудности их промывания. Повышенные результаты для бензидинового метода получаются также за счет ионов SO_4^{2-} , которые также осаждаются бензидином.

5. Метод осаждения железа аммиаком после разрушения комплекса дает более или менее удовлетворительные результаты только при двукратном осаждении железа. Выполнение этого метода требует очень много времени.

6. Метод разложения комплекса ферроцианида хлористой медью дает хорошие результаты, но имеет значительные неудобства в смысле необходимости отгонки HCN .

7. Выработанный нами метод определения ферроцианида калия в присутствии указанных выше количеств солей: K_2SO_4 , K_2SO_3 , $KCNS$, $KCNO$, KCl и K_2CO_3 дает правильные результаты и достаточно прост в выполнении.

Bestimmung des Kaliumferrocyanids in Anwesenheit anderer Salzen

F. K. Fischer

Es wurde die Verwendungsmöglichkeit einer Reihe der bekannten Methoden zur Bestimmung des Kaliumferrocyanids bei Anwesenheit verschiedener Mengen anderer Salzen nachgeprüft. Es wurde festgestellt, dass bei gleichzeitigem Zugesein in der Lösung ausser Kaliumferrocyanid bis 0,3 gr $KCNS$, 0,25 gr $KCNO$, 0,1 gr K_2SO_3 , 0,3 gr K_2SO_4 , 0,1 gr KCl und 5,8 gr K_2CO_3 , im Liter die Oxydationsmethoden durch Kaliumpermananganat und durch Iodlösung, sowie auch die Fällungsmethode des $Fe(CN)_6^{4-}$ -Jons durch Silbernitrat wegen der Anwesenheit der Cl' , SO_3^{2-} und CNS -Jonen zu hohe Resultate liefern. Die volumetrischen Fällungsmethoden des Ferrocyanidjons durch Zinksulfat und Kupfersulfat liefern unsichere Resultate, da der Endpunkt bei der Titration durch die Tüpfelmethode sehr schwer festzustellen ist. Die gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Ferrocyanidjons durch Fällung mit Eisenchlorid und salzsaurem Benzidin, sowie auch die unmittelbare Eisenfällung nach der Zerlegung des Komplexes liefern zu hohe Resultate und sind sehr zeitraubend.

Die potenziometrische Bestimmung des Kaliumferrocyanids durch Titration mit Zinksulfat liefert befriedigende Resultate nur in Anwesenheit von kleinen Mengen des SO_3^{2-} -Jons.

Der Autor hat eine Methode ausgearbeitet, die bei Anwesenheit in der Kaliumferrocyanidlösung oben angegebener Mengen anderer Salze durchaus befriedigende Resultate liefert. Nach dieser Methode wird das Ferrocyanidjon zuerst mit Kupfersulfatlösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit Kalilauge bearbeitet. Das Kupfer-Kaliumferrocyanid wird dadurch unter Bildung von $K_4Fe(CN)_6$ zerlegt, während das Kupfer als $Cu(OH)_2$ ausfällt. Nach der Erwärmung der Lösung auf dem Wasserbade wird das Kupferoxyd abfiltriert und das angesäuerte Filtrat mit Kaliumpermanganatlösung abtitriert.

Колориметрическое определение азота в коже

Ф. К. Фишер

Из лаборатории кафедры аналитической химии Саратовского государственного университета.

Азот в коже обычно определяется по классическому методу Кьельдаля, предложенному еще в 1883 году¹. Метод этот, как известно, прост в выполнении и дает достаточно точные результаты. Но, наряду со своими достоинствами, он имеет и значительные недостатки в том отношении, что требует большой затраты времени и реактивов, а при массовых анализах и специальные установки.

С точки зрения экономии времени и реактивов очень удобным методом определения азота является колориметрический метод, дающий в руках опытного аналитика достаточно точные результаты при сокращении времени анализа до 30 минут. Колориметрический метод определения азота в основных чертах был разработан биохимиками и затем видоизменен и усовершенствован другими исследователями для применения его при агрохимических анализах и для анализа растительных веществ. Проф. В. П. Голуб разработал методику колориметрического определения азота специально для пищевых продуктов².

Сущность колориметрического метода определения азота состоит в следующем. Для определения азота берутся малые навески в количестве от 20 до 40 мг, вещество сжигается с крепкой серной кислотой в присутствии катализаторов-окислителей. Получающийся в результате сжигания кислый раствор сернокислого аммония немного разбавляется дистиллированной водой, нейтрализуется щелочью и затем дальше разбавляется с таким расчетом, чтобы в литре раствора содержалось 2-3 мг азота. Из полученного раствора затем берут определенный объем, прибавляют определенное количество реактива Несслера, окрашивающего раствор сернокислого аммония в желтый цвет³. Для определения содержания азота сравнивают интенсивность окрашивания испытуемого раствора с другим раствором, содержащим известное количество сернокислого аммония (со стандартным раствором), также окрашенного реактивом Несслера в желтый цвет.

Для быстрого определения азота по колориметрическому методу важным моментом является выбор катализатора окислителя для сжигания навески. Окислитель, с одной стороны, должен обеспечить скорость сжигания, а с другой не должен окрашивать раствор. Разными исследователями предложены различные катализаторы и

¹ Zeitschr. für Anal. Chemie 1883, Band 22, S. 366.

² Zeitschr. für Anal. Chemie 1927, Band LXX, Heft 3 и 4.

³ При более концентрированном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получается не желтое окрашивание, а желтый осадок состава: $\text{O} \begin{matrix} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2\text{J} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{matrix}$.

окислители: CuSO_4 , HClO_4 , KClO_3 , H_2O_2 и др. Проф. В. П. Голуб применил в качестве окислителя для сжигания муки пергидрол и сократил этим окислителем время сжигания до 3—5 минут¹⁾

В предлагаемой методике сжигание вещества производится не в присутствии пергидрола, а в присутствии менее дефицитного окислителя — персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Персульфат калия применяется в последнее время разными авторами для определения азота по Макрокьюлдалю, но, по нашим исследованиям, с успехом может быть использован и для определения азота колориметрическим путем. В присутствии этого окислителя навеска в 30—40 мг сжигается также в течение 5 минут.

Определение количества азота по степени окрашивания разбавленного раствора продукта сжигания реактивом Несслера нами производилось по двум вариантам. Для первого варианта требуется колориметр Дюбоска, а для второго — только пробирочка и несколько больших пробирок.

Техника определения азота в коже состоит в следующем.

Из тщательно отобранной и хорошо измельченной средней пробы кожи берут по разности в маленькой ампулке навеску в количестве от 30 до 40 мг. Навеску переносят в пробирку для сжигания, имеющую внизу раздутое грушеобразное расширение емкостью в 4-5 куб. см. Пробирка эта имеет вид маленькой колбочки с длинной шейкой. В ту же пробирку затем вносят около 0,1 г химически чистого персульфата калия — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют 2 куб. см химически чистой H_2SO_4 уд. в. 1,84, слабо взбалтывают содержимое пробирки, чтобы произошло полное смачивание навески серной кислотой, и нагревают пробирку при постоянном слабом взбалтывании на обычной спиртовой горелке до выделения белых паров (SO_2).

Раствору дают немного остыть, вторично прибавляют около 0,1 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и опять нагревают до выделения белых паров; дают опять остыть и опять прибавляют такое же количество $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Так продолжают до тех пор, пока совершенно черная, сначала обуглившаяся масса не просветлеет. После просветления раствор нагревают до полного кипения. Если при этом опять наступает потемнение раствора, снова прибавляют $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и еще раз нагревают до кипения. Сжигание считается окончанным, когда содержимое пробирки при температуре кипения будет совершенно бесцветным и абсолютно прозрачным.

На одно сжигание требуется от 0,6 до 0,8 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

При массовых анализах рационально производить сжигание 5—6 навесок одновременно: пока первые пробирки остывают, производится нагревание последующих. При таком сжигании на 5 навесок требуется всего 18—20 минут. Продукт сжигания переносят далее в мерную колбу на 100 см³, споласкивая пробирку раз 5—6 дистиллированной водой, которую каждый раз также вливают в ту же мерную колбочку. Раствор в колбе затем доводят дистиллированной водой до метки и энергичным взбалтыванием хорошо перемешивают (раствор А). Из полученного раствора берут пипеткой 10 см³, переносят в другую мерную колбочку на 100 см³, прибавляют 70—75 см³ дистиллированной воды, 10 см³ 5-проц. раствора NaOH и затем доводят водой до метки (раствор В). Такое разбавление равносильно разбавлению всего продукта сжигания до 1 литра. В полученном таким разбавлением растворе (В) определяется аммиак, а, следовательно, и азот по одному из нижеследующих 2 вариантов.

I вариант.

По первому варианту требуется специальный прибор—колориметр. При наших исследованиях мы пользовались колориметром Дюбоска.

Перед началом измерения матовую пластинку под трубками колориметра регулируют так, чтобы в отсутствии жидкости в трубках яркость освещения обеих полей была одинакова. Затем наливают в одну из трубок около 20 см³ испытуемого раствора (В), в другую трубку такое же количество стандартного раствора (см. ниже) и в обе трубки по 8 капель реактива Несслера. От реактива Несслера растворы окрашиваются в желтый цвет, обусловленный

образованием соединения $\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{Hg} \\ \diagdown \text{Hg} \end{matrix} \text{NH}_2\text{J}$.

Интенсивность окрашивания обоих растворов сравнивают по обшечпринятой методике. Просмотр растворов производится при двух высотах столба жидкости в трубках колориметра. Сначала ставят цилиндр в стандартном растворе примерно на 70—80 мм, а затем на 30—40 мм и при каждой высоте поднятием или опусканием трубки колориметра регулируют высоту столба жидкости испытуемого раствора так, чтобы степень окрашивания в обеих трубках была одинаковой. При каждой высоте производится по несколько отсчетов.

Стандартный раствор готовят следующим образом.

В пробирку для сжигания берут 2 см³ той же серной кислоты, с которой произвели сжигание кожи, прибавляют около 0,5 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают содержимое пробирки до кипения (до полного разложения $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). По охлаждении кислоту переводят в мерную колбочку на 100 см³ и доливают воды до метки. Из полученного раствора переносят пипеткой в другую мерную колбочку на 100 см³ десять см³, прибавляют 60—65 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ содержащего 0,2358 г химически чистой и хорошо высушенной соли в литре, 10 см³ 5-проц. раствора NaOH , доливают водой до метки и хорошо взбалтывают. В литре такого раствора содержится 0,0025 г азота.

При такой концентрации стандартного раствора и при навеске кожи от 20 до 40 мг высота столбиков растворов в обеих трубках колориметра будет почти одинакова, что является необходимым условием правильности показания колориметра.

Растворы в трубках колориметра безусловно обладают некоторым светопоглощением, и чем больше разница в высоте столбиков жидкости, тем сильнее будет сказываться поглощение раствора.

Вычисление результатов анализа, по показаниям колориметра, основано на том положении, что при одинаковой яркости полей обеих трубок концентрации растворов в трубках колориметра обратно пропорциональны их высотам, т. е. $\frac{C_1 \cdot h_1}{C_2 \cdot h_2} = 1$, или $C_1 h_1 = C_2 h_2$, или $Ch = K$.

Вычисление процента азота удобно производить по следующей формуле:

$$\% \text{N} = \frac{C_1 \cdot h_1 \cdot 100}{h_2 \cdot a}$$

где С — концентрация стандартного раствора (в данном случае 0,0025 г N в литре)

h_1 — высота столба стандартного раствора.

h_2 — высота столба испытуемого раствора.

a — навеска кожи.

¹⁾ Журнал „Пищевая промышленность“, № 7, стр. 257, 1928 г.

II вариант.

Для второго варианта необходимы 1 пробирка и 4-5 больших пробирок (емкостью на 30—35 см³) из хорошего белого стекла одинакового диаметра. Одинаковые объемы жидкости, помещенные в эти пробирки, должны заполнить их до одинаковой высоты. Хорошо, если пробирки имеют пришлифованные пробки. Пробирки градуируют на 25 см³. В одну пробирку берут 25 см³ исследуемого раствора (В), а в другие по 23 см³ „холостого“ раствора. „Холостой“ раствор готовится следующим образом. В пробирку для сжигания кожи, прибавляют около 0,5 г K₂S₂O₈, нагревают содержимое пробирки до полного разложения персульфата калия и по охлаждению переводят в мерную литровую колбу. В колбе затем прибавляют около 800 см³ дистиллированной воды, 100 см³ 5-проц. раствора NaOH и доводят водой до метки. В пробирки с „холостым“ раствором прибавляют из пробирки раствора (NH₄)₂SO₄, содержащего 0,2358 г химически чистой и хорошо высушенной соли в литре. Один см³ такого раствора содержит 0,00005 г азота. В первую пробирку прибавляют из пробирки 0,9 см³, во II—1 см³, в III—1,1 см³ и в IV—1,2 см³ раствора (NH₄)₂SO₄, затем во все пробирки доливают воды до метки (25 см³) и хорошо их взбалтывают.

Далее во все 5 пробирок прибавляют по 8 капель реактива Несслера и опять хорошо взбалтывают. От прибавления реактива Несслера растворы в пробирках окрашиваются в желтый цвет, причем интенсивность окрашивания растворов, куда было прибавлено (NH₄)₂SO₄, конечно, будет различна. Минут через пять сравнивают интенсивность окрашивания исследуемого раствора в первой пробирке с интенсивностью окрашивания растворов других пробирок, куда было прибавлено (NH₄)₂SO₄. Если, например, интенсивность окрашивания исследуемого раствора больше, чем в пробирке, куда было прибавлено 1,1 см³, и меньше, чем куда было прибавлено 1,2 см³ (NH₄)₂SO₄, то прибавляют из пробирки к раствору, куда было прибавлено 1,1 см³, по 0,01 см³ раствора (NH₄)₂SO₄, до тех пор, пока окрашивание раствора в этой пробирке не будет одинаковой интенсивности с исследуемым раствором в первой пробирке.

Для сравнения яркости цветов под пробирки кладут белую бумагу, держат их вертикально в приподнятом положении, чтобы они не касались бумаги, и смотрят в них сверху через столб раствора.

Результаты анализа вычисляются по следующей формуле:

$$\%N = \frac{b \cdot T \cdot 40 \cdot 100}{a}$$

где: в—количество прибавленных см³ раствора (NH₄)₂SO₄ из пробирки,

T—титр раствора сернокислого аммония, выраженный в азоте (в данном случае = 0,00005 г).

а—навеска кожи; умножают на 40, потому что продукт сжигания был разбавлен до 1 литра, а для испытания были взяты только 25 см³ (т. е. $\frac{1}{40}$ часть литра). Реактив Несслера, приготовленный из HgCl₂, KJ и KOH, часто дает муть с испытуемым раствором уже через 5—10 минут, и тогда сравнение цветов как с помощью колориметра, так и простым глазом становится невозможным. При приготовлении же раствора Несслера из металлической ртути, иода, иодистого калия и едкого натра появление опалесценции или мути

незаметно даже через 10 часов. Реактив Несслера из металлической ртути, J, KJ и NaOH готовится по следующей прописи¹.

30 г KJ растворяют в таком количестве воды, чтобы получилось 20 см³ раствора; к полученному насыщенному раствору добавляют 22,5 г иода и, по растворении его, добавляют 30 г металлической ртути; смесь все время взбалтывают, при охлаждении, до тех пор, пока ртуть не растворится, и окраска иода не исчезнет. Затем производят реакцию на свободный иод (с крахмалом), и при его отсутствии к полученному раствору добавляют раствор иода в KJ до тех пор, пока не получится слабая реакция на свободный иод; после этого раствор разбавляют водой до 200 см³, а затем добавляют к нему 975 см³ 10% NaOH.

Для характеристики точности предлагаемого метода в нижеследующих таблицах приводятся полученные нами результаты анализа 3 образцов кожаных обрезков с меньшим и большим содержанием азота по методу Кьельдаля и колориметрическим путем по I и II варианту.

Результаты, полученные по методу Кьельдаля:

№ образца кож. обрезков	Процент азота			
	I опыт	II опыт	III опыт	Средний результат
1	7,18	7,05	7,15	7,13
2	7,48	7,60	7,52	7,53
3	9,64	9,70	9,76	9,70

Результаты анализа тех же образцов колориметрическим путем с применением колориметра Дюбоска:

№ образца	Процент азота				
	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт	Средний результат
1	6,90	7,15	7,04	7,00	7,02
2	7,72	7,56	7,48	7,68	7,61
3	9,51	9,63	9,72	9,54	9,60

Результаты анализа тех же образцов колориметрическим путем по II варианту:

№ образца	Процент азота				
	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт	Средний результат
1	7,28	7,14	7,06	7,18	7,17
2	7,68	7,59	7,73	7,49	7,62
3	9,93	9,71	9,83	9,76	9,81

Как видно из приведенных анализов, колориметрический метод в общем дает менее совпадающие результаты, чем метод Кьельдаля, но тем не менее средние данные из 3 анализов довольно близко сходятся с методом Кьельдаля. Для получения более надежных

¹ С. И. Семенюк и В. А. Скворцов. К вопросу о реакции Несслера в присутствии электролитов. Химико-фармац. вестник № 6-12, 1927 г.

результатов поэтому целесообразно всегда ставить 2-3 опыта параллельно. Три параллельных опыта по колориметрическому методу безусловно все же дают в среднем более надежный результат, чем один опыт по Кьельдалю, а времени для их выполнения требуется в 3-4 раза меньше, чем по последнему методу. По колориметрическому методу можно выполнять 3 определения в 1 час, а по методу Кьельдаля не более 4 определений за целый рабочий день, даже при параллельном сжигании и параллельной отгонке. Колориметрический метод, кроме того, более выгоден в смысле экономии реактивов.

Для мало оборудованных лабораторий можно особенно рекомендовать II вариант. Он не требует сложного оборудования и дает результаты почти такой же точности, как и при применении колориметра. Для получения точных результатов по колориметрическому методу важным моментом является тщательность подготовки средней пробы, так как при малой навеске неоднородность пробы очень сильно отражается на точности совпадения отдельных результатов анализа. Другим важным моментом в смысле получения точных результатов является индивидуальная способность аналитика в смысле умения отличать малейшие различия в оттенках цветов.

Kolorimetrische Stickstoffbestimmung im Leder

Fr. K. Fischer

Es wurde eine Arbeitsvorschrift für die kolorimetrische Stickstoffbestimmung im Leder ausgearbeitet. Bei der Verbrennung des Leders mit Schwefelsäure wurde anstatt Perhydrol ein weniger defizites Oxydationsmittel—Kaliumpersulfat verwendet. Die Vergleichenng der durch die Nesslerreagenz gefärbte Lösung wurde mit Hilfe des Kolorimeters von Dubosq und mit einer Vergleichskala vollführt. Die Analysenresultate wurden mit den Resultaten nach der Kjeldahlmethode verglichen. Die mittleren Resultate aus 3-4 Versuchen stimmen ziemlich genau mit den Resultaten der Kjeldahlmethode überein.