

# УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
им. Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Т. XV

вып. 4

*ХИМИЯ*

---

---

# ABHANDLUNGEN

DER TSCHERNYSCHESKOW-STAATSUNIVERSITÄT SARATOW

BAND XV

Heft 4

*CHEMIE*

---

---

19  40

САРАТОВСКОЕ ОБЛАСТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
САРАТОВ

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Т. XV

Вып. 4

*ХИМИЯ*

---

---

# ABHANDLUNGEN

DER TSCHERNYSCHESKOW-STAATSUNIVERSITÄT SARATOW


BAND XV

Heft 4

*CHEMIE*

---

---

19  40

САРАТОВСКОЕ ОБЛАСТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
САРАТОВ



## О дедушке русской органической химии А. А. Воскресенском

(По поводу 100-летия открытия им хинона)

(Исторический очерк)

*В. В. Челинцев*

В 1939 г. исполнилось 100 лет со времени работ знаменитого нашего химика А. А. Воскресенского по получению нового химического вещества—хинона, которое имело выдающееся значение в химической науке и в химической промышленности. Сэтим открытием имя А. А. Воскресенского связано тесным образом во всем мире. Но для нас, русских химиков, А. А. Воскресенский дорог, кроме того, тем, что он был одним из основателей школ русских химиков и непосредственным учителем Д. И. Менделеева. Уже предшествующее нам поколение химиков назвало А. А. Воскресенского „дедушкой русской органической химии“; это прозвище осталось за ним и до наших дней.

Получение хинона было осуществлено А. А. Воскресенским спустя всего лишь 10 лет после первого синтеза органического вещества, произведенного известным химиком Велером, когда еще синтезы считались единицами, и еще далеко не у всех была вера в их могущество. Это было время, когда Велер писал шведскому химику Берцелиусу, что „органическая химия представляется ему дремучим лесом, хотя и изобилующим чудесными вещами“. И вот одним из таких чудесных даров природы и были золотистые кристаллы вновь открытого вещества—хинона. Свое название этот продукт получил от того материнского вещества, из которого он был получен, именно—от хиновой кислоты, изучением которой занимался А. А. Воскресенский. Сам автор этого открытия назвал его „хиноилом“ и только уже Берцелиус переименовал его в „хинон“. Это был прекрасный по виду, но очень резкий по запаху препарат, перегоняющийся с парами воды, и первое время никто не думал, что ему предстояла такая блестящая будущность, что он окажется интригующим всех химиков своими необыкновенными свойствами и будет таким важным препаратом техники, особенно—красящих веществ.

А. А. Воскресенскому было в момент этого замечательного открытия всего 29 лет. Он как способный студент, окончивший курс химии у известного исследователя Гесса в Главном педагогическом институте в С.-Петербурге, был командирован в это время, вместе с другим студентом—будущим его товарищем

Ответственный редактор *Г. К. Русаков.*

Редактор выпуска *В. В. Челинцев.*

Ответств. секретарь Ред. Совета *А. П. Малянов.*



созданию у нас школ химиков—Н. Н. Зининым, за границу для усовершенствования в органической химии. Он работал под руководством таких крупных химиков, какими были Митчерлих и Либих. Он освоил в совершенстве всю тогдашнюю методику органической химии, и, получивши хинон, совершенно правильно определил для него формулу.

Известно, что другие химики—и даже известные в Европе—не сразу овладели этим веществом и при работах с ним впали в ошибки. Таковым, между прочим, был и Велер, который в 1844 г., заинтересовавшись препаратом А. А. Воскресенского, нашел в нем больше углерода, чем следовало по формуле последнего. Затем, в 1845 г. над этим новым соединением работал известный французский химик Лоран, который подтвердил правильность данных А. А. Воскресенского, после чего Велер признал свою ошибку.

В 60-х годах XIX столетия, ровно через 30 лет после открытия хинона, химик Грэбе показал, что хинон тесно связан с известным теперь фотографическим проявителем—гидрохиноном, из которого он легко получается при процессе окисления. При восстановлении же хинон обратно переходит в гидрохинон, от чего этот последний и получил свое характерное для него название. Но с этим превращением хинон теряет и свой цвет, и запах, и свои удивительные химические свойства. Гидрохинон был известен уже ранее на основании работ французских химиков Кавенту и Пеллетье.

На основании перехода в гидрохинон Грэбе дал хинону впервые строение, не особенно отличающееся от обыкновенных ароматических соединений. Но при этом характерно проявилась трудность определения его структуры: эта формула не выразила всех особенных свойств хинона и позже была заменена другой для него формулой строения.

Дальше, с развитием химии красящих веществ, оказалось, что хинонная структура свойственна и ализарину, и краскам—тропеолинам, фуксину, ауринам и многим другим веществам. И именно от ядра хинона, лежащего в основании всех этих веществ, и зависит их окраска, то-есть оно является их хромофором, дающим им основу для их прекрасных расцветок. С этого момента о хинонах заговорили и на фабриках и на заводах, и научное открытие А. А. Воскресенского приобрело большую практическую значимость. Изучение таких соединений с хинонной структурой стало необходимым и для техники. Вместе с тем имя А. А. Воскресенского стало еще более популярно.

Выбор этих молодых студентов—А. А. Воскресенского, Н. Н. Зинина—оказался очень удачным, и европейцы в один голос решили, что русские очень способны к химии, что они легко делают блестящие химические работы; видимо, дополняли они, особенно русского ума, его творческие способности отвечают тем особым требованиям, какие необходимы для создания химических ценностей и для научных химических исследований.

Но для своей родины А. А. Воскресенский и Н. Н. Зинин оказались и творцами первых основных школ русских химиков, непрерывающихся и до сего времени.



А. А. Воскресенский.  
(1809—1880)

Со времени Ломоносова—первого русского химика-самородка, с половины XVIII века и до 40-х годов XIX века в России не было своих школ химиков. Работавшие в Академии и в Московском университете химики были или отдельными случайными самородками, или были иностранцами, которые приглашались из других стран и нередко по окончании службы опять уезжали за границу.

Выработав для себя задолго до работ многих европейских ученых, и в том числе Лавуазье и Майера, ясные представления об основных законах химии—законе сохранения материи



и законе сохранения энергии,—Ломоносов наметил для своих экспериментальных работ опыты по окислению металлов и по изучению растворов. Но практически он успел сделать лишь первые шаги в этих областях, а кроме того успел лишь написать книгу „Первые основания металлургии“, разработать получение окрашенных стекол для мозаики, из которых он создал имеющуюся и сейчас в Ленинграде знаменитую мозаичную картину Полтавского боя, и составить ряд речей—размышлений о причине теплоты и холода, о теории упругой силы воздуха (кинетической теории газов), о происхождении света, об электрических явлениях в воздухе, о твердом и жидком состоянии тел. Но по условиям русской жизни середины XVIII века все это не могло получить сколько-нибудь значительного развития, и все эти работы нашего выдающегося самородка уже в 1757 г. были прекращены, сданы в архив, а затем были совершенно позабыты.

После Ломоносова по химии работали в России иностранцы Сальхов, Леман, Лаксман, Георги, а из русских—Никита Соколов, Захаров, затем финляндец Товий Ловиц, по прикладной химии Севергин, Баташов, Ползунов. Но все это были отдельные работники; школ у них не было.

И только впервые, начиная с 40-х годов XIX века, по возвращении А. А. Воскресенского и Н. Н. Зинина из-за границы, от них начинаются наши первые школы русских химиков. Первыми учениками А. А. Воскресенского были Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов, Н. Н. Соколов, Н. А. Меншуткин, П. П. Алексеев, А. А. Шуляченко; а от Н. Н. Зинина пошли: А. М. Бутлеров, А. П. Бородин, А. П. Дианин, А. А. Загуменный.

Значение этого акта для всей русской химической науки так велико, что его очень трудно оценить обычными словами. Это была заслуга чрезвычайной важности для нашей родины, для русского народа. А. А. Воскресенский и Н. Н. Зинин—это, можно сказать, деятели, являющиеся национальной гордостью русского народа в области химии.

Кроме работ по получению хинона, как соединения, начавшего новый ряд органических веществ, представляющих много интересного и еще не вскрытого и в данное время, А. А. Воскресенский в том же 1838 г. определил также впервые величину молекулы нафталина, воспользовавшись методом плотности паров, затем в 1842 г. получил в индивидуальном состоянии деятельное начало из какао—теобромин и правильно определил его состав.

Далее А. А. Воскресенский исследовал также серновинную кислоту, как промежуточный продукт перед получением из винного спирта этилена. Эту тему он разрабатывал параллельно работам над этим же соединением Либиха, Велера, Маршанда и Реньо.

Позже он, первый из русских химиков, начал изучать донецкие каменные угли. Он поставил перед собой при этом задачу

точного уяснения их состава, предвидя их большое техническое значение.

В то же время А. А. Воскресенский был и большим педагогом. Тотчас же по возвращении из-за границы в С.-Петербург в 1838 г. он развивает громадную педагогическую работу. Возникшие к тому времени различные высшие учебные заведения, испытывая нужду в хороших преподавателях—профессорах, и именно из русских, так как иностранцы все же не во всех отношениях удовлетворяли русских студентов, да к тому же среди них было не так уже много достаточно квалифицированных работников, все сразу обратились к А. А. Воскресенскому. И вот он выступает в роли профессора-преподавателя, получившего хорошее заграничное образование и в то же время глубоко интересующегося педагогикой, одновременно в 6 учебных заведениях: в университете, в педагогическом институте, в институте путей сообщения, в инженерной академии и в двух военных школах.

Позже он был также ректором Петербургского университета, получил даже предложение быть попечителем учебного округа и совсем перешел на административно-учебные обязанности. В бывш. Новоторжском уезде, куда он ездил на отдых, его старанием была организована первая сельская народная школа.

Должность профессора химии в Петербургском университете он оставил в 1868 г. и передал ее после себя своему ученику Д. И. Менделееву, который к этому времени уже серьезно и глубоко занимался классификацией и изучением валентностей и атомных весов элементов, что повело его в 1869—70 гг. к его знаменитой периодической системе, поднявшей школу А. А. Воскресенского на высоту первейших школ всего мира и создавшей фундаментальнейшую базу для дальнейшего развития всей русской химии.

Чтобы в должной мере оценить подвиг, совершенный А. А. Воскресенским, следует заметить, что на Руси, в противоположность Западно-Европейским странам, в 40-х годах XIX века не было еще никаких видных химических работников, тогда как на Западе они насчитывались уже сотнями.

Из химиков Европы с крупными работами по органической химии выдвинулись: еще в XVIII веке—Шееле, Лавуазье, Фуркруа, Вокелен, Соссюр, Генри; в начале XIX века—Тэнар, Био, Гей-Люссак, Берцелиус, Доберейнер, Браконно, Сертурнер, Дэви, Шеврель, Гмелин, Тейлор, Баугоф, Пеллетье, Фарадэй, Митчерлих, Пайэн, Рунге; от 20-х до 40-х годов XIX века—Велер, Дюма, Дессень, Балар, Малагути, Либих, Левиг, Пириа, Персо, Буфф, Була, Лоран, Пелуз, Реньо, Кайо, Редтенбахер, Вальер, Бунзен, Пелиго, Собrero, Миллон, Кагур, Стас, Леблан, Фрэми, Мельзенс, Вельциен, Шилль, Симпсон, Варрентрапп, Жерар, Виль, Лерх, Мор, Мендиус, и начинали работать—Вюрц, Броди, Копп, Клоец, Гайнц, Горун-Безанец, Кольбе, Гофман, Буктон, Плайфер, Люка, Вертгейм, Штаделер, Пастер, Штреккер, Шан-



сель, Виллиамсон, Дебус, Франклянд, Эрленмейер, Глазиев, Канинциаро, Пебаль, Гунт и др.

В России же с известными работами по органической химии в XVIII веке был только один Товий Ловиц, в начале XIX века не было никого, от 20-х до 40-х годов были лишь А. А. Воскресенский, Н. Н. Зинин и Фрицше и только начинали работать Ходнев, Соколов, Бутлеров, Энгельгардт.

При таком соотношении сил сразу твердо встать на ноги и даже подарить мировой науке такой чудный, такой интересный дар, каким был хинон, к которому затем, через 4 года, Н. Н. Зинин прибавил еще первый синтетический анилин, было в высшей степени импозантным подвигом, заставившим сразу заговорить о русских химиках, о их экспериментальном и научном таланте весь мир.

Заложенные А. А. Воскресенским и Н. Н. Зининым \* основания дали богатые всходы, и дальше уже не прерывались. Мы получили со времен этих наших основоположников богатые и прочные собственные школы химиков. В дальнейшем эти школы получили весьма значительный размах.

Д. И. Менделеев развил знаменитый периодический закон элементов; А. М. Бутлеров разработал теорию строения органических соединений; А. М. Зайцев провел целый ряд крупных синтезов с цинк-органическими соединениями; В. В. Марковников изучил нефтяные соединения, которым он дал название „нафты“; Е. Е. Вагнер дал много новых данных для химии эфирных масел, терпенов и изучил реакцию получения гликолей; М. Г. Кучеров открыл и исследовал знаменитую реакцию с ацетиленом, на почве которой теперь европейские страны и США снабжаются уксусной кислотой и синтетическим спиртом и основали особые новые разделы синтеза пластмасс; И. Л. Кондаков раньше многих европейских химиков подошел к синтезу искусственного каучука; А. П. Дианин открыл реакцию конденсации фенолов с кетонами, на которую ссылается за последнее время ряд иностранных химиков. А сколько еще интереснейших работ провели Бородин, Загуменный, Попов, Соколов, Эльтеков, Бейльштейн, Густавсон, Бекетов, Меншуткин, Алексеев, Вишнеградский, Альбицкий, Реформатский, Канонников, Вреден, Лачинов, Любавин, Вериге, Меликов, Бунге, Коновалов, Бевад, Павлов и др.

Разбирая эти работы, можно видеть, какие богатые научные мысли были у многих русских химиков. Недаром выдающиеся представители европейской науки дали чрезвычайно высокую оценку работ русских химиков. В 1924 г. английский химик Вильям Пальмер Уинни, президент английского химического общества, воздал должное работам русских химиков в своей речи

\* Для саратовцев интересно отметить, что Н. Н. Зинин жил в Саратове, где получил свое начальное и среднее образование; высшее же образование, за неимением тогда университета в Саратове, он получил в Казани.

„О значении работ русских химиков для мировой химии“. Он отметил в этой речи, что как работы русских композиторов, например Чайковского, Бородина, Балакирева, Римского-Корсакова, внесли много нового и оригинального в мировую музыку, как сочинения Л. Толстого, Тургенева, Достоевского дали богатый вклад в мировую литературу, так научные работы русских химиков—Менделеева, Бутлерова, Вагнера и их преемников внесли так много в мировую науку и в мировую химию, что без них было бы задержано ее развитие.

И теперь часто, даже чаще, чем мы сами, многие иностранные химики в своих работах развивают дальше и прикладывают к разным новым случаям идеи и методы русских химиков.

Вплоть до наших дней много ценных работ и новых приемов работ, много новых химических превращений сделаны и изучены нашими старшими химиками: А. Н. Бахом в его работах по ферментам, И. Я. Демьяновым (который скончался лишь недавно)—по превращению органических циклов, А. Е. Фаворским—по оригинальным изомеризациям углеродистых цепей, Н. Д. Зелинским—по изучению превращения и свойств нефтяных соединений, С. В. Лебедевым—по разработке методов получения синтетического каучука и по организации его производства в Союзе и др.

Но в прежнее время многие из этих работ не были как следует развиты, не получили должного практического применения; некоторые даже были грубо оборваны царскими эмиссарами и чиновниками, которым до науки не было никакого дела. И только теперь это богатое наследие, развившееся из первых семян, засеянных руками и трудами А. А. Воскресенского и Н. Н. Зинина, может быть должным образом разобрано, оценено и использовано для нужд народа, из недр которого вышли А. А. Воскресенский и Н. Н. Зинин.

Наши учебники по химии еще недостаточно хорошо используют богатейший научный материал, хранящийся в русских журналах со времен А. А. Воскресенского и Н. Н. Зинина и их приемников, и часто пестрят все еще исключительно фамилиями иностранных химиков и являются переводами на русский язык руководств этих последних. Но новые советские кадры, как кровные наследники всех достижений русских школ химиков, естественно, в праве потребовать, чтобы в настоящие русские советские учебники были включены все ценности, добытые талантом и экспериментальным искусством русских химиков, чтобы на этом они могли поучиться и сами могли бы дальше развивать химию своими оригинальными путями во славу своей родины, храня память о своих первых учителях по химии—А. А. Воскресенском и Н. Н. Зинине.



## Le fondateur de l'école des chimistes russes A. A. Woskressensky

(A propos de 100 ans de sa découverte du quinone).

V. V. Tchelinzeff

### Résumé

L'année 1938 il a eu 100 ans depuis les travaux du célèbre chimiste russe A. A. Woskressensky sur l'obtention du quinone.

Cette découverte lui a créé une réputation dans tout le monde.

L'importance des travaux du A. A. Woskressensky pour la chimie organique en général fait le sujet de cet aperçu. Il accentue le rôle saillant de A. A. Woskressensky dans l'histoire de la chimie russe, comme d'un fondateur de la première école des chimistes russes, d'où sont sortis: Mendeleew, Beketow, Sokolow, Menchoutkine, Alexeew, Choulatschenko et la génération ultérieure des chimistes.

## Новые поволжские нефти

Сызранская нефть, ее характеристика и парофазно-окислительный крекинг ее

(Новые графики для нефтей)

В. В. Челинцев, Т. Л. Дмитриева, В. А. Полонникова

Вновь найденные залежи нефтей в Поволжье, и в первую очередь в Сызрани, открывают новые перспективы для хозяйства и промышленности Поволжья и всего СССР.

Если провести прямую линию от нефтяной площади „Чусовские городки“ на Каме через Ишимбаево до р. Эмбы и затем построить на ней, как на основании, равнобедренный треугольник с вершиной, поднятой на  $8^\circ$  долготы (от  $56^\circ$  до  $48^\circ$ ), то как раз эта вершина и попадет на новые сызранские нефтяные месторождения.



Наша экспедиция, снаряженная в июне 1938 г., взяла образец нефти из скважины № 17, суточный дебит которой равнялся 70 т нефти. Эта нефть подавалась с глубины 1100—1140 м из горизонта „В“, относящегося к Турнейскому ярусу нижнего карбона  $C_1$ .

Нефтеносная площадь расположена приблизительно в 8 км от Волги.

Взятая нефть оказалась довольно подвижной.

Фракционный состав. При разгонке по Энглеру нефть дала следующие фракции:

Начало кипения:  $-76^\circ$ ; от  $76^\circ$  до  $100^\circ$ —2,0%; до  $110^\circ$ —3,0%; до  $120^\circ$ —4,0%; до  $130^\circ$ —5,5%; до  $140^\circ$ —7,0%; до  $150^\circ$ —8,5%; до  $160^\circ$ —10,5%; до  $170^\circ$ —12,6%; до  $180^\circ$ —14,5%; до  $190^\circ$ —16,5%; до  $200^\circ$ —18,5%.

Таким образом, бензинового дистиллата нефть дает 18,5%.



Для керосинового дистиллата нефть дала в интервале 200—300° следующие фракции:

От 200 до 210°—1,0%; до 220°—2,0%; до 230°—3,5%; до 240°—6,0%; до 250°—8,0%; до 260°—9,5%; до 270°—11,0%; до 280°—14,5%; до 290°—17%; до 300°—19,2%.

Таким образом, керосинового дистиллата нефть дает 19,2% Тяжелого масла от 300° до конца кипения получено 46,4%. Остаток—около 16%.

Влажность. Определение влажности по Дину—Старку показало, что нефть совсем не содержит воды.

Механические примеси. Найдено примесей всего 0,002%.

Физические константы:

Уд. вес  $d_{20/4} = 0,832-0,838$ , в среднем—0,835.

Вязкость по Энглеру:  $E_{10} = 10,5$ ;  $E_{20} = 5,1$ ;  $E_{50} = 2,0$ .

Температура вспышки по Абель-Пенскому +10°.

Содержание асфальтенов и смол:

Асфальтены—4,48%.

Акцизные смолы—36,0%.

На основании полученных данных, при сравнении их с соответствующими данными для других нефтей, можно видеть, что Сызранская нефть представляет известные особенности, отличающие ее как от ближайших к ней восточных нефтей—Чусовской, Ишимбаевской, так и от Кавказских и Ухтинских нефтей.

Чтобы показать эти отличия Сызранской нефти мы составили особые диаграммы, где по оси координат откладываем удельные веса и вязкость (в масштабе, представленном с левой стороны диаграммы), и далее—содержание асфальтенов, акцизных смол, а также вспышку (в масштабе, указанном с правой стороны диаграммы). (Диаграмма I.)

Из 8 приведенных нефтей можно видеть, что по разным показателям они распределяются в следующие порядки:

По удельным весам: на первом месте стоит Эмбенская II—0,783, далее идут: Грозненская (слабо-парафинистая)—0,835, Сызранская—0,835, Эмбенская I—0,864, Ишимбаевская—0,867, Сураханская—0,873, Ставропольская—0,887, Чусовская—0,950.

По вязкости (50°) на первом месте стоит Грозненская нефть—1,05, далее следуют: Эмбенская II—1,16, Эмбенская I—1,44, Сураханская НКП—1,58, Ишимбаевская—1,65, Чусовская—1,74, Ставропольская—1,76, Сызранская—2,0.

По содержанию асфальтенов: на первом месте стоит Эмбенская II—0; далее следуют: Эмбенская I—сл., Сураханская—сл., Ишимбаевская—0,56, Грозненская (слабо-парафинистая)—1,2, Сызранская—4,48, Ставропольская—4,65, Чусовская—5,2.

По содержанию акцизных смол: на первом месте стоит Эмбенская II—2,0; далее следуют: Эмбенская I—5,0, Сураханская НКП—8,6, Грозненская (слабо-парафинистая)—16,0, Ишимбаевская—30,0, Ставропольская—34,0, Сызранская—36,0, Чусовская—54,5.

По вспышке: на первом месте стоит Эмбенская II—15°, Ишимбаевская—12°, Грозненская (слабо-парафинистая)—11°, Чусовская—7°, Сызранская—10°, Ставропольская—10°, Сураханская НКП—16, Эмбенская I—27°.



Диаграмма I.

Из этого сравнения Сызранской нефти с другими нефтями СССР видно, что по основным показателям Сызранская нефть стоит особняком; по некоторым показателям она занимает место между Ишимбаевской и Чусовской, по другим стоит выше их.

Групповой состав углеводородов бензина.

По характеру составных частей Сызранский бензин состоит из следующих групп углеводородов:

Ароматич. углеводороды	Метановые угл.	Алициклы	Непред. углеводороды
2,5%	76,6%	20,5%	0,4%

Вместе с выходами бензина, а также и керосина, можно представить это, сравнительно с бензинами из других советских нефтей, в виде особой диаграммы (диаграмма II).

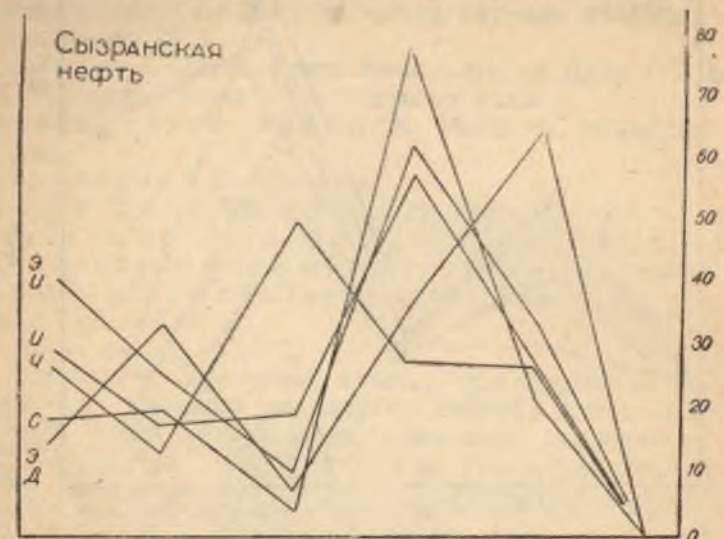
Величины в этой диаграмме мы даем в масштабе, в котором выше привели содержание асфальтенов и акцизных смол в нефтях.

Диаграмму эту мы построили таким образом, что по оси абсцисс разместили выходы бензина и керосина, а затем отдельные группы углеводородов, а по оси ординат даем числовые значения этих величин.



По этим данным отдельные взятые нами нефти распределяются в следующем порядке:

По выходам бензинов: на первом месте стоит Эмбенская II, Искинэ и Сагиз—39,6%, далее следуют: Грозненская—27,5%, Ишимбаевская—27,0%, Чусовская—24,5%, Сызранская—18,5%, Сураханская—16,5%, Эмбенская I, Доссор, Косчагыл—11,0%.



Выход бензина Выход керосина Аромат. в бензине Метан. в бензине Алициклы в бензине Непред. в бензине  
Диаграмма II.

По выходам керосинов: на первом месте стоит Сураханская 32,8%, далее следуют: Эмбенская I, Доссор, Косчагыл 31,0%, Грозненская—27,0%, Эмбенская II, Искинэ, Сагиз—24,0%, Сызранская—19,2%, Ишимбаевская—17,0%, Чусовская—12,0%.

По содержанию ароматических углеводородов в бензинах: на первом месте стоит Чусовская—48,0%, затем следуют: Ишимбаевская—18,0%, Грозненская—16,0%, Эмбенская II, Искинэ и Сагиз—8,0%, Эмбенская I, Доссор и Косчагыл—4,0%; Сураханская—2,6%, Сызранская—2,5%.

По содержанию метановых углеводородов в бензинах: на первом месте стоит Сызранская—76,6%, затем следуют: Эмбенская II, Искинэ и Сагиз—60,0%, Ишимбаевская—56,0%, Грозненская—52,0%, Сураханская—35,5%, Эмбенская I, Доссор и Косчагыл—33,0%, Чусовская—26,0%.

По содержанию алициклов в бензинах: на первом месте стоит Эмбенская I, Доссор и Косчагыл—63,0%, затем следуют: Сураханская—61,9%, Грозненская—33,0%, Эмбенская II, Искинэ и Сагиз—32,0%, Ишимбаевская 26,0%, Чусовская—26,0%, Сызранская—20,5%.

По содержанию непредельных в бензинах: Сызранская—0,5%, все остальные—0.

По приведенным данным можно видеть, что Сызранская нефть по выходам бензина и керосина является средней, по содержанию ароматических и алициклических углеводородов в бензине стоит ниже всех других нефтей; по содержанию метановых, наоборот, стоит выше всех указанных нефтей, чем она и выделяется из всех нефтей.

Групповой состав углеводородов керосина.

По характеру составных частей Сызранский керосин состоит из следующих групп углеводородов:

Ароматич. углевод.	Метановые уга.	Алициклы	Непред. углевод.
21,9%	16,2%	59,3%	2,6%

В отличие от бензина здесь преобладающими являются алициклы; затем идут ароматические углеводороды; метановые же углеводороды падают до очень небольшого содержания.

Содержание серы в нефти, бензине и керосине.

Общее количество серы в нефти оказалось равным 2,16. Сравнительно с другими восточными нефтями это содержание является довольно значительным.

Чусовская нефть	Сызранская нефть	Ишимбаевская нефть	Эмбенская I нефть
5,40%	2,16%	2,68%	0,11%

При разгонке сернистые соединения Сызранской нефти распределяются между бензином и керосином следующим образом:

Сызран. бензин (76—200°)	Сызранск. керосин (200—300°)
Общее содержание S—0,25%	Общее содерж. S—0,98%

Для сравнения приводим также содержание серы в бензине и керосине прямой гонки из Чусовской и Ишимбаевской нефтей:

Чусовская нефть	Ишимбаевская нефть
Бензин до 160° — S — 0,08%	Бензин — S — 0,72%
Керосин 150—275° — S — 1,42%	Керосин — S — 1,10%

Значительное содержание серы в бензине и керосине Сызранской нефти делает необходимым их обессеривание.

Самым целесообразным методом переработки Сызранской нефти с одновременным ее обессериванием является метод парофазно-окислительного крекинга.

Парофазно-окислительный крекинг Сызранской нефти

Получив из Сызранской нефти 18,5% бензина, с содержанием серы—0,25%, и 19,2% керосина, с содержанием серы—0,98%, мы подвергли последний крекированию по парофазно-окислительному методу.



В результате опытов мы получили при однократном крекировании из керосина при 550° и 200° L воздуха на 1 кг керосина, при скорости пропуска продукта на каждые 4 см<sup>2</sup> сечения 100 г в 1 час, следующие количества жидких продуктов и газов на 1 кг сырья:

Общее количество жидких продуктов . . . . .	80,0%
Газы (за вычетом N воздуха) . . . . .	70 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
35,0%	55,1%	9,9%

Сера при крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (550°)	Крекинг-керосин (550°)
Общее содерж. S—0,42%	Общее содерж. S—0,98%

Таким образом, общее количество серы в бензине, сравнительно с исходным керосином прямой гонки, упало на 50%; количество же серы в керосине оставалось тем же, что и в исходном продукте.

Вторая серия опытов крекирования была проведена при 600° с той же скоростью пропуска продукта.

При таком же количестве воздуха—200 L на 1 кг керосина при 600°—при однократном крекировании получены следующие количества жидких продуктов и газов:

Общее количество жидких продуктов . . . . .	72,0%
Газы (за вычетом N воздуха) . . . . .	200 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
43,0%	48,6%	8,4%

Сера при крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (600°)	Крекинг-керосин (600°)
Общее содерж. S—0,36%	Общее содерж. S—0,94%

Таким образом, при 600° при парофазно-окислительном крекинге количество серы в бензине, сравнительно с исходным керосином прямой гонки, упало почти до 37% ее первоначального содержания; в керосине же количество серы изменилось лишь очень немного. Дальнейшим очищением крекинг-бензинов с ZnCl<sub>2</sub> содержание серы в них доводится до 0,1 и 0,06%, т. е., иначе говоря, бензин практически обессеривается.

Газы, получающиеся при парофазно-окислительном крекинге, с содержанием в них непредельных до 60% и выше, являются ценным сырьем для органических синтезов.

## Nouvelles huiles de pétrole dans le district de Volga

L'huile de pétrole de Syzran, sa caractérisation et son cracking oxydatif à phase de vapeur.

V. V. Tchélinceff, T. L. Dmitrieva, V. A. Polonnikova.

### Résumé

L'huile de Syzran ainsi que les huiles de Tschussowala, d'Ischimbay et d'Emba appartiennent aux huiles orientales de l'Union.

D'après les Indicateurs principaux—poids spécifique, viscosité, teneur en asphaltènes et résines—et d'après le point d'inflammation l'huile de Syzran occupe une place particulière; d'après quelques traits elle se met entre les huiles de Tschussowala et Ischimbay, mais d'après les autres particularités elle se distingue d'eux.

D'après les rendements de benzine et de ligroïne, l'huile de pétrole de Syzran est ordinaire, d'après la teneur des hydrocarbures de méthane elle surpasse toutes les autres huiles de SSSR (76,6%).

Etant donné que cette huile de pétrole contient du soufre (2,1%) la meilleure méthode de son traitement sera la méthode de cracking oxydatif à phase de vapeur.

П 7169



## Новые поволжские нефти

Ставропольская нефть, ее характеристика и парофазно-окислительный крекинг ее

В. В. Челинцев, С. Р. Кауфман, М. С. Копелева

Ставропольская площадь представляет собой второе месторождение нефти на Волге, открытое в 1936 г. Эта площадь расположена у основания Жигулевских гор, на правом берегу Волги, как раз против Ставрополя.

Относительно Сызранского месторождения это Ставропольское месторождение расположено совершенно симметрично по другую сторону Самарской Луки, в расстоянии около 0,3 км от берега Волги и около 80 км от Сызрани.

Нами в экспедицию в июне месяце 1938 г. был взят образец нефти из скважины № 1, которая перед этим фонтанировала, давая до 300 т нефти в сутки. Нефть подается здесь с глубины 991 м из пласта „В“ из-под каменноугольных известняков.

**Фракционный состав.** При перегонке по Энглеру нефть дала следующие фракции:

Начало кипения: —76°, от 76° до 100°—2%; от 110°—3,6%; до 12°—4,0%; до 130°—4,5%; до 140°—6%; до 150°—8%; до 160°—9%; 170°—10,5%; до 180°—13%; до 190°—15,5%; до 200°—17,5%.

При дальнейшей перегонке в интервале 200°—300° получены следующие фракции:

От 200 до 210°—2%; до 220°—3%; до 230°—4%; до 240°—5,5%; до 250°—8,5%; до 260°—11,0%; до 270°—13,0%; до 280°—16%; до 290°—19%; до 300°—22%.

Таким образом бензинового дистиллата из нефти получено 17,5%, керосинового дистиллата из нефти получено 22%.

Остаток 60,5%—тяжелые продукты; из них при перегонке получается 46% тяжелого масла.

**Влажность.** Определение влажности по Дину-Старку показало, что нефть совсем не содержит воды.

**Механические примеси.** Количество механических примесей—около 0,003.

**Физические константы.** Уд. вес  $20/4 = 0,887$ .

Вязкость по Энглеру— $E_{10} = 77$ ;  $E_{20} = 4,1$ ;  $E_{50} = 1,7$ .

Температура вспышки по Абель-Пенскому +10°.

Содержание асфальтенов и смол: асфальтены—4,65%; акцизные смолы—34,0%.

На основании полученных данных можно видеть, что, несмотря на расстояние от Сызранского месторождения в 80 км, Ставропольская нефть очень близка по своим главнейшим показателям к Сызранской нефти. Можно сказать, что эти нефти—как будто из одного и того же естественного нефтехранилища.

Чтобы яснее показать близость Ставропольской нефти к Сызранской мы приводим данные об этих нефтях на особой диаграмме, составленной таким образом, что по оси ординат откладываем удельные веса и вязкость (в масштабе, представленном с левой стороны диаграммы), а далее—содержание асфальтенов и акцизных смол, а также вспышку (в масштабе, указанном с правой стороны диаграммы).

Для сравнения с другими нефтями СССР мы приводим в диаграмме также данные, касающиеся Чусовской нефти и Грозненской слабо-парафиновой нефти, как наиболее отличающихся от Поволжских нефтей, обозначая показатели их пунктирами. (Диаграмма 1.)



Другие нефти мы здесь специально не приводим, но из диаграмм статьи о Сызранской нефти можно видеть, насколько эта нефть отличается от других восточных нефтей, а также—Кавказских и Северных по главнейшим общим показателям.

В указанных диаграммах приведены все найденные константы для отдельных нефтей Союза, по которым и можно видеть место Ставропольской нефти среди других нефтей.



Групповой состав углеводородов бензина. Углеводороды, входящие в состав Ставропольского бензина, представлены по группам следующим образом:

Ароматич. углевод.	Метановые углевод.	Алициклы	Непред. углевод.
1,9%	63,4%	34,3%	0,4%

Вместе с выходом бензина, а также и керосина, мы даем содержание всех этих групп углеводородов на особой, составленной нами, диаграмме.

Масштаб для этой диаграммы нами избран тот же, что и в диаграмме, показывающей содержание асфальтенов и акцизных смол. (Диаграмма II.)



По оси ординат в этой диаграмме мы откладываем как выходы бензина и керосина, так и содержание отдельных групп углеводородов в Ставропольской и Сызранской нефтях, а для сравнения приводим те же величины для двух сильно отличающихся от них Грозненской и Чусовской нефтей.

Для других нефтей мы не приводим здесь специальных данных, но из диаграмм, имеющих в статье о Сызранской нефти, а также из приведенных там таблиц, можно видеть, насколько Поволжские нефти отличаются в указанном отношении от других восточных, Кавказских и Северных нефтей.

Что касается характера Ставропольской нефти и получаемого из нее бензина, в сравнении с Сызранской нефтью и бензином, то и тут между этими двумя нефтями нет никакой

существенной разницы. Обе они дают почти совершенно равные количества бензина (17,5% и 18,5%) и керосина (22,0% и 19,2%); в обеих нефтях почти нет ароматических углеводородов (1,9% и 2,5%), но зато много метановых углеводородов (63,4% и 76,6%), среднее количество алициклов (34,3% и 20,5%) и ничтожное количество непредельных углеводородов (0,6% и 0,5%).

Если Чусовскую нефть, на основании большого содержания ароматических углеводородов в бензине, можно назвать сильно ароматизированной нефтью, Сураханскую НКП, Доссорскую и Косчагыльскую нефти на Эмбе следует характеризовать как сильно алициклические нефти, то Ставропольскую нефть, а еще больше Сызранскую нефть, следует классифицировать, как высоко-метановые нефти.

Групповой состав углеводородов керосина. По характеру углеводородов Ставропольский керосин состоит из следующих групп их:

Ароматич. углевод.	Метановые углевод.	Алициклы	Непред. углевод.
23,5%	18,1%	54,4%	3,0%

Таким образом, в керосине из Ставропольской нефти, как и в керосине из Сызранской нефти, в отличие от их бензинов, преобладающее место переходит к алициклам; количество же метановых углеводородов очень сильно падает.

Содержание серы в нефти, в бензине, в керосине. Общее количество серы в нефти оказалось равным 2,10%, т. е. почти таким же, как и в Сызранской нефти, и значительно меньшим, чем в Ишимбаевской нефти.

Ишимбаевская нефть	Сызранская нефть	Ставропольская нефть	Эмбская I нефть
2,68%	2,16%	2,10%	0,11%

При разгонке сернистые соединения Ставропольской нефти распределяются между бензином и керосином следующим образом:

Ставр. бензин (76—200°)	Ставр. керосин (200—300°)
Общее содерж. S—0,17%	Общее содерж. S—0,96%

Для сравнения приводим также содержание серы в бензине и керосине прямой гонки других восточных нефтей:

Чусовская нефть	Ишимбаевская нефть
Бензин — до 160°—S—0,08%	Бензин —S—0,72%
Керосин 150—275°—S—1,42%	Керосин—S—1,10%

Указанное количество серы в бензине и керосине Ставропольской нефти делает необходимым ее обессеривание.



Для цели переработки такой нефти, так же, как и переработки Сызранской нефти, с одновременным ее обессериванием, может быть рекомендован, как лучший, парофазно-окислительный крекинг.

Парофазно-окислительный крекинг Ставропольской нефти. Получив из Ставропольской нефти бензин в количестве 17,5%, с содержанием серы—0,17%, и керосин в количестве 22,0%, с содержанием серы—0,96%, мы подвергли последний крекированию по парофазно-окислительному методу.

В результате этого крекирования мы получили за однократный пробег продуктов из керосина при 500° и 160 L воздуха на 1 кг керосина, при скорости пропускания продукта на каждые 4 см<sup>2</sup> сечения 100 г в 1 час, следующие количества жидких продуктов и газов на 1 кг сырья.

Общее количество жидких продуктов . . . . . 73%  
Газы (без N воздуха) . . . . . 64 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
17,5%	63,7%	18,8%

Сера при крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг бензин (500°)    Крекинг—керосин (500°)  
Общее содержание S—0,52%    Общее содержание S—0,90%

Таким образом, общее количество серы в бензине существенно уменьшилось, сравнительно с содержанием ее в исходном керосине; количество же серы в керосине мало изменилось.

Вторая серия опытов крекирования была проведена при 55°, при том же количестве воздуха—160 L на 1 кг керосина; с той же скоростью пропускания продукта, при однократном крекировании, получены следующие количества жидких продуктов и газов:

Общее количество жидких продуктов . . . . . 74,4%  
Газы (без N воздуха) . . . . . 76 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты распределились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
27,0%	56,4%	15,6%

Сера при этом крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (550°)    Крекинг-керосин (550°)  
Общее содержание S—0,42%    Общее содержание S—0,90%

Таким образом, при 550° при парофазно-окислительном крекинге количество серы в бензине, сравнительно с исходным

керосином прямой гонки, упало более, чем на 50%; в керосине же содержание ее уменьшилось лишь немного.

Очищением с ZnCl<sub>2</sub> содержание серы в продуктах уменьшается до 0,1 и 0,006%.

Газы, получающиеся при парофазно-окислительном крекинге, являются ценным сырьем для органических синтезов.

## Nouvelles huiles de pétrole dans le district de Volga

L'huile de pétrole de Stavropol, sa caractérisation et son cracking oxydatif à phase de vapeur

V. V. Tchélitzeff, S. R. Kaufman et M. S. Kopeleva

### Résumé

L'huile de Stavropol d'après ses indicateurs s'approche beaucoup de l'huile de Syzran. On a l'impression que malgré la distance de 80 km entre eux, ces huiles proviennent du même réservoir naturel.

Les mêmes remarques que nous avons faites sur l'huile de Syzran, portent aussi sur l'huile de Stavropol.

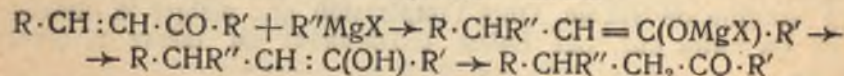


## Непределённые фурфурилиден-кетоны и их превращение в алкоholes

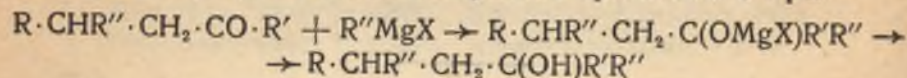
В. В. Челинцев и Э. В. Тилль

Реакции Mg-органических соединений с непределёнными кетонами с сопряженной системой двойных связей ведут, как правило, к образованию высших предельных кетонов, т. е. присоединение идет, согласно теории Тиле, по местам 1,4 сопряженной системы с последующей изомеризацией образующегося энля в кетон.

Реакция протекает по следующей схеме:



Образующийся кетон способен вступать во взаимодействие со второй молекулой Mg-органического соединения, в результате чего образуется соответствующий третичный спирт:



Указанные выше реакции изучены в ряду ароматических, жирно-ароматических и циклических кетонов, альдегидов и эфиров карбоновых кислот, а также хлорангидридов и ангидридов кислот.

Еще в 1904 г. Е. Р. Kohler<sup>1</sup>, изучая действие Mg-органических соединений на  $\alpha$ -непределённые кетоны, установил, что реакция проходит с присоединением в положение 1,4, причем им было указано на образование, в качестве промежуточного продукта, третичного спирта:

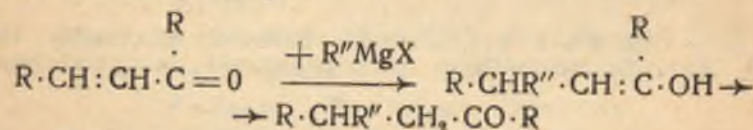
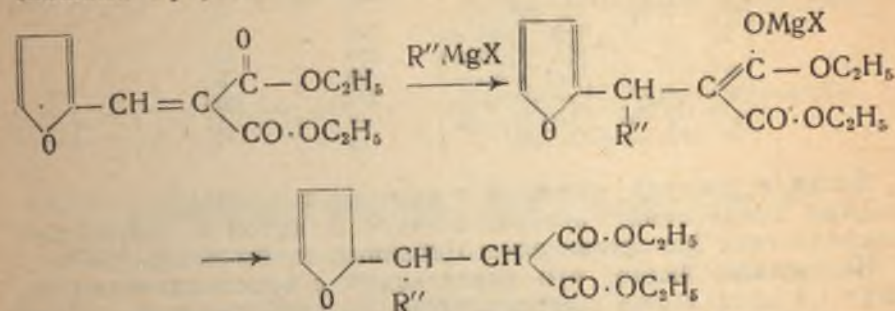


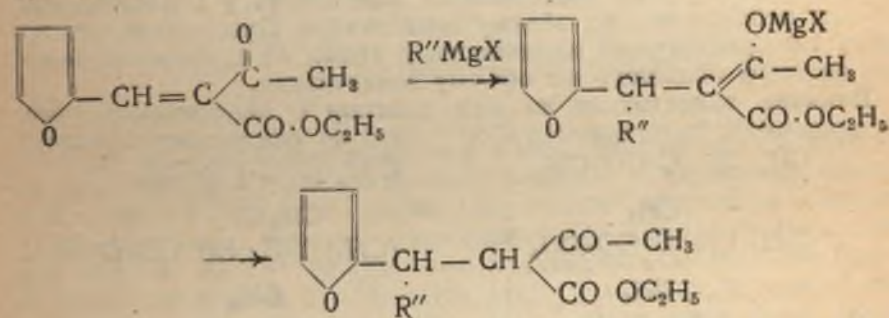
Схема Kohler была проверена рядом авторов; например Gru<sup>2</sup>, изучая действие Mg-органических соединений на этилиден-ацетон, так же как и Kohler, получил соответствующие насыщенные кетоны (однако, в случае окиси мезитила реакция шла по карбонилу, с образованием непределённого третичного алкоholes). Grignard и Dubien<sup>3</sup>, изучая течение реакции с бутилиден-ацетоном, также вполне подтвердили схему Kohler.

Подобным же образом, по Тиле, в положение 1,4 идет присоединение гриньяровского реактива и к  $\alpha$ -непределённым сложным эфирам.

В ряду фурановых соединений подобные реакции проводили Maxim и Georgiescu<sup>4</sup>, которые установили, в частности, следующее течение подобной же реакции, например для случая сложных эфиров:

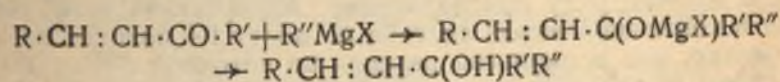


С кето-сложными эфирами они наблюдали подобное же превращение:



Аналогично идет реакция с амидами и нитрилами непределённых кислот.

Однако, наряду с присоединением в положение 1,4 идет также обычное для карбонильных соединений присоединение по карбонилу (в положение 1,2) с образованием непределённых спиртов:



Kohler с сотрудниками установил, что ход реакции зависит от числа и характера углеводородных радикалов, от природы гриньяровского реагента, а также от температуры, концентрации и растворителя.



Эта зависимость у непредельных кетонов характеризуется Kohler'ом нижеследующей таблицей:

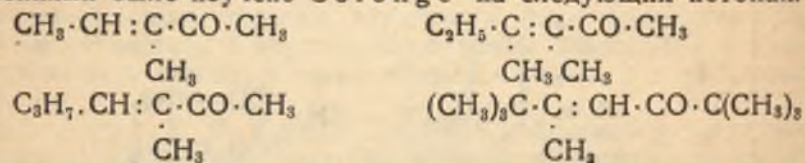
Кетон	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : CH·CO·CH <sub>3</sub> . .	60	12
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : CH·CO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . .	71	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : CH·CO·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : CH·CO·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . .	99	94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH : C(CH <sub>3</sub> )·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	44	41
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . .	18	0

Числа в таблице означают в процентах количества непредельных соединений, превратившихся в кетон в результате присоединения Mg-органического соединения по месту 1,4.

Из таблицы видно, что параллельно с присоединением по месту 1,4 идет также присоединение по карбонильной группе (месту 1,2).

Рунге<sup>5</sup> делает предположение, что на течение реакции оказывают влияние пространственные условия. Присоединению по карбонильной группе способствует наличие у карбонильной группы небольшого по объему заместителя. Присоединению по месту 1,4 препятствует наличие у атома № 4 конъюгированной системы большого по объему заместителя.

Влияние заместителя на ход реакции с Mg-органическими соединениями было изучено Colonge<sup>6</sup> на следующих кетонах:



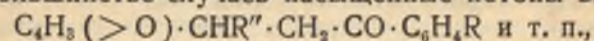
Автор получил результаты, на основании которых пришел к следующим заключениям:

1. Если углеродный атом № 4 в конъюгированной системе дважды замещен радикалами, то присоединение органического соединения проходит по карбонильной группе (1,2).

2. Отсутствие второго заместителя у углеродного атома № 4 способствует присоединению в положение 1,4.

3. В жирном ряду присоединение Mg-органического соединения в конъюгированной системе по месту 1,4 никогда не идет так сильно, как нормальная реакция по кетонной функции (1,2).

Кетоны фуранового ряда типа C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(>O)·CH : CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R (где R = CH<sub>3</sub>, Cl, Br) образуют с Mg-органическими соединениями в большинстве случаев насыщенные кетоны вида



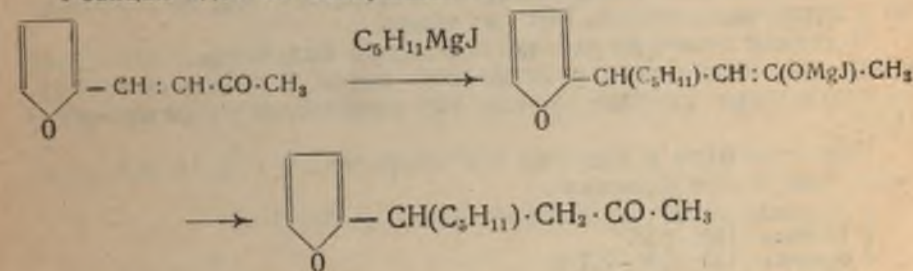
т. е. присоединение идет по месту 1,4.

В этом направлении работали Н. Maxim и J. Angelescu<sup>7</sup>. Их результаты представлены в нижеследующей таблице:

Кетон	Mg-орг. с.	Продукт реакции
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (>O)·CH : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr CH <sub>3</sub> MgI	Присоед. в пол. 1,4 (Пол. предельн. кетон)
"	"	"
"	1 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	"
"	1 - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> MgBr	"
"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr	"
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (>O)·CH : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	Присоед. в пол. 1,4
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (>O)·CH : CH·CO·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	"

#### Взаимодействие фурфуральацетона с Mg-идизоамилом

Реакция идет по следующей схеме:



1-й опыт. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, загружалось 4,6 г стружек Mg и 40 см<sup>3</sup> абсолютного эфира.

В капельную воронку помещалось 35 г (24 см<sup>3</sup>) иодистого изоамила и 30 см<sup>3</sup> эфира. Колба ставилась в ледяную баню. В колбу по каплям прибавлялся иодид в течение 30 минут при постоянном помешивании, после чего реакционная масса около 15 минут нагревалась на теплой водяной бане до слабого кипения реакционной смеси.

Затем в капельную воронку помещалось 20 г фурфуральацетона, растворенного в 16 см<sup>3</sup> эфира. Этот раствор по каплям, также при постоянном помешивании, прибавлялся в колбу. При этом образовывались хлопья желтого цвета, растворявшиеся при помешивании.

После прибавления из воронки всего раствора смесь взбалтывалась еще 10 минут.

По окончании реакции в колбу приливалось около 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды с несколькими см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для разложения образовавшегося алкоholes и нейтрализации основания. При этом происходило разложение алкоholes, и образовавшийся продукт переходил в эфирный раствор.

Эфирный слой отделялся от водного слоя. Из последнего



продукт вторично экстрагировался эфиром. После отгонки эфира был получен маслообразный продукт с приятным запахом трав.

Продукт перегонялся в вакууме при 10 мм. Были получены следующие фракции:

- 1 фракция—до 115°.
- 2 фракция—115—130°.
- 3 фракция—130° и выше.

2-я и 3-я фракции сливались вместе и при вторичной перегонке в вакууме при 10 мм в токе CO<sub>2</sub> отгонялся продукт от 125 до 130°. Выход его 4,6 г (15% теоретического).

Продукт был получен в виде светложелтой прозрачной жидкости. При хранении даже в закрытой посуде жидкость темнела, принимала красноватую окраску.

В перегонной колбе осталось некоторое количество смолообразной высококипящей жидкости коричневатого цвета.

2-й опыт. Этот опыт производился аналогично предыдущему. В реакцию было взято: 7 г стружек Mg, 53 г иодида, 30 г фурфуральацетона, 130 см<sup>3</sup> эфира.

В данном опыте по окончании реакции полученный алкоголь разлагался выливанием реакционной массы в стакан со снегом. Нейтрализация гидрата окиси Mg производилась разведенной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

При перегонке в вакууме в атмосфере CO<sub>2</sub> при 13 мм получены следующие фракции:

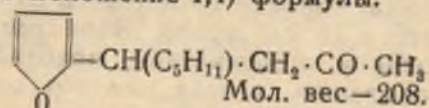
- 1 фракция—до 115°.
- 2 фракция—115—125°.
- 3 фракция—127—133°—9,2 г.
- 4 фракция 133° и выше—11 г.

В остатке получилось некоторое количество смолы. Выход продукта (3-я и 4-я фракции) составляет 44% теоретического.

#### Исследование продукта реакции

Аналитическому исследованию был подвергнут продукт реакции первого опыта с температурой кипения 125—130° при 10 мм.

В качестве основного продукта проведенной в первом опыте реакции можно было ожидать образование предельного кетона (присоединение в положение 1,4) формулы:



#### Определение молекулярного веса криоскопическим методом

	Колич. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Навеска веш.	Δt	M
1-е измерение . . . . .	23,12	0,2302	0,25	211
2-е измерение . . . . .	22,98	0,3940	0,44	206
			Среднее	208

#### Сожигание продукта C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>

	Теоретически вычислено	Получено
C . . . . .	74,95%	75,37%
H . . . . .	9,68%	9,32%

Молекулярная рефракция для предельного кетона с формулой C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> теоретически равна 60,7.

Практическое определение MR дало следующие результаты:

Удельный вес вещества  $d_{4}^{18}$ —0,9682.

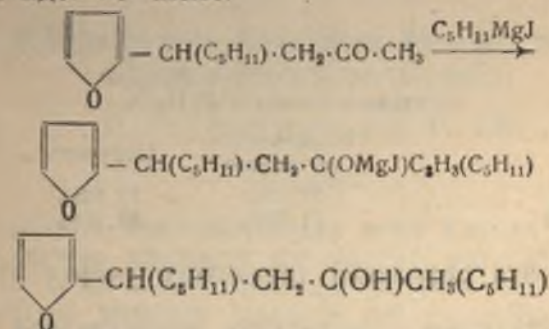
Показатель преломления  $n_D^{13}$ —1,4808.

Молекулярная рефракция—61,1.

Полученный продукт легко растворим в эфире, бензоле, этиловом спирте; нерастворим в воде.

Действие на кетон C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>(>O)O Mg-иодизоамила

Реакция идет по схеме:



Реакция проводилась по описанному выше методу. В колбу помещалось 2,5 г стружек Mg, 20 см<sup>3</sup>—абс. эфира. Из капельной воронки по каплям добавлялся раствор 20 г иодида в 35 см<sup>3</sup> абс. эфира.

Затем к полученному Mg-органическому соединению по каплям добавлялся раствор 17,5 г полученного в предыдущем опыте предельного кетона в 40 см<sup>3</sup> эфира.

По окончании реакции содержимое колбы выливалось в стакан со снегом и затем подкислялось разбавленной серной кислотой.

Эфирный слой отделялся; при нагревании на водяной бане эфир отгонялся. В результате был получен коричневого цвета маслообразный продукт, который при разгонке в вакууме в атмосфере CO<sub>2</sub> при 12 мм дал следующие фракции:

№	Температура	Выходы	* Вид продукта
1	до 128°	2,39 г	
2	128—145°	0,45 г	Желтовато-зеленая вязкая жидкость.
3	147—158°	6,30 г	
4	170—180°	8,85 г	Вязкое масло желтовато-зеленоватого цвета; флюоресцирует.



В остатке получилось небольшое количество смолы. Фракция № 4 устойчива при хранении, имеет запах, схожий с запахом предельного кетона (продуктом первой реакции).

Продукт из 3-й фракции дал молекулярный вес, близкий к молекулярному весу исходного кетона—225.

Продукт из 4-й фракции получился в количестве 38% теоретического.

Определение молекулярного веса его криоскопическим методом дало следующие результаты:

	Количество $C_6H_6$	Навеска вещества	$\Delta t$	$M$
1-е измерение . . . . .	18,4	0,3238	0,33	282
2-е измерение . . . . .	18,0	0,4904	0,505	280
			Среднее	281

Сожигание продукта  $C_{18}H_{32}O_2$

	Теоретически вычислено	Получено
C . . . . .	77,07%	77,20%
H . . . . .	11,52%	11,90%

Молекулярная рефракция третичного спирта теоретически равна 84,7.

Экспериментальное определение молекулярной рефракции дало следующие результаты:

Удельный вес вещества  $d_{13/4} = 0,9243$ .  
Показатель преломления  $n_{13} = 1,4703$ .  
Молекулярная рефракция—84,6.

Полученный третичный спирт хорошо растворяется в эфире, бензоле, этиловом спирте; нерастворим в воде.

#### Выводы

1. При действии на фурфуральацетон формулы  $C_8H_8O_2$  Mg-изоамилиодида реакция идет по Тиле, с присоединением в положение 1,4, и в результате получается соответствующий непредельный спирт, который изомеризуется в предельный кетон формулы  $C_{18}H_{32}O_2$ , обладающий приятным запахом полевых трав.

2. Выход замещенного предельного кетона из исходного непредельного кетона доходит до 44%; кетон этот получен нами впервые.

3. При дальнейшем действии на предельный кетон формулы  $C_{18}H_{32}O_2$ —Mg-изоамилиодида получается третичный спирт формулы  $C_{18}H_{32}O_2$ , оказавшийся довольно устойчивым при перегонке

и хранения. Запах этого спирта слабее, чем предельного кетона, и несколько иного характера.

4. Выход третичного спирта формулы  $C_{18}H_{32}O_2$  доходит до 38%; этот спирт получен нами тоже впервые.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Kohler. Amer. Chem. (Soc.) Journ. 31, 642, 1904.
2. Gr y. Bull. Soc. Chim. 1, 1042, 1907; 2, 377, 1908.
3. Grignard et Dubien. Ann. Chim. 2, 282, 1924.
4. Maxim et Georgiescu. Bull. Soc. Chim. [5], 3, 1114, 1936.
5. Рунге. Магний-органические соединения, ОНТИ, 1937, стр. 178.
6. Colonge. Bull. Soc. Chim. [5], 2, 754, 1935.
7. N. Maxim et J. Angelescu. Bull. Soc. Chim. [4], 51, 1365.

### Les cétones furfurylidéniques insaturées et leur transformation en alcools

V. V. Tchélianzeff et S. V. Till

#### Résumé

1) Les cétones furfurylidéniques sous l'action des composés organo-magnésiens réagissent d'après Till par l'addition, dans la situation 1.4; après la décomposition par l'eau ces composés donnent des alcools tertiaires insaturés qui s'isomérisent en cétones saturées.

2) Sous l'action suivante des composés organo-magnésiens sur les cétones elle se transforme en alcools tertiaires saturés, assez stables dans leur structure et possédant une odeur agréable des herbes champêtres.

3) Nous avons obtenu des rendements de produits indiqués de 38% à 44%. Ce sont les produits nouveaux parmi les composés furaniques. Ils ne sont pas encore décrits dans la littérature et, grâce à leur odeur agréable, ils peuvent être appliqués comme des substances odoriférantes.



## О выщелачивании смешанных кристаллов солей

Н. А. Шлезингер и А. В. Фортунатов

Вопросу о действии растворителей на смешанные кристаллы посвящен ряд работ, по большей части связанных с оригинальной теорией Тамманна касательно строения смешанных кристаллов<sup>1</sup>. Основная мысль названной теории сводится к следующему. Из числа возможных расположений атомов в смешанном кристалле выделяется особое расположение, названное Тамманном „нормальным“. Оно характеризуется наиболее полным смешением компонентов, является термодинамически наиболее устойчивым, а поэтому особенно полно устанавливается при отжиге кристаллов. Если на смешанный кристалл действует агент, в отношении которого одни атомы устойчивы („благородная“ составная часть, например, золото в сплаве золота с серебром при действии азотной кислоты), а другие нет („неблагородная“ составная часть), то благородные атомы способны в известных условиях оказывать защитное действие в отношении „неблагородных“ атомов.

Это защитное действие зависит от концентрации и расположения обоих сортов атомов в кристалле и обнаруживает резкие скачки при определенном содержании благородных атомов в кристалле. Тамманн считает, что эти скачки падают на кристаллы, в которых доля благородных атомов составляет определенное кратное от одной восьмой всех атомов („закон одной восьмой“).

Необходимо, однако, отметить, что теория Тамманна не может считаться общепризнанной: против нее выдвинут ряд возражений теоретического и опытного характера, и вопрос о ее справедливости остается до сих пор открытым<sup>2</sup>.

Теория Тамманна применялась преимущественно в области металлографии<sup>3</sup>, между тем как изучение смешанных кристаллов солей оставалось несколько в тени<sup>4</sup>.

Настоящая работа посвящена изучению именно последних. Она возникла в связи с практической задачей уточнения запасов промышленно-ценных солей в озерах Юго-Востока РСФСР, в частности в озере Эльтон. На дне Эльтона лежат пласты поваренной соли, заключающей подмесь бромистых солей. Возникает вопрос, в какой мере они могли бы восполнять убыль брома в рапе в случае заводского извлечения его из последней. Переход заключенного бромистого натрия в раствор

в случае растворения кристалла поваренной соли очевиден и такой переход неизбежен при колебаниях в составе или температуре рапы.

Можно, однако, предполагать, что на известной глубине эти колебания не имеют больше места и тогда встает вопрос о возможности извлечения бромистого натрия из смешанного кристалла бромистого и хлористого натрия раствором, насыщенным относительно последнего. Этот вопрос и был предметом нашего изучения. Однако, в настоящем первом сообщении мы описываем опыты над солями калия, а не натрия, так как для начала хотели избежать усложнения, вытекающего из диморфизма хлористого и бромистого натрия.

Главное наше внимание мы сосредоточили на факторе, недостаточно изученном предыдущими исследователями, а именно — на продолжительности выщелачивания: нам удалось показать, что этот фактор играет существенную роль и заметно усложняет картину, вытекающую из теории Тамманна.

### Экспериментальная часть

До того, как приступить к самой работе, надо было уточнить условия получения однозначных результатов, в частности выяснить влияние размеров и количества взятых для опытов кристаллов, ибо, как показали предварительные опыты, величина выщелачивания\* сильно колеблется для кристаллов одного и того же состава в зависимости от величины навески и размера взятых кристаллов. Например, для кристаллов состава 13,7% бромистого калия после первых суток воздействия выщелачивание оказалось равным 0,09337, 0,04652, 0,05459 соответственно для навесок 0,6582, 1,1586 и 1,1530 граммов, причем в первой навеске были отобраны кристаллы приблизительно одинакового размера 1—1,5 мм в диаметре, а во 2-й и 3-й кристаллы были взяты подряд крупные и мелкие (как сыпались из бюксы). Для получения более сравнимых чисел мы стали предварительно просеивать кристаллы через два сита с отверстиями в 2 и 3 мм. Опыты с разными навесками просеянных кристаллов (2—3 мм диаметром) дали следующие результаты:

Таблица 1  
Зависимость величины выщелачивания  $a$  от величины навесок

№ опыта	Состав—32,45%		№ опыта	Состав—13,7%	
	Навеска в г	Величина выщелач.		Навеска в г	Величина выщелач.
1	0,5086	0,2702	1	0,3840	0,05700
2	0,5354	0,2533	2	0,6094	0,09264
3	0,6116	0,2147	3	1,0026	0,06741

\* Выщелачивание  $a$  означает в дальнейшем долю всего брома кристаллов, перешедшего в раствор за указанный срок действия растворителя.



Таким образом, все еще имелось расхождение в величине выщелачивания, очевидно благодаря различию в навесках. Мы перешли поэтому к постоянным навескам (0,5 г). Теперь получились повторимые результаты.

Таблица 2

Выщелачивание разных по составу кристаллов при постоянной навеске

№ опыта	Состав—13,7%		№ опыта	Состав—17,5%		№ опыта	Состав—21,34%	
	Навеска в г	Велич. выщелач. а		Навеска в г	Велич. выщелач. а		Навеска в г	Велич. выщелач. а
1	0,5032	0,1301	1	0,5028	0,1193	1	0,5032	0,1523
2	0,5028	0,1205	2	0,5028	0,1205	2	0,5034	0,1523

Следует отметить, что в приведенном выше примере кристаллы состава—13,7% и 17,5% бромистого калия были взяты из одной фракции отсеивания, а для состава—21,34 бромистого калия эта фракция в свою очередь еще была расфракционирована просеиванием через сита пополам. Для опыта № 1 были взяты более крупные кристаллы, а для № 2—более мелкие.

Из табл. 2 видно, что кристаллы этих подфракций настолько мало рознятся друг от друга, что величина *a* получилась совершенно одинаковая. Таким образом, можно считать, что мы достигли достаточной для нашей цели однородности кристаллов в смысле их величины.

Необходимые для исследования кристаллы готовились сплавлением в муфеле хлористого и бромистого калия и затем: а) либо не отжигались вовсе, б) либо подвергались отжигу в течение 24 часов, в) либо подвергались отжигу в течение 48 часов. Детали приготовления смешанных кристаллов были следующие. На технических весах отвешивались обе соли в нужном соотношении и навеска переносилась в платиновую чашку, затем чашка помещалась в накаленный докрасна муфель и оставалась в нем до полного расплавления смеси, после чего подвигалась к выходу муфеля. В этот момент начиналась кристаллизация. После пяти минут, застывшая, но все еще очень горячая масса помещалась в эксикатор. По остывании кристаллы разделялись пинцетом и переносились в бюкс\*. Содержание в них бромистого калия определялось по способу Van der Meulen, разработанному для наших условий научным сотрудником Центральной солевой станции Ф. П. Зоркиным<sup>б</sup>.

Сообщаемые данные о составе кристаллов представляют среднее из трех в большинстве хорошо совпадающих определений.

\* Следует отметить, что бромистый калий в муфеле очень сильно улетучивается. Поэтому приходилось брать бромистый калий в некотором избытке. По этой же причине невозможно было получение кристаллов точно желаемого состава.

Отжиг производился в муфеле непрерывно в течение 48 или 24 час. при температуре около 500 С. Образцы кристаллов, отожженных в течение 24 часов, вынимались из муфеля сразу по истечении этого срока и быстро охлаждались в эксикаторе, а образцы кристаллов, отожженные в течение 48 часов, по окончании отжига оставались в течение 7—8 час. в самом муфеле для медленного остывания.

Мы остановились на таком способе получения кристаллов и отжиге их только в течение 48 часов, т. к. ставили своей целью не получение абсолютно устойчивого кристалла максимальным соблюдением условий его образования по Тамманну (особо медленная кристаллизация и длительный отжиг), а проверку теории Тамманна изучением сопротивляемости кристаллов во времени, путем сравнения поведения неотожженных кристаллов с отожженными.

Употреблявшиеся в наших опытах кристаллы были прозрачны, по виду различной формы\*, что не сказалось, однако, на результате выщелачивания. Это согласуется с теорией; в самом деле, если бы даже наши кристаллы были ограничены не только поверхностями куба, но и поверхностями октаэдра или ромбододекаэдра, ход выщелачивания должен был бы оставаться неизменным, ибо, по Тамманну и Глокеру<sup>2</sup>, воздействие реактива по направлениям, перпендикулярным к плоскостям куба, октаэдра и ромбододекаэдра, одинаково.

При выборе условий постановки опытов мы старались избежать механического разрушения кристаллов движущимися твердыми или жидкими телами.

Наш метод был поэтому следующий: навеска кристаллов помещалась в пробирку с отмеренными 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого калия\*\*, крепко закрывалась каучуковой пробкой и помещалась в термостат при 25°С. Мы пользовались электрическим воздушным термостатом, в котором стоял большой резервуар с водой. Пробирки на деревянном штативе погружались в вертикальном положении в воду резервуара (верх пробирки водой не заливался). Мы достигали таким образом строгой изотермичности, ибо на температуру большой массы воды не могли заметно влиять возможные незначительные колебания температуры воздушного термостата. Два термометра измеряли температуру воды и воздуха в термостате (25°С + 0,1°). После достаточно долгого пребывания в термостате пробирки вынимались и быстро отбирались с помощью выдержанных при той же температуре пипеток две пробы (по 10 куб. см каждая) для определения брома. Остаток раствора (5 куб. см) в пробирке сливался возможно полнее и возможно

\* Определить поверхность в кристаллографическом смысле без гониометра не было возможности.

\*\* Насыщенный раствор хлористого калия для уверенности в его насыщенности находился все время в том же термостате, в котором производились все исследования.



осторожнее, чтобы не слить вместе с раствором кристаллы. К оставшимся в пробирке кристаллам приливались новые 25 см<sup>3</sup> насыщенного (при 25°C) раствора хлористого калия, и опыт продолжался далее.

Табл. 3 содержит данные относительно исследованных образцов кристаллов.

Таблица 3  
Состав исследованных кристаллов

№№ обр.	Вес % KBr	Мол. части KBr	Мол. части KCl
I	6,46	0,04147	0,95855
II	9,81	0,06527	0,9347
IV	13,70	0,09046	0,90954
VI	17,50	0,1173	0,8827
VII	21,34	0,1445	0,8555
IX	32,45	0,2313	0,7687
X	37,52	0,2738	0,7267
XI	46,13	0,3492	0,6508
XII	49,56	0,3810	0,6190
XIII	53,97	0,4277	0,5725
XIV	74,71	0,6492	0,3508

В табл. 4 сопоставлены все полученные результаты. В ней во второй графе дана навеска для каждого опыта и в третьей, соответственно, содержание в ней бромистого калия в граммах. Кроме этого для каждого момента наблюдения (через 1, 2, 4, 5 и т. д. до 26 суток) дана величина выщелачивания бромистого калия в граммах и рядом—относительная величина  $a^*$ , а также суммарное значение величины  $a$  за 1, 2, 3 и т. д. до 26 суток воздействия.

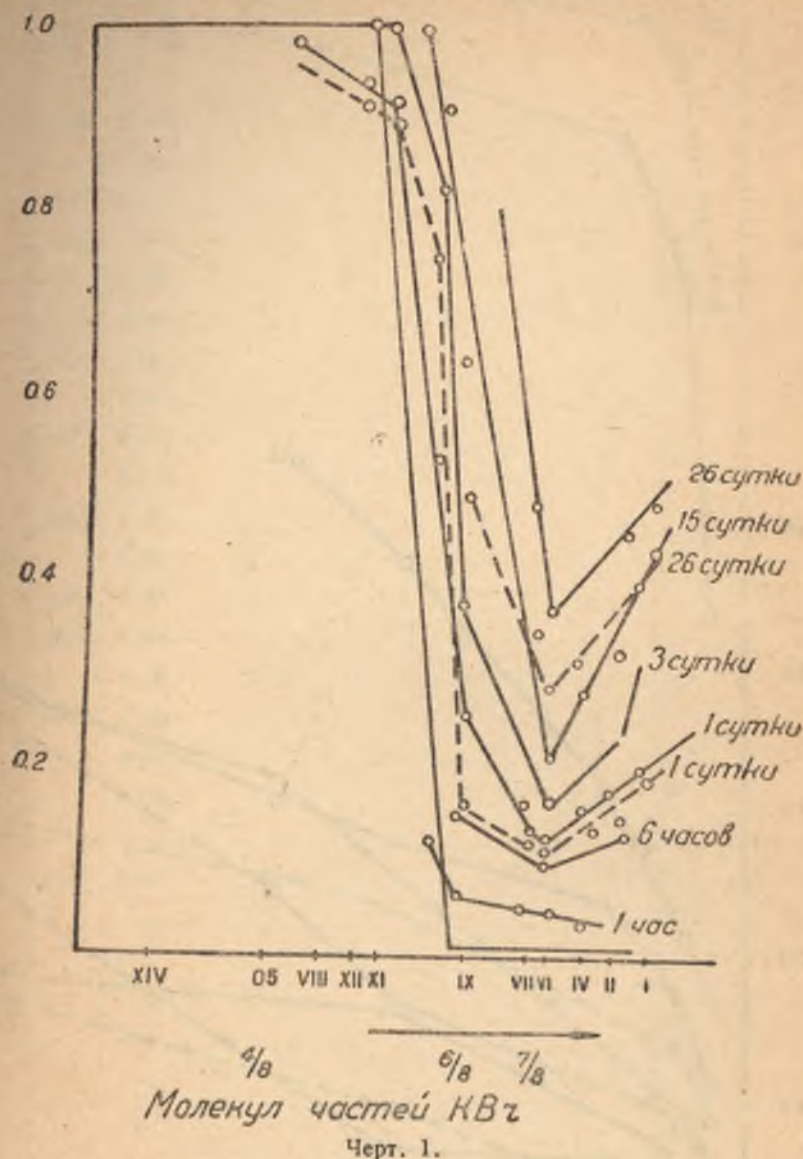
Образцы XIII, XIV исследованы только не отожженные.

Данные табл. 4 для большей наглядности представлены диаграммой (черт. 1). В ней по оси абсцисс отложено молярное содержание хлористого калия в кристаллах, по оси ординат—выщелоченная часть бромистого калия. Цифра у кривой означает продолжительность выщелачивания.

Чтобы не усложнять диаграммы, кривые для неподвергнутых отжигу кристаллов только даны для первых, трех, пятнадцати и двадцати шести суток (сплошные линии), а для отожженных (48 час.) кристаллов—за первые и двадцать шесть суток (пунктирные линии). Черной жирной линией начерчена кривая, требуемая теорией Тамманна. Из диаграммы видно, что для кристаллов состава VI (0,1173 гр почти  $0,125$ , т. е.  $\frac{2}{8}$  мол. частей бромистого калия), мы имеем минимум выщелачивания и что состав IX (0,2313 мол. частей), лежащий вблизи  $\frac{2}{8}$  (0,250) мол. частей бромистого калия (точка) по Тамманну, является последним, где выщелачивание идет еще слабо и после которого начинается резкое увеличение выщелачивания с ростом содержания

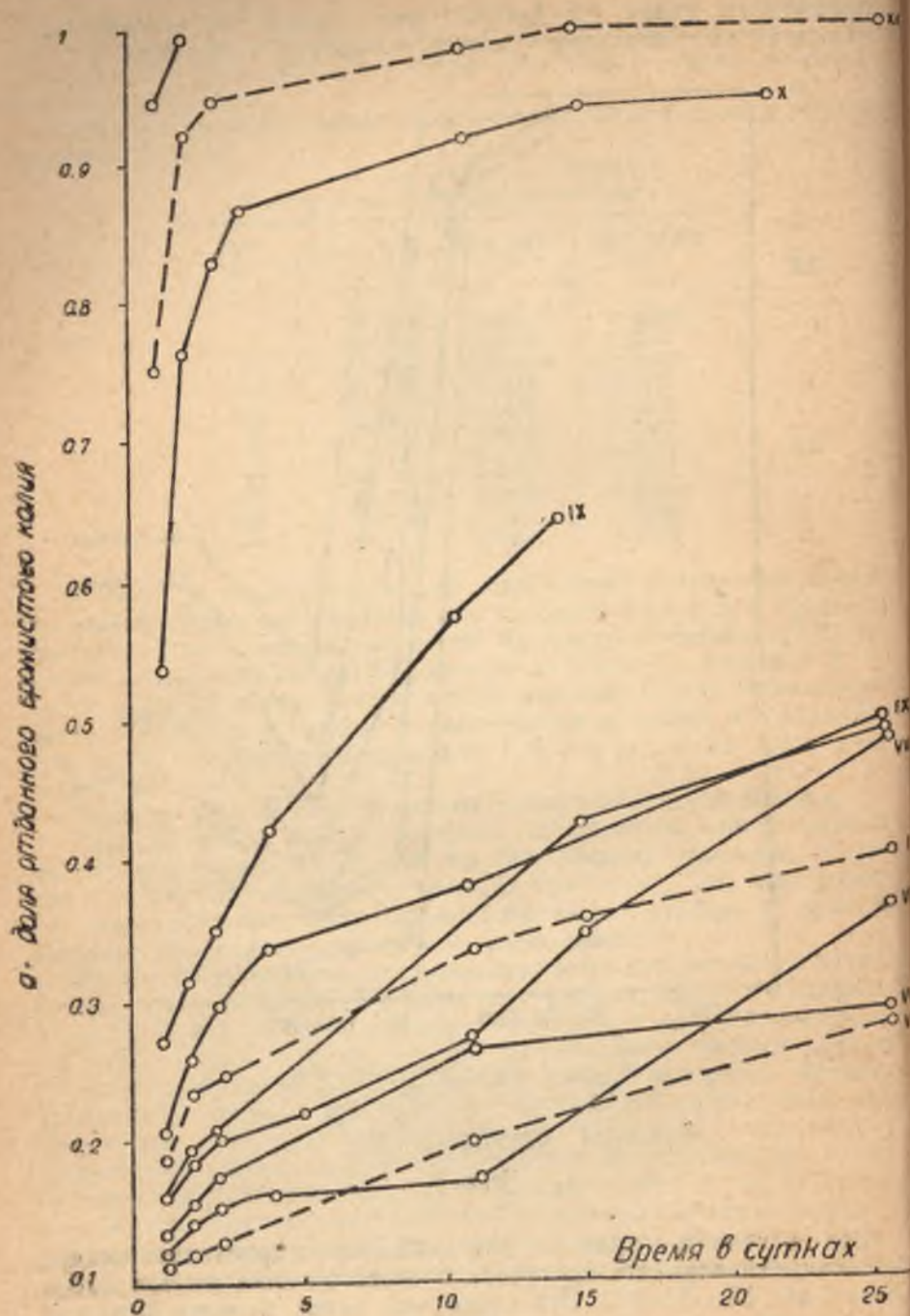
\* О значении величины  $a$  см. стр. 33.

бромистого калия. На кривых, отвечающих более продолжительному выщелачиванию, минимум выражен еще яснее.



Из сравнения с кривыми для отожженных кристаллов видно, что сопротивляемость кристалла с отжигом повышается (особенно для IX образца). Это еще лучше видно на черт. 2, на котором изображены скорость отдачи бромистого калия для каж-







дого образца в отдельности (сплошные линии—неотожженные кристаллы, пунктирные—отожженные).

Кривые для IV состава для отоженных и неотоженных кристаллов совпали, что говорит за случайно хорошо образовавшиеся кристаллы этого состава еще до отжига.

Что касается кривых для X состава, то полученная нами более быстрая отдача для отоженных кристаллов по отношению к неотоженным согласуется с требованием теории Тамманна.

Особенно нас интересует выщелачивание образца IX, так как он лежит как раз около резкого перелома, требуемого теорией Тамманна. Полученный нами результат, что сопротивляемость во времени состава около  $\frac{2}{3}$  бромистого калия (IX) резко увеличивается с отжигом (табл. 4, черт. 1 и 2), мы рассматриваем как результат большего приближения к „нормальному“ распределению благодаря отжигу. Такое толкование вполне согласуется с теорией Тамманна.

По тенденции минимума сглаживаться при сокращении времени воздействия можно предполагать, что для некоторого короткого времени воздействия минимум исчезнет вовсе и кривая станет достаточно подобной требуемой теорией Тамманна. Для проверки этого предположения был поставлен опыт со всей серией отоженных в течение 48 часов кристаллов для выяснения характера воздействия в течение шести часов. Полученные результаты сопоставлены в табл. 5.

Таблица 5

Результат выщелачивания отоженных кристаллов  
в течение 6 часов

№ обр.	Навеска кристаллов	Гр. KBr в навеске кристалла	Отдача после 6 час. воздействия	
			z KBr	a
II	0,5018	0,0492	0,00557	0,1131
IV	0,5016	0,0687	0,00770	0,1121
VI	0,5010	0,0876	0,00908	0,1032
VII	0,5004	0,1067	0,01256	0,1177
IX	0,5014	0,1628	0,02592	0,1592
X	0,5018	0,1883	0,07108	0,3774
XIII	0,5044	0,2722	0,26711	0,9813

Как видно из табл. 5 и из черт. 1, опыт подтвердил наше предположение.

С той же целью было проведено выщелачивание серии неотоженных кристаллов в течение только одного часа (табл. 6).

Полученный результат также согласуется с высказанным выше предположением (черт. 1).



Таблица 6

Выщелачивание серни неотожженных кристаллов в течение одного часа

№ состава	Мол. части KBr	Проц. KBr	Взятая навеска	Величина выщелачив. а
II	0,06527	9,71	0,4992	0,03932
VI	0,1173	17,5	0,5014	0,04709
VII	0,1445	21,34	0,1518	0,04233
VIII	0,1663	24,16	0,5014	0,04173
IX	0,2313	32,45	0,5012	0,06314
X	0,2733	37,32	0,5042	0,1202
XI	0,3492	46,13	0,4996	0,2305
XII	0,3810	49,56	0,5010	0,3126
A	—	50,08	0,5026	0,3467
XIII	0,4275	53,97	0,5022	0,5316

Таким образом, кривая, требуемая теорией Тамманна (жирная линия на черт. 1), оказывается в изученном нами случае выщелачивания смешанных кристаллов хлористого и бромистого калия справедливой только для начального момента воздействия растворителя.

Чтобы установить, падает ли действительно минимум выщелачивания на кристалл, содержащий  $\frac{1}{8}$  мол. части бромистого калия, был получен новый образец кристаллов, состав которого лежал еще ближе к требуемому, а именно они содержали 0,123 мол. частей бромистого калия (вместо 0,125), и снова поставлен опыт выщелачивания в течение 1 часа с тремя кристаллами молекулярного состава 0,1173\*, 0,123 и состава больше  $\frac{1}{8}$ —0,1287\*\* (табл. 7).

Таблица 7

Выщелачивание кристаллов состава, близкого к 0,125 мол. частей KBr

№ оп.	Проц. содер. KBr	Мол. части KBr	Величина выщелачив.
1	17,5	0,1173	0,11
2	18,32	0,123	0,092
3	19,09	0,1287	0,130

Как видно из табл. 7, минимум выщелачивания передвинулся еще ближе к  $\frac{1}{8}$  мол. части. В ранее произведенных опытах минимум падал на состав 17,5%—0,1173 мол. части.

Может возникнуть вопрос, почему мы наблюдаем выщелачивание для кристаллов с малым содержанием бромистого калия вопреки теории Тамманна? Мы полагаем, что причина заключается в недостаточной полной однородности состава изучаю-

\* Из прежнего образца VI (табл. 3).

\*\* Вновь приготовлены для этого опыта.

щихся нами кристаллов. Для подтверждения этой мысли мы повторили плавку и исследовали состав полученных кристаллов, отобранных в разных местах чашки, в которой производилось сплавление, а также различные по величине кристаллы из одной и той же плавки.

Результаты, как видно из табл. 8 и 9, вполне подтверждают наши предположения.

Таблица 8

Результат анализа кристаллов, отобранных непосредственно из чашки, из разных ее мест

Место взятия пробы	№ плавки		
	I	II	III
Самый край чашки . . . . .	5,59	8,23	13,96
Верхний слой с края . . . . .	5,76	—	—
Верхн. слой почти посередине . . . . .	5,64	7,91	14,09
Верхний слой, самая середина . . . . .	—	8,90	14,06
Нижний слой, около края (под пробой 2) . . . . .	5,85	—	14,70
Нижний слой самая середина . . . . .	5,74	8,80	—
Средняя величина . . . . .	5,67	8,46	14,19

Таблица 9

Весовой процент бромистого калия в зависимости от величины кристалла

Характер кристаллов	№ плавки	
	I	II
2 крупные конгломерата . . . . .	34,82	38,22
Тоже . . . . .	34,38	38,45
Мелкие кристаллы . . . . .	34,75	37,93
Тоже . . . . .	—	38,10
Средняя величина . . . . .	34,65	38,17

## Выводы

1) Полученная при изучении выщелачивания смешанных кристаллов хлористого и бромистого калия насыщенным раствором хлористого калия зависимость выщелачиваемости от состава в общем отвечает выводам, делаемых Тамманном из его теории смешанных кристаллов.

2) Так, в согласии с теорией Тамманна наблюдается сильное влияние на выщелачиваемость отжига кристаллов, а также наб-



людается резкое увеличение ее при возрастании молекулярного содержания бромистого калия выше  $\frac{2}{8}$ .

3) Нами установлен никем до сих пор не отмечавшийся минимум выщелачиваемости при  $\frac{1}{8}$  мол. содержания бромистого калия.

4) Тщательное изучение литературных данных показало, что такой же минимум обнаруживается и в опытах Ле-Блана, который не обратил, однако, на него внимания.

5) Дальнейшее изучение этого минимума выявило большое влияние на его глубину времени выщелачивания и показало, что при изучении явлений выщелачивания необходимо учитывать фактор времени, что не делалось в должной мере предыдущими исследователями.

6) Полученные данные позволяют утверждать возможность выщелачивания смешанных кристаллов поваренной соли и бромистого натрия насыщенной поваренной солью. Это важно с точки зрения оценки запасов брома в природных соленых озерах типа Эльтонского озера, где донные отложения соли содержат заметный процент брома.

Лаборатория физической химии СГУ и Центральная солевая станция. Сентябрь 1937 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- G. Tammann. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 107, 1—240. 1919.
- Massing. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 118, 293—308.
- Borelins. *Ann. der Physik* [4]. 74, 216—230.
- M. Le Blanc, R. Richter, E. Schiebold. *Ann. der Physik* [4], 86, 929—1005. 1928.
- R. Glocker. *Ann. der Physik* [5], 14, 40—50. 1930.
- Dehlinger, R. Glocker. *Ann. der Physik* [5], 16, 100. 1933.
- Dehlinger, F. Giesen. *Zeitschr. Metallkunde* 24, 197.
- G. Tammann. *Ann. der Physik* [4], 75, 212.
- G. Tammann. *Zeitschr. f. anorg. allg. Chem.* 143, 76—79.
- G. Tammann. *Ann. der Physik* [5] 1, 309—317.
- Le Blanc, K. Richter, E. Schiebold. *Ann. der Physik* [5] 1, 118—320.
- Leo Nowack. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 119, 1.
- G. Tammann. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 114, 281—288.
- G. Tammann. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 118, 48—54.
- G. Tammann. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 173, 73—80.
- M. Le Blanc, A. Rössler. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem.* 143, 1—59.
- M. Le Blanc, Quenstädt. *Zeitschr. Physik. Chem. Abt.—A*, B. 150, S. 321—348.
- Ф. П. Зоркин. *Журн. прикл. химии*, т. VII, в. V, стр. 852. 1934.
- R. Glocker, I. Graf. *Metallwirtschaft*. 11, 226—227. 1934.

## Sur l'extraction des cristaux mixtes des sels

N. A. Schlesinger et A. V. Fortunatow

### Résumé

1) A l'aide de l'étude du traitement des cristaux mixtes de bromure et chlorure de potassium par la solution saturée de chlorure de potassium on a établi que l'extraction dépend de la composition. Cette dépendance correspond en général aux déductions tirées par Tammann de sa théorie des cristaux.

2) On observe une forte influence de la cuite des cristaux sur l'extraction ainsi qu'une augmentation prononcée de cette extraction au cours de l'accroissement moléculaire de la teneur en bromure de potassium au dessus de  $\frac{2}{8}$ .

3) On a établi aussi un minimum d'extraction de  $\frac{1}{8}$ , pas noté jusqu'à présent, ce qu'on observe à la teneur de  $\frac{1}{8}$  mol. de bromure de potassium.

4) L'étude soignée des données littéraires a montré que le même minimum se présente aussi dans les expériences de Le-Blanc qui cependant n'y a pas prêté son attention.

5) L'étude de ce minimum a révélé ensuite la grande influence du terme d'extraction sur son approfondissement, ce qui montre du au cours de l'étude d'extraction il est nécessaire de prendre en considération le facteur du temps; cette condition n'a pas été suffisamment observée par les expérimentateurs précédents.

6) Les données obtenues permettent d'affirmer la possibilité d'extraction des cristaux mixtes de chlorure et de bromure de sodium par le sel de sodium saturé. Ce fait est important au point de vue d'appréciation des réserves de brome dans les lacs naturels du type d'Elton où les dépôts salés de fond contiennent un pourcent sensible de brome.



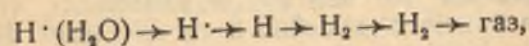
## Перенапряжение водорода на ртути и влияние на него поверхностно-активных веществ

А. Н. Колычев

Перенапряжение водорода есть разность между потенциалом его выделения на поляризованном катоде и равновесным потенциалом водородного электрода в том же растворе.

Вопросу перенапряжения в настоящее время уделяется большое внимание. Широкое исследование и дискуссия этого вопроса не могли не вызвать множества разнообразных теорий.

Представляют интерес те из них, которые объясняют отдельные стадии в разрядке водородного иона, начиная от дегидратации и кончая выделением пузырьков газа на электроде. Если схематически представить разрядку водородных ионов в таком виде:



то, как очевидно, перенапряжение может быть вызвано замедленностью одной из 4 стадий, придающей необратимость всему процессу. В 1910 г. Лебланом<sup>1</sup> была высказана мысль, что причиной перенапряжения является дегидратация водородных ионов (первая стадия). Однако, за недостаточностью опытного подтверждения, эта теория не получила всеобщего признания.

Полани<sup>2</sup> с 1935 г., основываясь на анализе кривых разрядки водородного иона, связывает возможность осуществления перенапряжения на никелевом катоде с дегидратацией  $H^+$ , при которой возрастает его потенциальная энергия до необходимого уровня разрядки. При допущении, что перенапряжение обусловлено двойным электрическим слоем, Полани легко получает формулу зависимости перенапряжения от плотности тока, которая была эмпирически получена Тафелем:

$$\eta = a + v \log D,$$

где  $\eta$  перенапряжение,  $a$  и  $v$  константы,  $D$ —плотность тока.

Допущение, что вторая стадия—сам акт разрядки иона водорода на катоде, является причиной перенапряжения,—было разработано теоретически на основании опытов Бодена<sup>3</sup> и Баарса, с применением классической статистики в 1930 г. Эрдей-Груц и Фольмера<sup>4</sup>. В 1933 г. на основе более глубокого анализа двойного слоя эта теория была дополнена Фрумкин<sup>5</sup>. Им впервые была установлена связь между перенапряжением и электрокинетическим потенциалом  $\xi$ .

Величины  $\xi$ -потенциала, вычисленные по опытам Герасименко и Слендика<sup>6</sup>, были сравнены с значениями  $\zeta$ -потенциала, вычисленными, исходя из теории двойного слоя Штерна. Их согласие хорошо подтверждает теорию Фрумкина.

Теория Эрдей-Груц, Фольмера и Фрумкина является новой, наиболее убедительной и плодотворной в объяснении фактов и явлений, связанных с теорией перенапряжения. Эта теория: 1) дает для коэффициента  $v$  уравнения (1) 0,116, что хорошо согласуется с опытными данными Бодена, Левиной и Заринского<sup>7</sup>, Кабанова<sup>8</sup>; 2) объясняет независимость перенапряжения от концентрации водородных ионов для разбавленных растворов, что очень хорошо подтверждается опытом Левиной и Заринского; 3) устанавливает зависимость между перенапряжением и  $\xi$ -потенциалом и 4) объясняет влияние солей на перенапряжение.

Реакция образования молекулярного водорода (третья стадия)  $2H \rightarrow H_2$ , как причина перенапряжения, была обоснована впервые Тафелем<sup>9</sup>. Последний считает, что разряд протекает моментально, а задержка происходит при рекомбинации атомов. Это ведет к накоплению водородных атомов на катоде выше равновесной концентрации, создавая тем самым перенапряжение.

Основываясь на законах химической кинетики и уравнении Нернста для электродного потенциала, он теоретически вывел ту же формулу (1), которая им была дана ранее как эмпирическая:

$$\eta = a + b \log D.$$

Процессы, требующие атомарного водорода, например, восстановление цистина в цистейн, кислорода в перекись водорода или восстановление непредельных кислот, идут на ртутном катоде практически без перенапряжения. Другими словами, образованные атомы водорода в результате разрядки ионов сразу же потребляются на восстановление. Там, где восстановительные процессы отсутствуют, атомы замедленно рекомбинируются в молекулы, создавая тем самым перенапряжение.

Несмотря на это, а также подтверждение Бонхеффера о параллелизме между перенапряжением и каталитической способностью металлов реакции, эта теория не может считаться общепризнанной. Прежде всего потому, что она: 1) приводит к коэффициенту  $v$ , равному 0,029, что в 4 раза меньше опытного; 2) не в состоянии объяснить влияние нейтральных солей на перенапряжение; 3) уравнение Тафеля постулирует независимость перенапряжения от концентрации водородных ионов в любом интервале, что противоречит данным Иофа и автора.

Наконец, четвертая и последняя стадия разрядки водородных ионов—это выделение пузырьков газа с электрода как причина перенапряжения рассматривалась Нернстом<sup>10</sup>. Последний утверждает, что для выделения водорода необходима



определенная концентрация его на электроде. Таковая может быть достигнута быстро на электродах, хорошо растворяющих водород; для плохо растворяющих должна быть затрачена дополнительная работа. Таким образом, по Н е р с т у, перенапряжение обязано своим существованием повышенной концентрации молекул водорода на электродах. Эта теория подтверждается не для всех случаев.

М ю л л е р (по Есину<sup>11</sup>) считает, что задержка выделения пузырька газа определяется поверхностным натяжением на границе фаз: металл—жидкость, жидкость—газ, металл—газ и что перенапряжение обуславливается избыточной работой на образование пузырька газа определенного радиуса. Частично эту точку зрения разделяет Г л е с с т о н. Зависимость перенапряжения от плотности тока также может быть получена на основании квантовомеханических представлений Герней.

Наряду с теоретическим исследованием вопроса перенапряжения сделано немало работ по изучению влияния различных факторов, например: плотности тока, материала электрода, давления, температуры, времени поляризации, концентрации водородных ионов, поверхностно инактивных и активных веществ.

Последним вопросом занимались О н о д а<sup>12</sup>, Г л е с с т о н<sup>13</sup>, Гейровский<sup>14</sup> и др. О н о д а определял влияние целого ряда веществ на перенапряжение водорода на ртути, как то:  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2 \text{SO}_4$ , маннита, лизина, глицерина, в различных концентрациях серной и соляной кислот, пользуясь методом выделения пузырьков.

Как непосредственно измеренные значения, так и вычисленные кривые зависимости перенапряжения от рН, полученные О н о д а, неубедительны; например, по данным О н о д а, максимальное падение перенапряжения приходится на интервал от 0,1 до 0,5, в то время как Л е в и н а и З а р и н с к и й установили независимость перенапряжения от рН для разбавленных растворов. Измерения последних были произведены прямым методом на покоящемся ртутном электроде в зависимости от плотности тока.

Измерения по методу пузырьков неубедительны потому, что зачастую пузырьки выделяются с запаздыванием в результате пересыщения водородом поверхности электрода<sup>15</sup>. Этот метод может дать слишком высокие результаты.

Г л е с с т о н производил измерения на свинцовом катоде методом пузырьков, а также коммутаторно-экстраполяционным. В качестве раствора была кислота с добавкой этилового, метилового и изометилового спирта и уксусной кислоты.

Результаты, полученные экстраполяцией в больших интервалах плотности тока, также не могут считаться удовлетворительными, ибо при малых плотностях тока накладывается адсорбционный эффект аниона, что автором не учитывается.

Г е й р о в с к и й свои соображения по этому вопросу изложил в докладе VI Менделеевскому съезду и в монографии „Поляри-

графический метод“, в прикладной ее части. Измерения им производились поляриграфическим методом.

Из вышесказанного следует:

1) В настоящее время по вопросу перенапряжения единой общепринятой теории нет.

2) Для коэффициента  $a$ , характеризующего механизм электродного процесса, а поэтому являющегося критерием в оценке пригодности теории, как видно из приведенных ниже табл. 1 и 2, получаются значения, недостаточно совпадающие как между собой, так и с теоретическими.

3) Теории по вопросу влияния поверхности активных веществ на перенапряжение нет, как нет и надежных опытных данных по этому вопросу.

4) Результаты, полученные по методу пузырьков, не могут быть признаны удовлетворительными.

Таблица 1

Значение коэффициента  $a$ , вычисленного на основании различных теорий

Автор	Величина $a$	Выведенная формула
Табфель . . . . .	0,029	$\eta = a + \frac{RT}{2F} \cdot 2,3 \log D$
Гейровский . . . . .	0,058	$\eta = a + \frac{RT}{F} \cdot 2,3 \log D$
Фольмер . . . . .	0,116	$\eta = a + \frac{2RT}{F} \cdot 2,3 \log D$

Таблица 2

Найденное значение коэффициента  $a$  в опытах с различными металлами

Металл	Автор	Значение $a$	Примечание
Hg	Боуден	0,116	Для малых пл. тока
Hg	Левина и Заринский	0,23	
Hg	Левина и Заринский	0,119	Для средних пл. тока
Hg	Герасименко и Слейдик	0,086	
Hg	Кабанов	0,130	
Ag	Баарс	0,120	На капельном электроде
Pt	Баарс	0,120	
Ag	Баарс	0,120	
Au	Баарс	0,123	
Pb	Эрдей-груц и Фольмер	0,21	
Pt	Боуден и Райдилл	0,198	
Pt	Боуден и Райдилл	0,085	
		0,170	

Исходя из этого, задача этой работы заключалась в том, чтобы: 1) определить коэффициент  $a$ , как в чистом электролите, так и в электролите с добавками поверхностно-активных ве-



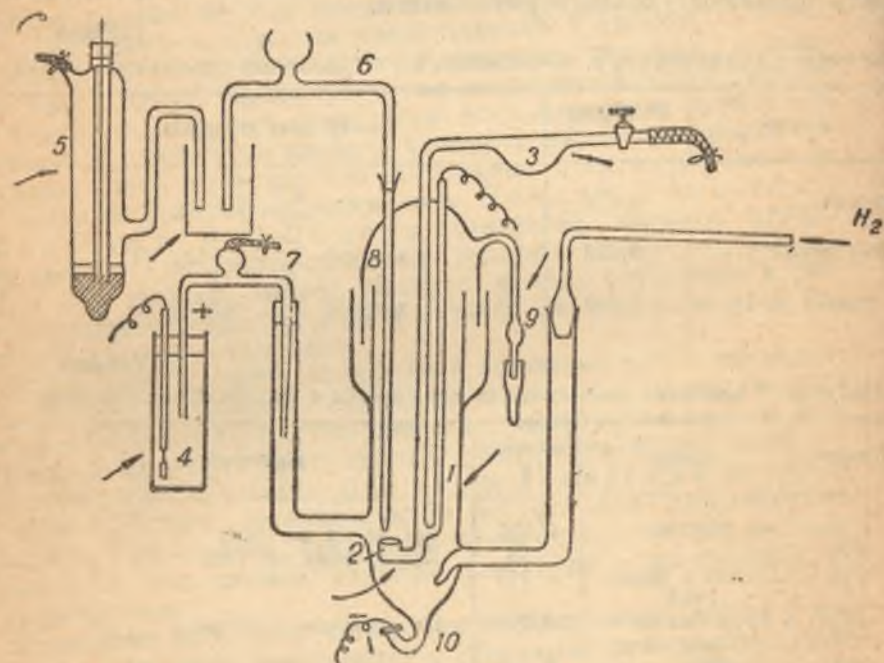
ществ; 2) измерить влияние фенола и изоамилового спирта в различных концентрациях на перенапряжение водорода на ртути; 3) определить, как влияют загрязнения в обычной „химически чистой“ серной кислоте на перенапряжение на ртути.

В качестве электролита употреблялась серная кислота „кольбаум“ и обычная „химически чистая“ серная кислота в нормальных концентрациях.

Из поверхностно активных веществ употреблялись химически чистые: фенол 0,1 и 0,4 моля на литр, изоамиловый спирт в концентрации 0,1, 0,05 и 0,012 моля на литр.

Ртуть приготавливалась по способу, рекомендованному физико-химическим институтом им. Карпова.

Измерения производились в приборе, изображенном на черт. 1. Прибор состоит из следующих частей: 1—электролитическая



Черт. 1.

ячейка, 2—ртутный катод в форме чашечки, 3—резервуар для ртути, 4—анод платиновый, 5—нормальный каломельный электрод, 6—7—электролитические ключи, 8—ртутный затвор, 9—трубка для выхода водорода в атмосферу, 10—дополнительный катод.

Водород, которым насыщался раствор в электролитической ячейке, получался электролизом щелочного раствора с последующей очисткой, рекомендованной институтом им. Карпова в сборнике „Современная лабораторная техника“.

Ячейка перед наполнением раствором промывалась горячей хромовой смесью, водой и затем пропаривалась.

При сборке прибора, во избежание проникновения в него воздуха, все шлифы смазывались специальной замазкой.

Собранный и залитый раствором прибор в течение 10-12 часов насыщался водородом, а затем с помощью дополнительного электрода при плотности тока в  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> очищался электролизом. За 2 часа до измерения катод поляризовался при различных плотностях тока. Для смены ртути в чашечке (2) резервуар (3) поворачивался. Ртуть переливалась и тем самым обновлялась поверхность катода. Затем устанавливалась по гальванометру определенная плотность тока, при которой на мостике компенсации измерялся потенциал катода по отношению к каломельному электроду. Отклонения для некоторых точек наблюдались до  $\pm 4,0$  мВ.

Из полученных таким образом результатов легко вычислить перенапряжение по потенциалу термодинамически обратимого водородного электрода в данном растворе. Последний же может быть вычислен, пользуясь значениями коэффициента активности и молярности в таблицах Льюиса и Райдил по формуле:

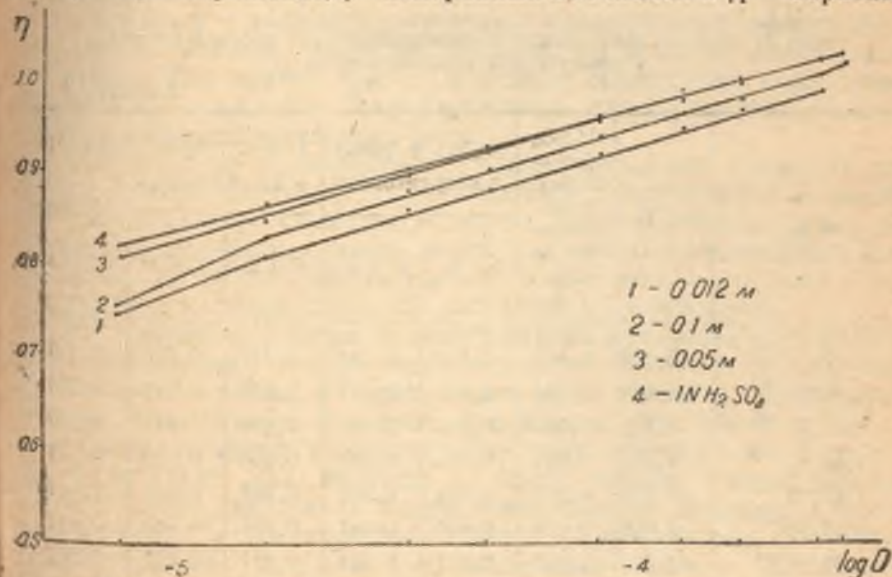
$$E = \frac{RT}{F} \cdot 2.3 \lg \gamma C,$$

где  $C$ —молярная концентрация,  $\gamma$ —коэффициент активности.

Из определения перенапряжения следует:

$$\eta = \varphi - \varphi_{\Gamma}$$

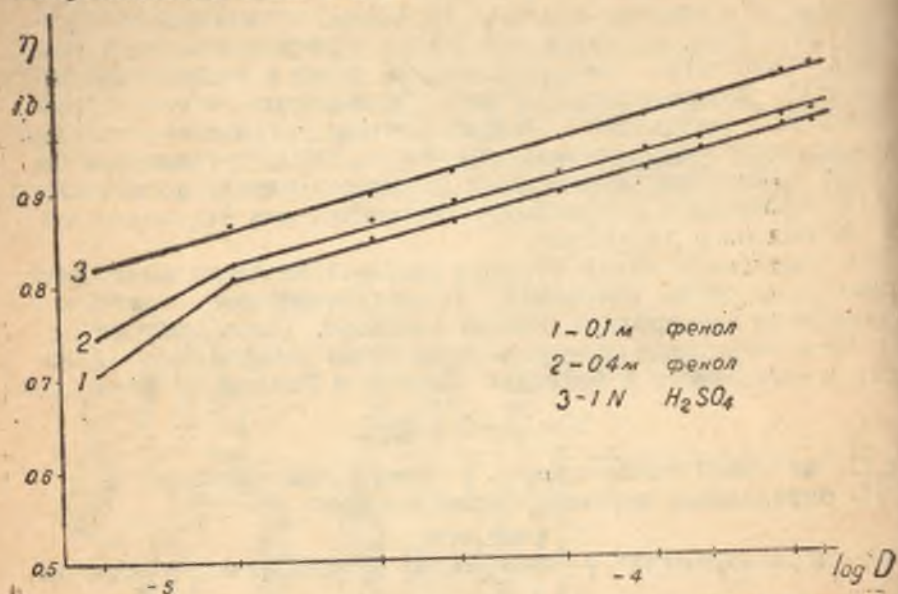
где  $\eta$ —перенапряжение,  $\varphi$ —измеренный потенциал и  $\varphi_{\Gamma}$ —обратим



Черт. 2. Кривые зависимости перенапряжения от плотности тока в присутствии добавок изоамилового спирта.



потенциал обратимого водородного электрода в данном растворе. Вычисленные по этим формулам величины перенапряжения откладывались на оси ординат, а по оси абсцисс наносились значения  $\log D$ . Результаты даны в виде двух отдельных чертежей (черт. 2 и 3). Числовые значения к ним соединены в нижеприведенных табл. 3 и 4.



Черт. 3. Кривые зависимости перенапряжения от плотности тока в присутствии добавок фенола.

Таблица 3

Плотность тока в А/см <sup>2</sup>	log D	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кольбаум) перенапряжен. в вольтах	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + фенол в концентрации		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + амиловый спирт в концентрации		
			0,1 м.	0,4 м	0,1 м	0,05 м	0,012 м
			7,45 · 10 <sup>-6</sup>	-5,128	0,822	0,703	0,747
1,49 · 10 <sup>-5</sup>	-4,828	0,864	0,804	0,817	0,827	0,847	0,807
2,96 · 10 <sup>-5</sup>	-4,529	0,900	0,845	0,867	0,880	0,897	0,857
4,45 · 10 <sup>-5</sup>	-4,352	0,921	0,864	0,887	0,900	0,927	0,877
7,41 · 10 <sup>-5</sup>	-4,130	0,952	0,894	0,917	0,937	0,957	0,917
1,15 · 10 <sup>-4</sup>	-3,939	0,976	0,919	0,937	0,957	0,980	0,947
1,49 · 10 <sup>-4</sup>	-3,828	0,993	0,937	0,947	0,977	0,997	0,967
2,24 · 10 <sup>-4</sup>	-3,649	1,021	0,960	0,967	1,007	1,017	0,987
2,53 · 10 <sup>-4</sup>	-3,597	1,028	0,962	0,977	1,020	1,027	1,017

Таблица 4

Плотность тока в А/см <sup>2</sup>	log D	η химич. чист. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,75 · 10 <sup>-4</sup>	-3,7569	0,832
1,40 · 10 <sup>-4</sup>	-3,8538	0,820
1,05 · 10 <sup>-4</sup>	-3,9788	0,801
8,75 · 10 <sup>-5</sup>	-4,0579	0,787
7,00 · 10 <sup>-5</sup>	-4,1549	0,767
5,25 · 10 <sup>-5</sup>	-4,2797	0,740
3,50 · 10 <sup>-5</sup>	-4,4559	0,710
1,75 · 10 <sup>-5</sup>	-1,7569	0,608

## Результаты исследования

1. Предварительные данные наших измерений в 1 N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кольбаума, представленные в форме кривой, показывают, что коэффициент  $\sigma = 0,13$ . Это является средним значением между измерениями Боудена на ртути для малых и больших плотностей тока и несколько выше таковых Левиной и Заринского.

По абсолютной величине это безусловно ближе к теории Фольмера—Фрумкина.

2. Кривые с добавкой различных концентраций фенола имеют тот же наклон, что и без добавок, но ниже по абсолютной величине. Ход кривой для 0,1 м фенола совершенно аналогичен кривым Левиной и Заринского для HCl и той же кислоты с добавкой лимонного масла.

Как видно из приведенных кривых, наибольшее снижение перенапряжения достигается при меньшей концентрации поверхностно-активного вещества в нашем случае фенола. Будет ли такая закономерность иметь место для любых концентраций фенола, можно будет сказать только после дополнительного исследования в более широком диапазоне концентраций.

Расположение кривых перенапряжения при различных добавках изоамилового спирта указывает на тот факт, что существуют такие концентрации, которые минимально снижают перенапряжение, или почти не снижают. В нашем случае кривая с 0,05 м изоамилового спирта почти совпадает с кривой для чистой кислоты, в то время как переход к более низким концентрациям 0,012 м имеет следствием более значительные понижения перенапряжения. То же самое наблюдается и при переходе к концентрированным растворам (0,1 м) изоамилового спирта. Для более общих заключений по вопросу влияния поверхностно-активных веществ на перенапряжение необходимо уточнение в получен-



ных результатах, а также включение в исследование новых объектов, что автор и предполагает сделать в будущем. Кривая перенапряжения в обычной химически чистой серной кислоте имеет весьма низкое значение, что безусловно находится в связи с большим ее загрязнением. Об этом можно судить даже по тому желтому налету, которым покрывается платиновый анод после 15—20-минутного электролиза.

В большинстве лабораторий такой кислотой производят зарядку аккумуляторов при их зарядке. Это должно повести к значительному расходу тока, идущего на выделение водорода (в результате понижения перенапряжения), и возможно к снижению его поляризационной емкости.

Представлено 1937 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Le Blanc. Abh. d. D. Bunsen ges. 3. 1910.
2. Horiuti und Polanyi. Acta Physicochemica. 1935.
3. Bowden and Rideal. Pr. Roy. Soc. Am. 120. 1928.
4. Erdy-Gruz und Volmer. Z. physikal. Chem. 1930.
5. Frumkin. Z. physical. Chem. 1933.
6. Герасименко und Stendik. Z. physikal. Chem. 1930.
7. Lewina und Sarinsky. Acta physicochemica, 4. 1937.
8. Кабанов. Ж. Ф. Х. 1936.
9. Tafel. Z. physikal. Chem, 34, 1900; 50, 1905.
10. Nernst. Theoretische Chemie. 1921.
11. Есин. Успехи химии, т. II. 1933.
12. Опода. Z. an. Chemie. 1927.
13. Глестон. Электролиз электролитов. 1936.
14. Гейровский. Полярграфический метод. 1937.
15. Glasstone. Trans. Faraday Soc. 1925.

### Supertension of Hydrogen on Mercury and the Influence upon it of Superficially active Substances.

A. N. Kolychev

#### Summary.

- 1) The evaluation of the supertension of hydrogen on mercury shows results that are in conformity with the Erden-Folmar theory.
- 2) Experiments with sulphuric acid and hydrochloric acid show a slight divergence, which may probably be attributed to impurities in the acids.
- 3) The filling up of accumulators with such impure acids gives rise to an excess expenditure of current and to a more rapid discharging of the accumulators.

### К исследованию капельного электрода

А. Н. Колычев

В изучении явления перенапряжения прямой метод Тафеля выгодно отличается от коммутаторного метода Ньюбери и метода пузырьков Каспари, что и обеспечило ему общее признание. Однако при исследовании перенапряжения прямым методом на ртутном катоде имеется большое расхождение в опытных данных, полученных по капельному и стационарному методам. Указанное расхождение относится как к абсолютным величинам перенапряжения, так и наклону поляризационных кривых. Ряд исследователей, особенно школа Гейровского, считают, что правильные и более высокие значения перенапряжения можно получить лишь на каплюющем электроде и что наклон поляризационных кривых, равный 0,087, полученный по этому методу, более правилен, чем 0,116—0,120, полученных из измерений на стационарном катоде. Этот принципиальный и важный вопрос до сих пор не подвергался как опытному, так и теоретическому исследованию. Капельный метод в последнее время получил широкое распространение для различного рода исследований, особенно в полярграфическом методе Гейровского.

Достоинством капельного метода является возможность получения совершенно чистой поверхности электрода; процесс образования и отрыва капль позволяет непрерывно обновлять поверхность и тем самым устранять возможность ее отравления. Электрод из каплюющей ртути мал, так что его поляризация происходит очень быстро и весьма полно. Падение капль в растворе способствует его перемешиванию и тем самым устранению концентрационной поляризации. Наконец работа капльным методом менее сложна, чем стационарным методом. С целью сравнения указанных методов и оценки пригодности капльного метода к изучению перенапряжения мною было измерено перенапряжение указанными методами в растворах

1 п и 5,5 п HBr и 1 п и 6,5 п HCl.

Как нам было известно из литературы и из собственного опыта, решающим фактором в определении правильной величины перенапряжения является чистота электродной поверхности. Она достигалась для ртути применением следующих очистительных манипуляций:

1. Ртуть дважды пропускалась через фильтр с весьма тонким отверстием с целью удаления механических примесей. Для сжигания примесей из органических веществ ртуть обрабаты-



валась крепкой серной кислотой, затем для окисления легкоокисляющихся металлов ртуть обрабатывалась разбавленной  $\text{HNO}_3$  (в склянке Дрекселя) с 2-часовым пропусканием через нее кислорода воздуха. После этого ртуть промывалась дважды перегнанной водой. Затем ртуть пропускалась 3 раза через воронку с тонко-оттянутым капилляром в длинную колонку с раствором 10% азотно-кислой закиси ртути и 5% азотной кислоты. Тонковытянутый капилляр позволяет получить высокую дисперсность ртути, чем и гарантировалась полная ее очистка.

Освобожденная таким образом от окислов неблагородных металлов ртуть трижды пропускалась в этом же приборе через бидистиллят. Затем ртуть отделялась от воды делительной воронкой. Последняя стадия очистки ртути заключалась в перегонке ее в вакууме с большим разрежением.

Так как в атмосфере воздуха ртуть при  $t$  перегонки могла частично окисляться, то нам пришлось предварительно заполнить прибор водородом. Таким образом, в разреженной атмосфере водорода ртуть перегонялась 3-4 раза.

Ртуть собиралась в резервуар с водородной атмосферой. Большой частью употреблялась для работы свежеприготовленная ртуть, в случае же необходимости сохранения запаса на 2-3 недели, ртуть собиралась в стеклянные ампулы, предварительно промытые хромовой смесью и водой. Ампулы после наполнения ртутью запаивались.

Очистка раствора, как и очистка материала катода, сильно сказывается на величине перенапряжения. Поэтому необходимо хорошо очистить электролит, в нашем случае  $\text{HBr}$ .

Продажная  $\text{HBr}$  два раза перегонялась. В соединении холодильника, дефлегматора и колбы, а также приемного сосуда были совершенно исключены пробки и каучук. Все было или с притертыми шлифами или наглухо припаяно. Первые и последние фракции собирались отдельно и для опытов не использовались.

Во избежание разложения  $\text{HBr}$  перегонка производилась в атмосфере очищенного азота при затемнении. Однако первые снятые кривые  $\eta - \lg D$ , где  $\eta$  — перенапряжение,  $D$  — плотность тока, полученные с таким образом очищенной кислотой, указывали на наличие загрязнения, так как кривые при малых плотностях тока весьма резко понижались; поэтому дважды перегнанную кислоту в течение 36 часов подвергали электролитической очистке, при силе тока порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  А.

Катодом служил электрод из платинированной платины, помещенный в середину раствора. Очистка раствора производилась под током газообразного водорода. При последующей, двукратной перегонке уже электролитически очищенного раствора оставшаяся фракция была совершенно светлая, как и дестиллят. Перегонка производилась с большим дефлегматором медленно, так, чтобы следы платины не могли проникнуть в  $\text{HBr}$ . Приготовленная таким образом бромистоводородная кислота

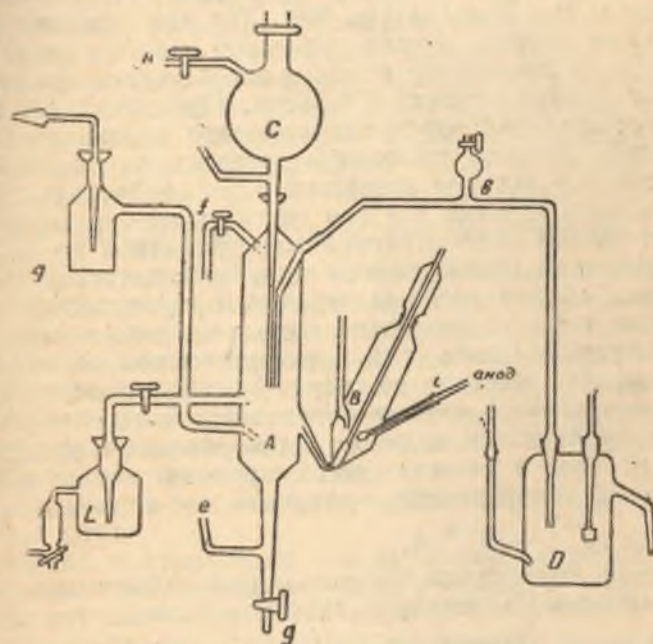
хранилась в колбах из шоттовского стекла с хорошо пришлифованными пробками. Необходимой концентрации раствор  $\text{HBr}$  готовился на бидистилляте.

### Устройство прибора

Как видно из прилагаемого рис. 1, прибор состоит из следующих частей:

1. Ячейка  $A$  — главная часть прибора. В нижней части она заканчивается краном, с помощью которого можно сливать ртуть из прибора.

2. Весьма существенной частью прибора является также сосудик  $C$ , входящий в ячейку посредством шлифа. Сосудик  $C$  оканчивается вытянутым, коническим капилляром. В верхней части резервуар  $C$  имеет впаянный контакт  $i$ , посредством которого подводился ток к ртути в капилляре. Контакт платины со ртутью находится в специально-припаянной трубке для того, чтобы ртуть, находящаяся в соприкосновении с платиной, не могла проникнуть в капилляр.



Черт. 1. Прибор для снятия поляризационных кривых методом капающего электрода.

Через верхнюю часть ячейки к капилляру почти вплотную подходит оттянутый конец соединительного ключа  $b$ . Ключ таким образом соединяет капающий электрод с обратимым водородным электродом в том же растворе (черт. 1,  $D$ ).



К нижней части ячейки А припаян сосудик с анодом В. Анодное пространство было соединено с катодным через сравнительно толстый капилляр и шлифованный штуцер.

Для большей гарантии от проникновения продуктов окисления на аноде в катодное пространство нами устраивался дополнительный электролитический ключ, при помощи которого анод отдалялся от катода (на рисунке не показано). В верхней части сосудик с анодом заканчивался ртутным затвором. Сосуд  $q$  служил для предварительного насыщения пропускаемого в ячейку водорода бромистым водородом из раствора исследуемой концентрации. Этим устранялась возможность уменьшения концентрации раствора, вызываемого прохождением водорода. Электродом сравнения была, как указывалось, платинированная платина в том же растворе.

Следовательно, измеренные нами катодные потенциалы представляли собой непосредственные величины перенапряжения.

Водород получался электролизом раствора NaOH и Ba(OH)<sub>2</sub>, взятых в определенном соотношении. От кислорода водород освобождался пропусканием его через печку с платинированным асбестом при температуре 300°. Так как платинированный асбест в свою очередь может загрязнить водород следами сероводорода, то от последнего водород освобождали пропусканием через раствор окиси свинца в щелочи. Пропускаемый в ячейку водород насыщал раствор и одновременно перемешивал его.

Все шлифы кранов заливались ртутью и бидестиллятом. Смазка кранов и шлифов совершенно не допускалась. Перед тем как собрать прибор, все его части тщательно промывались горячей хромовой смесью, струей водопроводной воды, горячей дистиллированной водой и затем прибор тщательно пропаривался. После сборки прибора через него пропускался в течение 4 часов водород, которым одновременно насыщался раствор в сосуде L. После этой предварительной обработки давлением водорода, раствор из сосуда L перекачивался в электролитическую ячейку А, куда дополнительно в течение 20—22 часов также пропускался водород. Одновременно с пропусканием водорода раствор в течение всего времени подвергался очистке катодной поляризацией, пропуская ток к добавочному катоду, силой  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  А.

Измерение потенциала производилось обычным компенсационным методом Паггендорфа. Поляризационный ток измерялся гальванометром с ценой одного деления  $10^{-7}$  А. Нулевым инструментом служил гальванометр с чувствительностью  $0,08 \cdot 10^{-6}$  А. Электродвижущая сила аккумулятора регулярно контролировалась элементом Вестона.

Затруднения в работе капельным методом определяются, главным образом, изготовлением капилляра, отвечающего следующим требованиям:

1) Скорость вытекания из него ртути при большом давлении должна быть постоянной.

2) Капилляр должен быть с большим трением, чтобы поляризация в значительном интервале не оказывала влияния на скорость. Этим условиям изготовленный капилляр будет отвечать тогда, когда он:

а) относительно длинный,

б) сужение его равномерно-коническое с плоско горизонтальным срезом,

с) внутренний диаметр не очень узок и не слишком широк (от 0,01 до 0,04 мм).

Как показал опыт, тонкий капилляр лучше сохраняет постоянство скорости вытекания ртути, но он неудобен тем, что при больших поляризациях сильно нарушается равномерность отрыва капель. Периодичный отрыв сравнительно больших капель моментально сменялся весьма быстрым падением большого числа значительно меньших капель. Этим вносится ошибка в подсчет средней величины капли. Капилляр с большим диаметром реагирует изменением скорости вытекания ртути на поляризацию. До того, как оттянуть капилляр, его припаявали к резервуару С, затем с помощью водоструйного насоса промывали горячей царской водкой, горячим бидестиллятом, пропаривали и высушивали. После этого над небольшим пламенем горелки оттягивали. Постоянство скорости вытекающей ртути определялось весом определенного числа вытекающих капель в единицу времени. Такой подсчет производился как при отсутствии поляризации, так и при поляризации (от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  А). Ртуть в капилляре не следует оставлять под током без каплеобразования, в противном случае образуются внутри капилляра пузырьки водорода, ртутные соли или возможные окисные пленки, которые закупоривают его. Очистка и приведение капилляра в нормальное состояние представляют трудности и требуют много работы. Если капилляр в силу указанных причин прекращал работу, то применялись следующие способы, чтобы привести его в действие:

1) Увеличивали при помощи подвижного резервуара давление столба ртути.

2) Катодно поляризовали при небольшой плотности тока.

3) На некоторое время опускали в стакан с горячим бидестиллятом.

4) Выливали ртуть и капилляр промывался горячим раствором азотной кислоты.

#### Сравнение методов

Ниже мы приводим данные измерений в растворах HBr и HCl (диаграммы 1 и 2).

На диаграмме 1 для сравнения приведены результаты измерений перенапряжения в HBr для концентраций 1 н и 5,5 н,



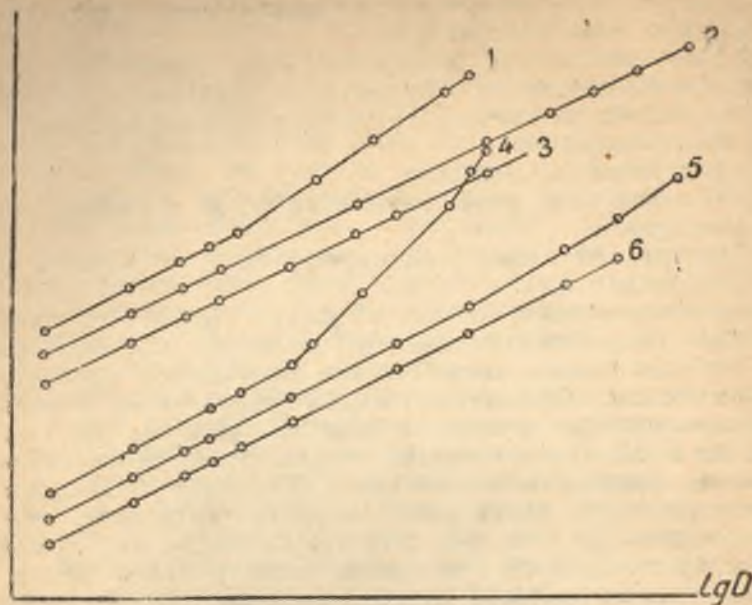


Диаграмма 1. Кривые сравнения перенапряжения в НВг на капающем и стационарном ртутном катоде.

произведенных методом капающего (диаграмма 1, кривые 1, 2, 4 и 5) и стационарного катода (диаграмма 1, кривые 3, 6). На диаграмме 2 представлены результаты для HCl в концентрациях 1 п и 6,5 п, измеренные также капающим (диаграмма 2, кривые 1, 2, 4, 5) и стационарным методом (3, 6). На оси абсцисс отложены значения логарифма плотности тока  $\lg D$ , а на оси ординат соответствующие значения перенапряжения  $\eta$ . На диаграмме 1 данные для кривых первой и четвертой получены умножением силы тока на некоторый коэффициент. Нанесение их на диаграмму имеет цель показать вид кривой в том случае, если отнести перенапряжение к капле, сохраняющей постоянную величину во всем интервале поляризации. Это обычный расчет плотности тока на капельном электроде, получаемый делением силы тока на площадь капли, вытекающей в отсутствие поляризации.

При сравнении первой кривой с третьей, а четвертой с шестой для обеих диаграмм в первую очередь обращает на себя внимание следующее: при небольших плотностях тока наклон кривых, относящихся к капельному электроду, близок к наклону кривых, полученному для стационарного электрода. При больших плотностях тока наклон кривой на капельном электроде сильно возрастает. Таким образом, ход кривых близок лишь в очень небольшом интервале плотности тока. Для нахож-



Диаграмма 2. Кривые сравнения перенапряжения на капающем и стационарном ртутном катоде в HCl.

дения действительного значения перенапряжения на капельном электроде необходимо точно знать площадь капли в момент, предшествующий ее отрыву. Эту площадь можно легко вычислить, если знать вес определенного числа капель. Ниже мы приводим подробный расчет площади капель при разных условиях. Сейчас остановим наше внимание на результатах, полученных при вычислении площади капли, без наложенной на нее поляризации. Эти вычисленные значения отвечают нижней части кривых (2, 5) на обеих диаграммах.

Сравнение указанных значений перенапряжения с соответствующими величинами, полученными на стационарном электроде, показывает, что на капающем катоде перенапряжение во всех случаях выше на 35—37 mV. Это повышение становится понятным, если учесть, что при капельном методе измеряется средняя сила тока на поверхность постоянно увеличивающейся в размере капли. Вновь образующаяся капля меняет свои размеры от площади, близкой к нулю при зарождении, до максимума при отрыве. Естественно и сила тока будет соответствующим образом меняться. Следовательно, при измерении капельным методом мы имеем среднюю плотность тока, значительно большую той, которую можно получить из расчета площади капли в момент ее отрыва.

Увеличению перенапряжения, вызванному этим обстоятельством, можно дать математическую интерпретацию.

При выводе формулы увеличения  $\eta$  на капельном электроде



принимается следующее: скорость вытекания капли постоянна,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{dt} = \text{const},$$

а следовательно, объем капли в каждый момент времени пропорционален времени  $t$ . Отсюда обозначим время от нуля до образования максимальной величины капли через  $\tau_2$ , а для малой капли остающуюся после отрыва основной —  $\tau_1$ , тогда  $t = \tau_2 - \tau_1$ .

Далее принимая во внимание, что площадь капли  $S$  пропорциональна  $V^{2/3}$ , а потому и  $\tau^{2/3}$ .

Мы получим следующие пропорции

$$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^{2/3}.$$

Откуда

$$S_1 = S_2 \tau_1^{2/3} \tau_2^{-2/3}; \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{3/2},$$

принимая за  $S$  площадь капли, отвечающей моменту  $t$ ,

$$\text{получим } \frac{S}{S_2} = \frac{t^{2/3}}{\tau_2^{2/3}}, \text{ или } S = S_2 t^{2/3} \tau_2^{-2/3}$$

Принимая фольмеровский механизм образования перенапряжения, т. е.

$$\eta = 2 \frac{RT}{F} \ln D = \text{const},$$

$$\text{где } D = \frac{J}{S} = \frac{J}{S_2} \frac{\tau_2^{2/3}}{t^{1/3}}$$

$J$  — сила тока

$S$  — площадь отрывающейся капли, получаем

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln \frac{J}{S_2} + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln \frac{\tau_2}{t} + \text{const}.$$

Умножая обе части равенства на  $dt$  и беря среднюю величину, получаем:

$$\frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left[ \int_{\tau_1}^{\tau_2} \eta dt = \frac{2RT}{F} \ln Dk \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \ln \frac{\tau_2}{t} dt + \text{const} \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt \right]$$

или

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln Dk + \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln \frac{\tau_2}{t} dt + \text{const}.$$

Интегрирование 2-го члена дает

$$\frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} (\ln \tau_2 - \ln t) dt = \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left[ \int_{\tau_1}^{\tau_2} \ln \tau_2 dt - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \ln t dt \right] =$$

$$= \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left\{ \ln \tau_2 t \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} - \left[ t \ln t - t \right] \Big|_{\tau_1}^{\tau_2} \right\} = \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left\{ \tau_2 \ln \tau_2 - \tau_1 \ln \tau_2 - \tau_2 \ln \tau_2 + \tau_1 \ln \tau_2 + \tau_2 - \tau_1 \right\} \text{ или}$$

$$\frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \left\{ \tau_2 - \tau_1 - \tau_1 \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \right\},$$

пренебрегая  $\tau_1$ , по сравнению с  $\tau_2$  мы имеем

$$\frac{4}{3} \frac{RT}{F} \left\{ 1 - \frac{\tau_1}{\tau_2} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \right\}, \text{ делая замену времени } t.$$

Через пропорциональную ей площадь получаем:

$$\frac{4}{3} \frac{RT}{F} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{3/2} \ln \frac{S_2}{S_1} \right\}.$$

Таким образом окончательная формула для перенапряжения на капельном ртутном катоде может быть выражена:

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln D + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} - \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \frac{3}{2} \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{3/2} \ln \frac{S_2}{S_1} + \text{const}.$$

или, делая соответствующую подстановку, получаем:

$$\eta = 0,116 \log D - 0,116 \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{3/2} \log \frac{S_2}{S_1} + 0,034V + \text{const}.$$

Рассмотрение этой формулы приводит к следующему выводу. Если площадь оставшейся капли  $S_1$  будет равна нулю, то второй член уравнения превратится в нуль и увеличение перенапряжения на капаящем электроде по сравнению со стационарным будет равно  $34 \text{ мВ}$ .

При выводе уравнения мы приняли во внимание действующую площадь электрода  $S_1$ , оставшуюся после отрыва капли. При рассмотрении приложенных кинофотосъемок (рис. 2) можно видеть, что после отрыва капли на капилляре остается маленькая шарообразная капля, площадь которой больше, чем площадь просвета капилляра.

Дальнейшим этапом уточнения этой формулы для производства по ней расчета перенапряжения является учет того, что действующей поверхностью электрода является не вся поверхность шара, т. к. часть ее соприкасается с капилляром. Если ввести поправку на площадь  $\sigma_2$  прикрепления к капилляру большой капли и малой  $\sigma_1$ , тогда формула примет вид:

$$\eta = 0,116 \lg \frac{J}{S_2 - \sigma_2} - 0,116 \left( \frac{S_1 - \sigma_1}{S_2 - \sigma_2} \right)^{3/2} \lg \frac{S_2 - \sigma_2}{S_1 - \sigma_1} + 0,034 + \text{const}.$$

Эта формула была использована для расчетов, как в случае, когда электрод поляризовался, так и в отсутствии поляризации. Так как внешний диаметр был точно измерен, то из кинофотосъемок вычислялись все интересующие нас величины, необходимые для подстановки в формулу. Поправка на первый член



уравнения оказалась равной 0,0029 V, на второй—0,00074 V. Общий избыток перенапряжения на капельном электроде по сравнению со стационарным будет равен

$$\Delta\eta = 0,0029 + 0,034 - 0,00074 = 0,036 \text{ V,}$$

причем этот избыток меняется в зависимости от условия вытекания капель: от величины поляризации, диаметра капилляра и размера капель.

Однако даже при введении указанных поправок опытные данные оказываются несколько больше вычисленных по уравнению. Причиной этого несовпадения может служить то обстоятельство, что выведенная выше формула исходила из предположения, что реакция подчиняется уравнению Фольмера или что наклон кривой  $\eta/\lg D = 0,116$ , в действительности же для растворов кислот от 2 до 5 п наклон кривой превышает 0,116.

Можно показать, что при большем наклоне кривой поправка для третьего члена во второй части уравнения будет больше, чем 37 mV. Кроме того оказывается, что горизонтальные и вертикальные диаметры капли неравны между собою.

Изменение формы шара немного увеличивает площадь электрода. Поправка на этот эффект должна снизить величину разницы между капельным и стационарным методами. Однако величина этой поправки при подсчете оказалась весьма невелика, поэтому мы ее не принимаем во внимание. Таким образом, подсчет по формуле показывает, что кривые перенапряжения, построенные по данным, полученным капельным методом, должны идти выше кривых, относящихся к стационарному катоду на 36 mV, в то время как из опыта получается величина 37—40 mV.

Выяснив различие в величине перенапряжения, полученного капельным и стационарным методами при постоянной силе тока, перейдем теперь к рассмотрению влияния капельного метода на форму кривой  $\eta/\lg D$  зависимости от поляризации.

Для этого необходимо более подробно остановиться на обсуждении кривых первой и четвертой в серии HBr и HCl (диаграммы 1, 2). Как указывалось, кривые, начиная с плотности тока  $\lg D = -3,5-7$ , круто поднимаются вверх. Наклон кривых от 0,120 до 0,130 в 1 п HBr и 5,5 п HBr увеличивается соответственно до 170—270 mV. Измерения на стационарном катоду, как для 1 п HCl, так и для 1 п HBr давали прямую лишь с



Черт. 2.

Отдельные (из 20 в серии) кадры кинематографической съемки каплюющего электрода.

наклоном в 120 mV, что касается более концентрированных растворов, то и там наклон кривых сохранялся постоянным до плотности тока  $\lg D = 3,5$  и даже до—2.

Совершенно естественно заключить, что такое аномальное поведение кривых вовсе не выражает природы процесса разрядки ионов, а видимо определяется факторами, связанными с методикой исследования. Нами отмечен факт изменения размера отрывающейся капли с поляризацией, а также то, что при работе с узким капилляром для больших плотностей тока форма капли становилась более сплюснутой к основанию. Это должно было привести к неправильному учету плотности тока. Для введения поправок на истинную плотность тока, в связи с изменением площади капли с поляризацией, была предпринята большая работа—подсчет капель при различных поляризациях в том же растворе. Такой подсчет был произведен для растворов 0,1; 1,0; 2,07; 3,8; 5,5; 7,6 п HBr и 1,0; 6,5 п HCl при силе тока  $0,10^{-6}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $6 \cdot 10^{-6}$ ;  $10^{-5}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $2 \cdot 10^{-5}$  А и для некоторых из них при  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-4}$  А.

В каждом случае отсчитывалось от 50 до 100 капель, время отсчитывалось секундомером. Собранная на часовое стекло ртуть высушивалась, затем взвешивалась. Таким образом, опытом определялось число капель, их вес и время падения для каждой указанной поляризации.

Из полученных данных поверхность капли рассчитывалась следующим образом:

пусть V — объем одной капли  
d — удельный вес  
m — число капель  
g — общий вес капель

В то же время, принимая форму капли приближенно шаровидной, будем иметь:  $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{g}{md}$

$$\text{откуда } r = \left( \frac{3}{4} \frac{g}{\pi md} \right)^{1/3}$$

$$S = 4 \pi r^2 = 4 \pi \left( \frac{3}{4} \frac{g}{\pi md} \right)^{2/3} = 4 \pi \left( \frac{3}{4} \frac{g}{\pi d} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{g}{m} \right)^{2/3}$$

$$\lg S = \frac{2}{3} \lg \left( \frac{3}{4} \frac{g}{\pi d} \right) + \lg \left( \frac{g}{m} \right)^{2/3}$$

$$\lg S = \bar{1}, 95872 + \lg \left( \frac{g}{m} \right)^{2/3},$$

тогда плотность

$$\text{тока } D = \frac{J}{S} \quad \text{— (J—сила тока)}$$

$$\quad \quad \quad \text{— (S—площадь),}$$

$$\text{или } \lg D = \lg J - \lg S$$



Таблица 1

Зависимость площади капли от поляризации в растворе 1 НСl

№№	Поляриз. в $10^{-7}$ А	10	60	100	200	400	800	0
I	Число капель . . .	50	53	70	78	47	97	50
II	Время в сек. . . .	210	165	170	178	95	107	210
III	Вес в г . . . . .	0,154	0,126	0,127	0,129	0,077	0,081	0,154
IV	Скорость мг/сек. . .	0,73	0,76	0,74	0,72	0,8	0,75	0,73
V	Поверхность капли $S$ см <sup>2</sup> . . . .	0,01796	0,01512	0,01262	0,01187	0,0118	0,00753	0,0179
VI	$lgS$ . . . . .	$\bar{2},2544$	$\bar{2},1794$	$\bar{2},1012$	$\bar{2},0744$	$\bar{2},0716$	$\bar{3},8765$	$\bar{2},254$

Таблица 2

Зависимость площади капли от поляризации в растворе 2 НВг

Поляриз. $10^{-7}$ А	0	10	30	100	150	200
Время в сек. . . . .	126	130	87	78	50	32
Число капель . . . . .	50	50	52	52	52	62
Вес в г . . . . .	190	179	129	0,107	0,061	0,044
Скорость в мг/сек. . . . .	1,5	1,37	1,37	1,37	1,35	1,37
Площадь см <sup>2</sup> . . . . .	0,0207	0,01980	0,01155	0,0137	0,00949	0,00759
$lgS$ . . . . .	$\bar{2},3157$	$\bar{2},298$	$\bar{2},1917$	$\bar{2},1377$	$\bar{3},8904$	$\bar{3},8307$

Таблица 3

Зависимость площади капли от поляризации в растворе 7,6 п НВг

Поляриз. $10^{-7}$ А	0	10	30	60	100	150	200
Число капель . . . . .	51	51	51	51	52	54	54
Время в сек. . . . .	115	135	136	137	76	76	43
Вес в г . . . . .	0,159	179	0,177	177	0,098	0,069	0,058
Скорость в мг/сек. . . . .	1,38	1,33	1,31	1,30	1,29	1,30	1,35
Поверхность капли $S$ см <sup>2</sup> . . . . .	0,01811	0,0193	0,0193	0,193	0,01295	0,00998	0,0089
$lgS$ . . . . .	—	$\bar{2},2856$	$\bar{2},2856$	$\bar{2},2856$	$\bar{2},1122$	$\bar{3},9994$	$\bar{3},949$

Подставляя в формулу опытные данные для веса и числа капель, получаем данные, приведенные в табл. 1—3.

Из прилагаемых таблиц видно, что с увеличением поляризации (при капилляре с постоянной скоростью истечения) вес равнозначного количества капель сильно убывал и соответствующим образом уменьшалась поверхность капли. Например, из табл. 1 для 1п НСl видим, что при поляризации в  $10^{-6}$  А вес 50 капель составлял 0,154 г при  $8-10^{-5}$  А, вес

97 капель (т. е. в два раза большего числа) равняется всего лишь 0,081 г, т. е. уменьшение веса капли достигло почти 4 раз, уменьшение поверхности было только в 2,4 раза.

Примерно такие же соотношения можно получить и для других концентраций с капилляром этой скорости. Для всех измеряемых кривых данные таблиц наносились на диаграмму. На оси абсцисс откладывалось значение поляризации  $lgJ$ , а на оси ординат соответствующее значение логарифма поверхности (т. е.  $lgS$ ). Из полученных таким образом кривых интерполяцией находились значения поверхности капли для любой силы тока (см. диаграмму 3).

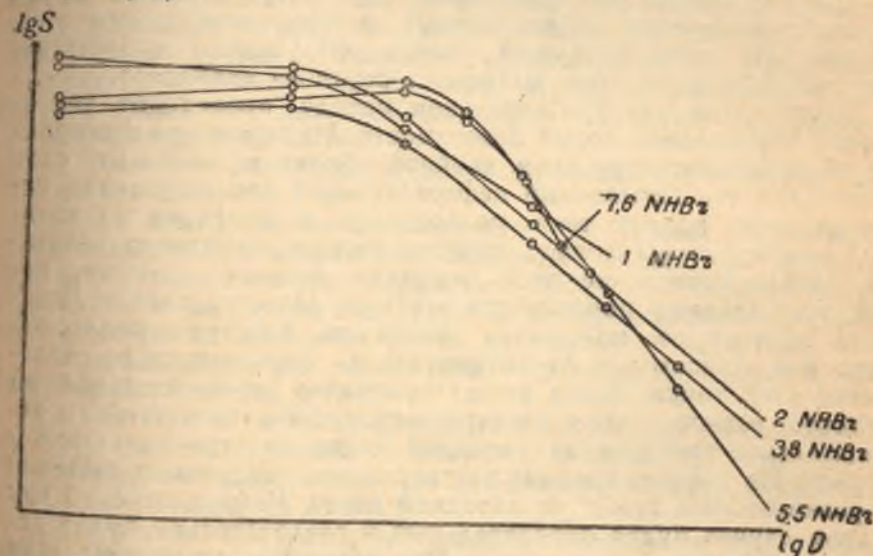


Диаграмма 3. Кривые изменения площади капли с поляризацией.

На диаграмме 3 представлены кривые зависимости площади капли от поляризации. Как видно из диаграммы, изменение поверхности капли с поляризацией для 1 п, 2,07 п, 3,8 п НВг обнаруживается уже при поляризации в  $10^{-6}$  А, с возрастанием поляризации это изменение становится все более сильно выраженным и кривые круто идут вниз.

Для 5,5 и 7,6 п НВг изменение площади наступает несколько позже, а именно при  $6 \cdot 10^{-6}$  А. Однако наклон кривых для этих концентраций значительно больше, т. е. то же самое уменьшение площади достигается в меньшем интервале поляризаций.

Необходимо заметить, что поляризация сильнее сказывается на изменении площади капли, как раз в области больших плотностей тока, т. е. там, где кривые  $\eta/igDk$  начинают аномально подниматься вверх. Иными словами величина поверхности отрывающейся капли была значительно меньше в действительности, чем



она получается из расчета величины отрывающейся капли без учета влияния поляризации.

Взятая из этих кривых поправка на действительную плотность тока очень сильно выправляла кривую  $\eta/lgD$ , особенно к верхнему концу. Кривые  $\eta/lgD$  в  $\text{HBr}$ , а также в  $\text{HCl}$  вместо двух наклонов, как они имели до этого, стали иметь один наклон (диаграмма 2, кривая 2), совпадающий с наклоном кривых, полученным стационарным методом. Однако абсолютное значение перенапряжения больше на постоянную величину (диаграммы 1 и 2).

Помимо только что описанных факторов, влияющих на результаты измерения по капельному методу, необходимо упомянуть еще один присущий лишь этому методу недостаток, связанный со скоростью вытекания ртути из капилляра.

Дело в том, что при капельном методе происходит непрерывно образование новой поверхности. На заряджении непрерывно образующейся при этом двойной обкладки двойного слоя необходим так называемый нефарадеевский ток заряджения, который течет помимо тока поляризации и поправка на который при малых  $lgJ$  может принять весьма ощутимую величину. Однако вычисление этой поправки довольно сложно, так как заряд единицы поверхности ртути согласно уравнению Липмана зависит от положения точки на электро-капиллярной кривой в зависимости от потенциала  $\phi$ , определяющего положение этой точки. Заряд может принимать положительное на анодной, равное нулю в электро-капиллярном  $\text{maximum}$ 'е и отрицательное значение на катодной ветви электро-капиллярной кривой. Не в очень крепких растворах все измеренные значения перенапряжения лежат на катодной ветви. Нефарадеевский ток в этом случае будет отрицательный, и следовательно, будет добавляться к току поляризации. Произведенные нами измерения электро-капиллярных кривых показали, что в точках на катодной ветви, несколько удаленных от  $\text{maximum}$ 'а ( $\frac{d\sigma}{d\phi} = E$ ) заряд равен, примерно,  $20 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$  на  $1 \text{ V}$ . Скорость же образования капли (табл. 1) равна  $\approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Если принять потенциал поверхности при этих плотностях тока равным  $0,5 \text{ v}$ , то отсюда нефарадеевский ток будет равен  $0,12 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ , тогда при  $J = 10^{-6} \text{ A}$  (что соответствует, примерно, плотности тока  $10^{-4} \text{ A}$ ), поправка на нефарадеевский ток составит, примерно, 12%. При меньших значениях  $lgD$  поправка эта значительно больше. При  $J = 10^{-7} \text{ A}$  доля тока заряджения возрастает до 150%.

Резюмируя результаты исследования метода с капающим ртутным катодом, можно отметить, что наряду с преимуществами капельный метод имеет ряд недостатков. Преимущества заключаются в том, что капельный электрод прост при употреблении, поверхность его часто и непрерывно обновляется,

а потому идеально чиста, концентрационная поляризация на нем проявляется меньше, чем на стационарном и, наконец, капельный электрод быстро поляризуется. Из недостатков, как видно из вышесказанного исследования, необходимо отметить следующее:

1) Размер капли, а следовательно, и ее площадь сильно меняется (до 4 раз) от величины поляризации.

Этот фактор грубо изменяет форму кривой уже при плотности, превышающей, примерно,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

2) Измерение площади отрывающейся капли при данной величине поляризации не дает действительного значения суммарной по времени площади электрода; действительная площадь электрода зависит также от скорости ее вытекания из капилляра, а также от величины поверхности ртути, остающейся после отрыва капли. Эта поправка повышает значения перенапряжения, примерно, на  $34 \text{ mV}$ .

3) После отрыва основной капли на капилляре остается еще небольшая капелька ртути.

4) При малых значениях плотности тока кривая искривляется, и значения перенапряжения снижаются вследствие протекания нефарадеевского тока заряджения постоянно образующейся поверхности электрода. Поправка на нефарадеевский ток зависит от скорости вытекания ртути, потенциала и силы тока.

Нефарадеевский ток ограничивает продолжение кривой в сторону малых значений  $lgD$ .

5) Точность отсчета показания гальванометра, показывающего силу тока поляризации, а также гальванометра, служащего для измерения компенсации для капельного метода, снижается вследствие колебания стрелки.

Если учесть поправки, что сильно осложняет применение этого метода, то как сама величина перенапряжения, так и наклон кривых  $\eta/lgD$ , ничем не отличаются от таковых, полученных на стационарном электроде. Таким образом, предположения об исключительности этого метода отпадают.

В заключение следует отметить, что выведенная формула на поправку, связанную с вытеканием ртути, дает очень хорошее согласие с опытом.

### Выводы

1. Установлена зависимость перенапряжения от концентрации водородных ионов в концентрированных растворах  $\text{HBr}$ . Перенапряжение было исследовано в растворах 1,0; 5,5 н  $\text{HBr}$  и 1 и 6,5 н  $\text{HCl}$  капающим методом.

2. Доказана зависимость изменения поверхности капли ртутного катода от поляризации. Получен большой опытный материал по изменению поверхности капли для всех указанных концентраций при различных поляризациях. Даны формулы, по которым произведен расчет поправок на изменение площади капли. Вычерчены кривые  $lgS/lgJ$ .



3. Фотографированием показана динамика появления роста и отрыва капель, т. е. изменение величины их поверхности со временем.

Фотографиями и соответствующим расчетом показано влияние остаточной площадки соприкосновения при учете истинной плотности тока.

4. На основе указанных явлений дано математическое обоснование увеличения абсолютных значений перенапряжения на каплюющем электроде, по сравнению с методом покоящего катода в соответствующих растворах, на 36 *mV*.

5. Исследовано перенапряжение для 1 н и 6,5 н HCl и 1 и 5,5 н HBr методом покоящейся капли, сопоставлено с данными, полученными каплюющим методом. Полученная разница в 40 *mV* хорошо подтверждает данный нами теоретический расчет.

6. На основе сравнения указанных методов изучения перенапряжения дана критика каплюющему методу Гейровского и пригодности его применения к явлениям перенапряжения.

Выражаю искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину и З. А. Иофа за ценные указания, которые мне были сделаны при выполнении этой работы.

#### ЛИТЕРАТУРА.

- Гейровский. Полярнографический метод, серия и практическое его применение. 1937 г.  
 Гейровский. Труды юбилейного менделеевского съезда, т. II, 305, изд. Акад. Наук СССР. 1934.  
 Herasimenko und Slendik Z. Phys. Chem. Ab. A 149. 1930 г.  
 Tomes Collection 4, 150—167. 1937.

## Study an Drop Electrodes

A. N. Kolychev

### Conclusions

1) The dependence of supertension upon the concentration of hydrogen ions in concentrated solutions of HBr has been established. Supertension was studied in 1,0; 5,5 n/HBr and 6,5 n/HCl by a „drop reaction“ method.

2) The dependence of the modification of the mercury cathode drop surface upon polarisation has been proved. Extensive experimental data on the modification of drop surfaces is considered in connection with all given concentrations and different polarisations. Formulae are given which were used for calculating the changes in drop areas, and the curves  $\lg S/\lg J$  have been derived.

3) The dynamics of the growth and separation of drops, i. e. of their surface change after a certain time, are shown by means of

photographs. The photos and calculations show the influence of the remaining contact area when evaluating the true density of the current.

4) On basis of these phenomena the author gives a mathematical principle for the increasing of absolute supertension evaluations on drop electrodes as compared to the quiescent cathode method in adequate solutions at 36 mv.

5) Supertension was studied by 1 n and 6,5 n/HCl and 1,0 and 5,5 n/HBr by a „quiescent drop“ method and compared with the data received by means of a „drop reaction“. The difference of 40 mv confirms our theoretical calculations.

6) On basis of the comparisons made between the abovementioned methods of supertension determinations Heyrovsky's drop reaction method is criticized and the possibility of its being used for supertension investigation purposes is discussed.



## Метод устранения величины ошибок в весовом анализе

А. Б. Шахкелдиан

Мешающее действие посторонних веществ при химическом анализе представляет весьма распространенное, но экспериментально мало изученное явление. Сложность процессов, протекающих при осаждении, и их зависимость от концентрации посторонних веществ и природы осаждаемого вещества не дают возможности найти общие закономерности для многих случаев осаждения.

Очевидно, что решение вопроса о методе устранения мешающего действия посторонних веществ должно идти путем экспериментального изучения условий осаждения исследуемого вещества.

В обычном ходе анализа присутствие бора вызывает ряд затруднений. Еще раньше было установлено, что бор мешает весовому осаждению алюминия и железа, так как он не может быть отделен от осадка  $Fe(OH)_3$  или  $Al(OH)_3$  даже трехкратным осаждением.

Оставшийся в осадках  $Fe(OH)_3$  и  $Al(OH)_3$  бор взвешивается и принимается за железо или алюминий, вследствие чего при определении железа получаются слишком высокие результаты.

Нужно заметить, что мешающее действие бора в обычном ходе анализа весьма мало изучено.

Есть еще указание, что большое количество бора также мешает осаждению кальция, магния и определенно кремневой кислоты.

В данной работе мы сообщаем результаты опытного изучения условий определения железа при осаждении его аммиаком и возможности применения в данном случае условного метода устранения величины ошибок.

### Экспериментальная часть

С целью выяснения вопроса о возможности применения в весовом анализе условного метода устранения величины ошибок, основанного на принципе добавления  $\left| \frac{x+c}{x} \right|$ , мы изучили сперва ошибки весового определения железа при изменении концентрации бора в растворе при постоянной концентрации железа (табл. 1) и, наоборот, при изменении концентрации железа при постоянной концентрации бора (табл. 2).

Для опытов первой серии (табл. 1) мы приготовили растворы с содержанием 0,1366 г железа (3-валентного) в объеме 100 мл. К последним растворам прибавили 100 мл раствора борной кислоты с концентрациями, указанными в табл. 1 (от 0,5—4 г  $H_3BO_3$ ).

После этого раствор нагревали приблизительно до 70°, осаждали железом прибавлением малого избытка аммиака, нагревали до температуры кипения и оставляли стоять до полного осветления растворов под осадками (5 м).

Прозрачные растворы пропускали через фильтр, после чего переводили осадки на фильтр и промывали осадки на фильтре условным количеством горячей воды (от 150 до 250 мл).

Так как гидрат окиси железа представляет собою положительно заряженный коллоид, его коагуляция ускоряется отрицательными ионами  $BO_3^{''}$  или  $BO_2'^3$ .

Разноименные знаки электрических зарядов адсорбенса ( $BO_3$ ) настолько сильно облегчают адсорбцию, что даже трехкратным осаждением ионы  $BO_3$  не могут быть отделены от осадка.

После промывания осадки высушивали и прокаливали при равных условиях.

Результаты первой серии опытов даны в табл. 1.

Таблица 1

№№ опы- тов	Взято Fe	Прибавлено	Получено	Среднее	% ошибки
	в г 100 мл	в г $H_3BO_3$	Fe в г		
1	0,1366	—	0,1366	0,13665	0,05
2	0,1366	—	0,1367		
3	0,1366	0,5	0,1417	0,1414	+ 3,5
4	0,1366	0,5	0,1412		
5	0,1366	0,7	0,1419	0,1421	+ 4,0
6	0,1366	0,7	0,1424		
7	0,1366	1,0	0,1428	0,1424	+ 4,2
8	0,1366	1,0	0,1424		
9	0,1366	1,0	0,1422		
10	0,1366	2,0	0,1436	0,1434	+ 4,9
11	0,1366	2,0	0,1432		
12	0,1366	3,0	0,1442	0,1440	+ 5,4
13	0,1366	3,0	0,1438		
14	0,1366	4,0	0,1440	0,1437	+ 5,2
15	0,1366	4,0	0,1434		

Из этой таблицы видно, что с увеличением концентрации бора в растворе при постоянной концентрации железа несколько увеличивается и адсорбция.



Вследствие этого и ошибка определения железа увеличивается для взятых концентраций железа и бора от 3,5 до 5,4%.

При больших концентрациях бора—от 3—4 г в объеме 100 мл раствора—процент ошибки почти не изменяется, т. е. настает момент насыщения поверхности адсорбенса. Очевидно при больших концентрациях адсорбционная изотерма должна иметь горизонтальное направление.

Техника выполнения опытов по второй серии (табл. 2) остается та же, что и по первой серии. Изменили только концентрацию железа, оставив концентрацию бора без изменения.

Результаты опытов даны в табл. 2.

Таблица 2

№№ опы- тов	Взято Fe	Прибавлено	Получено	Среднее	%
	в г 100 мл	в г $H_2BO_3$	Fe в г		
1	0,1120	1,0	0,1164	} 0,1165	+ 4,0
2	0,1120	1,0	0,1166		
3	0,1680	1,0	0,1747	} 0,1748	+ 4,0
4	0,1680	1,0	0,1750		
5	0,2240	1,0	0,2338	} 0,2334	+ 4,2
6	0,2240	1,0	0,2330		
7	0,2856	1,0	0,2970	} 0,2972	+ 4,1
8	0,2856	1,0	0,2975		
9	0,1120	2,0	0,1176	} 0,1177	+ 5,1
10	0,1120	2,0	0,1178		
11	0,1680	2,0	0,1762	} 0,1767	+ 5,2
12	0,1680	2,0	0,1772		
13	0,1120	3,0	0,1192	} 0,1176	+ 5,0
14	0,1120	3,0	0,1160		
15	0,1680	3,0	0,1747	} 0,1748	+ 4,0
16	0,1680	3,0	0,1750		
17	0,2240	3,0	0,2343	} 0,2336	+ 4,2
18	0,2240	3,0	0,2330		

Прежде всего из таблицы видно, что с увеличением концентрации железа при прочих равных условиях увеличивается и адсорбция, а равно увеличивается процент ошибки. Это увеличение более или менее равномерное для растворов железа с содержанием  $H_2BO_3$  до 3 г в объеме 100 мл (см. опыты 1—12 в табл. 2).

При этом произведенные повторные опыты (2 раза) показали полную воспроизводимость результатов.

Что же касается последних опытов (13—18), то нужно заметить, что здесь для растворов железа, содержащих больше 2 г  $H_2BO_3$ , равномерность привеса за счет адсорбции уже нару-

шается и повторные опыты не показали воспроизводимости результатов.

Из таблицы видно, что при определении железа в присутствии бора для взятых концентраций ошибка в среднем достигает 4,4%.

Равномерность увеличения адсорбции с возрастанием концентрации адсорбента  $H_2BO_3$  дала нам возможность и в весовом анализе применить условный метод устранения величины ошибок, в частности при определении железа в присутствии бора (до 3 г  $H_2BO_3$  в объеме 100 мл раствора).

Этот условный метод нами был рекомендован еще раньше в колориметрии, потенциометрии<sup>4</sup>, объемном анализе<sup>5</sup> и электроанализе<sup>6</sup>. Мы пользовались простой формулой

$$\frac{x+c}{x} = \frac{A}{a},$$

где —  $x$  — количество исследуемого вещества,

$c$  — добавка исследуемого вещества (известная нам),

$A$  — прокаленный осадок раствора с концентрацией  $x+c$  г исследуемого вещества,

$a$  — прокаленный осадок раствора с концентрацией  $x$  г исследуемого вещества.

Для добавки величины  $c$  был приготовлен стандартный раствор  $Fe_2[SO_4]_3$  (окислением соли Мора азотной кислотой). Титр был установлен весовым аммиачным методом. Как пользовались формулой  $\frac{x+c}{x}$ ?

Рассмотрим выполнение опыта 1 из табл. 3. Для этого нужно нам было приготовить два раствора.

I раствор с концентрацией  $x$ . В качестве исследуемого раствора взяли стандартный раствор с содержанием в 100 мл раствора 0,1120 г Fe + 1 г  $H_2BO_3$ .

К 100 мл этого раствора прибавили еще 100 мл горячей воды. Нагрев раствор приблизительно до 70°, осадили железо прибавлением аммиака (не большой избыток). После нагрели до температуры кипения и оставили стоять до осветления раствора над осадком (5 м). Осадок на фильтре промывали 200 мл горячей воды. Взвешивание прокаленного осадка с пересчетом  $Fe_2O_3$  на железо показано вместо взятого количества 0,1120 г Fe—0,1165 г, т. е. с ошибкой в +4,0%.

II раствор с концентрацией  $x+c$ . Для приготовления этого раствора взяли опять 100 мл первого раствора с находящимся там 1 г  $H_2BO_3$  и прибавили еще стандартного раствора Fe с концентрацией ( $c$ ) ( $c=0,056$  г Fe).

После этого прибавили недостающее до 100 мл количество горячей воды. Концентрация этого раствора  $x+c$ .

Промывание, высушивание и прокаливание осадков I и II растворов мы вели при одинаковых условиях.

Взвешивание прокаленного осадка второго раствора с пересчетом  $Fe_2O_3$  на железо показало вместо 0,1680 г—0,1748 г.



Для вычисления концентрации подставляли полученные данные в формулу:

$$\frac{x+0,056}{x} = \frac{0,1748}{0,1165}$$

откуда  $x = 0,1118$  г Fe вместо взятого 0,1120 г. Ошибка 0,2%.

Как показывает опыт, одну и ту же ошибку, вызванную адсорбцией посторонних веществ ( $H_3BO_3$ ), мы вносим в числитель и в знаменатель правой части нашей пропорции и таким образом восстанавливаем достаточную пропорциональность соотношения определяемого вещества двух растворов:  $x$  и  $x+c$ .

Для проверки правильности высказанных соображений была поставлена третья серия опытов, проведенная на солях железа в присутствии  $H_3BO_3$ .

Результаты этих опытов даны в табл. 3.

Таблица 3

№ опытов	Взято Fe в г	Присутствует $H_3BO_3$ в г	Получено Fe в г	% ошиб- ки	Получено по формуле $\frac{x+c}{x}$	% ошиб- ки	Примечание
1	0,1120	1,0	0,1165	+ 4,0	0,1118	- 0,2	$C=0,056$ г
2	0,1120	1,0	0,1166	+ 4,1	0,1120	0,0	$C=0,056$ "
3	0,1120	2,0	0,1177	+ 5,1	0,1117	- 0,3	$C=0,056$ "
4	0,2240	1,0	0,2334	+ 4,2	0,2231	- 0,5	$C=0,061$ "
5	0,1680	2,0	0,1767	+ 5,2	0,1683	+ 0,2	$C=0,061$ "
6	0,1680	2,0	0,1765	+ 5,1	0,1678	- 0,1	$C=0,061$ "
7	0,1120	3,0	0,1176	+ 5,0	0,1140	+ 1,8	$C=0,056$ "
8	0,1120	3,0	0,1160	+ 3,5	0,1143	+ 2,1	$C=0,056$ "

Полученные опытные данные по табл. 3 показывают, что условный метод устранения величины ошибок можно рекомендовать и для весового анализа, в частности при весовом определении железа в присутствии бора, когда количество последнего в 100 мл раствора не превышает 2 г.

Если не считать результаты последних трех опытов, где нарушается равномерность увеличения привеса за счет адсорбции  $H_3BO_3$ , можно установить, что ошибка при прямом определении железа достигает в среднем 4,6%.

Если же пользоваться предложенным условным методом по формуле  $\frac{x+c}{x}$ , то ошибка колеблется от 0% до  $\pm 0,2\%$ . При всех опытах по данному методу мы рекомендуем брать величину  $C$  — приблизительно 0,5 величины концентрации  $X$ .

## Выводы

1. Приведенные в статье аналитические данные позволяют сделать вывод, что условный метод устранения величины ошибок  $\frac{x+c}{x}$ , ранее рекомендованный в колориметрии, объемном анализе, в потенциометрии, может также иметь применение в весовом анализе, в частности при определении железа в присутствии бора.

2. Пользуясь предложенным методом при определении железа в присутствии бора (не более 2 г  $H_3BO_3$  и 100 мл раствора), мы почти устраняем отрицательное влияние примесей и ошибка колеблется от 0% до  $\pm 0,2\%$ .

3. При обычном методе определения железа в присутствии бора, ошибка достигает в среднем 4,6%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гиллебранд и Г. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 650.
2. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х. Т. II. В. 4. 467 (1929).
3. Abegg and Auerbach. Handbuch der anorg. Ch. 3. I. 34 (1906).
4. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х. Т. X. № 7. 1303 (1937).
5. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х. Т. XI. № 4. 692 (1938).
6. Шахкелдиан. Готовится к печати.

## A Method for eliminating Errors in weight Analyses

A. B. Schahkeldian

## Summary

1) Analytic data presented in the paper make possible to draw conclusions that the early recommended method of elimination the value errors  $\frac{x-c}{x}$  in colorimetry, volumetric analysis and potentiometry can be also used in weight analysis and in determination of iron in the presence of boron in particular.

2) In case of using the formula  $\frac{x+c}{x}$  in determination of iron we almost eliminate the negative effect of boron, and the error in determination ranges 0% to 0,2%. In determination of iron in the presence of boron by the usual weight analysis, the error ranges 4 to 6%, on the average.



## Электроаналитическое осаждение кобальта

А. Б. Шахкелдиан и А. Носова

Как известно, для отделения никеля и кобальта от других металлов важнейшим электролитом является раствор щавелевокислого аммония. Единственный крупный недостаток этого метода заключается в том, что никель и кобальт, выделенные из раствора щавелевокислого аммония, содержат углерод. Так, например, никель дает привес до 4%. Вопрос о характере выделения кобальта из щавелевокислого раствора в литературе мало уделено внимания. У никеля остаток щавелевой кислоты восстанавливается в  $C_2H_2$ , с чем и вступает в реакцию электролитически восстановленный никель с образованием карбида. Имеет ли место эта побочная реакция и при выделении кобальта, еще не установлено.

Нас интересовал вопрос о излишке и весе кобальта, выделенного из щавелевокислого раствора и в частности из раствора  $NaHSO_3$ . При производстве опытов мы придерживались следующей прописи. К раствору сернистой соли кобальта добавлялось 15 г щавелевокислого аммония и разбавлялось до 120 мл.

Продолжительность электролиза 2—2,5 час. при постоянном напряжении 5 В и силе тока 2 А. Раствор в течение опыта нагревался до 70—80°.

После электролиза катод с осадком под током промывался водой. Сушение осадка производилось следующим образом.

Электрод вынимался из лапы, с него слегка стряхивали приставшие капельки воды и погружали в спирт на несколько минут. Так как кобальт более склонен к окислению, чем никель, то сушение осадка кобальта производили в сушильном шкафу от 30—40°.

Пробу на полноту осаждения мы не производили до выключения тока, так как в одной капле раствора, содержащей от 0,001—0,005 мг кобальта, трудно открыть его качественно.

Поэтому, наконец, осаждения определяли после выключения тока: ко всему раствору добавляли 5 мл сероводородной воды. Образование светложелтого окрашивания, доходящего до светлокорицевого, указывает на неполноту выделения кобальта.

Результаты наших опытов показали, что продолжительность электролиза в течение двух часов достаточна для того, чтобы полностью выделить кобальт. В качестве неподвижного катода во всех опытах мы пользовались винклеровской платиновой сеткой. В качестве вращающегося анода мы применяли платиновую проволоку, навитую на спиральную стеклянную палочку, к кон-

цам которой припаялись свободные концы платиновой проволоки. Эта спиральная стеклянная палочка с навитой проволокой, которая помещалась в центре катода, служила нам одновременно мешалкой и анодом. Число оборотов мешалки—700—800 в минуту. Сконструированный нами штатив принципиально ничем не отличается от штатива А. Фишера.

Для стандартного раствора  $CoSO_4$  мы растворили 2,8566 г металлического кобальта (в виде пластинки Kahlbaum) в азотной кислоте. Последующим выпариванием почти досуха с серной кислотой удалили окислы азота.

Соль кобальта вносили в литровую колбу, после чего колбу доливали дистиллированной водой до черты.

Титр раствора установили потенциометрическим методом. Титровали с помощью KCN и  $AgNO_3$ . Обработали раствор кобальта избытком раствора KCN, избыток  $CN^-$  титровали 0,1 N  $AgNO_3$  с серебряным электродом.  $T=0,00285$  г Co.

Была поставлена первая серия опытов на солях кобальта в присутствии щавелевокислого аммония.

Нужно заметить, что кобальт еще больше, чем никель, склонен образовывать губчатые осадки, а также выделяться в виде высших окислов. Если же вести электролиз с определенным катодным потенциалом<sup>2</sup>, то металл получается хорошо пристающий и светлый. Но электролиз с контролем катодного потенциала связан с применением сложной аппаратуры, требующей для установки много времени и внимания.

Результаты анализа по первой серии опытов даны в табл. 1.

Таблица 1

№№ опытов	Взято Co в мг	Получено Co из раствора $(COONH_4)_2$	Ошибка в проц.	Примечание
1	114,2	114,7	0,5	Осадки плотные, светлосерого цвета. При растворении осадка в $HNO_3$ раствор окрашен в розоватый цвет с желтоватым оттенком
2	114,2	114,6	0,4	
3	99,9	100,5	0,7	"
4	99,9	100,4	0,6	
5	85,6	86,2	0,8	Азотнокислый раствор окрашен в светложелтый цвет с розовым оттенком
6	85,6	86,4	1,0	
7	57,1	57,7	1,0	Светложелтый раствор
8	57,1	57,6	0,9	
9	57,1	57,8	0,4	Кобальт выделен из раствора $(NH_4)_2SO_4$ . Раствор азотнокислый окрашен в розовый цвет (для сравнения). Азотнокислый раствор осадка никеля окрашен в темнокоричневый цвет
10	50,4 (Ni)	52,4 (Ni)	4%	



Прежде всего из табл. 1 видно, что с уменьшением взятого количества кобальта с 0,05 до 0,11 г ошибка определения по данной прописи возрастает незначительно—от 0,5 до 1%. Слабое желтое окрашивание раствора (после растворения осадка в азотной кислоте) указывает безусловно на присутствие в осадке углеродистых веществ. При растворении осадка никеля, выделенного при этих же условиях из щавелевокислого раствора, в азотной кислоте мы получили раствор, окрашенный в темнокоричневый цвет (табл. 1, опыт. 10). Во всяком случае, судя по величине ошибки (средняя ошибка 0,7%) и по слабому окрашиванию раствора, можно установить, что при щавелевокислом методе определения кобальта содержание углерода в осадке кобальта по сравнению с осадком никеля не так велико. Учитывая небольшое расхождение (в процентах) результатов двух крайних опытов (№ 1 и 8), можно рекомендовать вводить поправку для получения более точного результата анализа, чего нельзя делать при определении никеля, где процент расхождения колеблется от 2,8—4%. По выделению кобальта из раствора нами была поставлена 2-я серия опытов.

Как показали опыты, произведенные D. V. G. r. y. <sup>3</sup>, быстрое выделение и плотно пристающие осадки кобальта удаются без наблюдения за катодным материалом, если к раствору соли кобальта прибавлять 0,3—0,4 г NaHSO<sub>3</sub>. Осадки получаются плотные светлосерого цвета, но содержат примеси сульфида <sup>3</sup>, а также платины, перешедшей в раствор с анода, за счет чего и получается излишек в весе кобальта.

В среднем по нашему исследованию ошибка достигает 2,5%. Чтобы освободить осадок кобальта от примесей, его необходимо вновь перевести в состояние раствора в азотной кислоте, при этом будет удален сульфид, а также и углерод, если кобальт был выделен из щавелевокислого раствора.

Но выделение кобальта так же, как и никеля, из растворов азотнокислых солей дает плохие результаты. Поэтому для выделения кобальта рекомендуется выпаривать растворы с серной кислотой и производить выделение из раствора, содержащего только сернокислые соли.

Этот процесс отнимает много времени.

Поэтому для устранения источников ошибки мы пользовались методом добавки. Метод добавки нами был рекомендован еще раньше в колориметрии <sup>4</sup>, в объемном анализе <sup>5</sup> и в потенциометрии <sup>6</sup>.

Мы пользовались простой формулой

$$\frac{x+c}{x} = \frac{A}{a}, \quad (1)$$

где  $x$ —количество исследуемого вещества,  $c$ —добавка исследуемого вещества, выраженная в г или мг (известная нам),  $A$ —выделенный осадок из раствора с концентрацией  $x+c$  г исследуемого вещества,  $a$ —выделенный осадок из раствора с концентрацией  $x$  г исследуемого вещества.

Во второй серии опытов мы придерживались следующих условий осаждения кобальта. К раствору соли сернокислого кобальта прибавляли 0,4 г NaHSO<sub>3</sub>, 5 г NH<sub>4</sub>Cl и 50 мл концентрированного NH<sub>4</sub>OH. Этот раствор разбавляли водой до 120 мл и производили электролиз с анодом, вращающимся с быстротой 700—800 об/мин.

Сила тока = 1 А, напряжение = 4 В. Продолжительность от 2—2,5 час.

Как пользовались формулой (1)?

1. Взяли в качестве исследуемого раствора  $x$  69,4 мг кобальта (в виде CoSO<sub>4</sub>), прибавляли 0,4 г NaHSO<sub>3</sub>, 5 г NH<sub>4</sub>Cl и 50 мл концентрированного NH<sub>4</sub>OH. Разбавили раствор до 120 мл и вели электролиз. После двухчасового электролиза взвешивание показало нам, вместо взятого количества 69,4 мг Co, 71,2 мг, т. е. с ошибкой в +2,6%.

2. Для приготовления раствора  $x+c$  взяли опять 69,4 мг Co ( $x$ ) и прибавляли еще стандартного раствора кобальта с концентрацией  $c$  ( $c = 30$  мг Co).

После прибавления необходимых компонентов объем также доводили до 120 мл. Продолжительность анализа 2,5 час. Взвешивание показало нам вместо  $x+c = 69,4+30 = 99,4$  мг кобальта 120 мг.

Для вычисления концентрации  $x$  подставляли полученные данные в формулу (1):

$$\frac{x+c}{x} = \frac{102}{71,2}, \text{ откуда } x = 69,3 \text{ мг Co,}$$

вместо 69,4 мг. Ошибка—0,2% (табл. 2, опыт 5).

В предложенном методе одну и ту же ошибку, зависящую от количества выделяемого металла, а равно и от количества сульфида в осадке, мы вносим в числитель и в знаменатель правой части нашей пропорции и таким образом восстанавливаем достаточную пропорциональность соотношения между содержанием определяемого вещества двух растворов:  $x$  и  $x+c$ .

Для проверки правильности высказанных соображений была поставлена вторая серия опытов, проведенная на солях кобальта в присутствии NaHSO<sub>3</sub>, и несколько опытов в присутствии (COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Cr.

Результаты опытов даны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при определении кобальта из раствора NaHSO<sub>3</sub> процент ошибки в среднем достигает 2,4%. Если же пользоваться методом добавки по формуле (1), то ошибка колеблется в среднем от 0% до +0,2%.

При всех опытах по данному методу мы брали величину  $c = 0,03$  г кобальта.



Таблица 2

№№ опытов	Взято Co в мг	Получено электролизом из раствора $\text{NaHSO}_3$	Ошибка в проц.	Получено электролизом, пользуясь формулой $\frac{x+c}{x}$	Ошибка в проц.	Примечание
1	106,8	109,2	+2,2	107,1	+0,3	Осадок плотный, светлосерый
2	106,8	109,1	+2,1	107,2	+0,4	"
3	80,1	81,9	+2,3	80,0	-0,1	"
4	80,1	81,9	+2,3	80,2	+0,2	"
5	69,4	71,2	+2,6	69,3	-0,2	"
6	69,4	71,1	+2,5	69,3	-0,2	Осадок плотный и блестящий
7	53,4	54,8	+2,7	53,5	+0,2	"
8	53,4	54,7	+2,6	53,5	+0,2	"
		Получено из раствора $(\text{COONH}_4)_2$				
9	53,4	53,9	+0,9	53,3	-0,1	
10	"	54,0	+1,0	53,4	0,0	
11	"	54,0	+1,0	53,5	+0,2	В присутствии хрома = 46 мг
12	"	53,8	+0,7	53,3	-0,1	Cr = 69 мг
13	"	54,0	+1,0	53,5	+0,2	Cr = 92 мг

## Выводы

1. Осадок кобальта, выделенный путем электролиза из щавелевокислого раствора, содержит незначительное количество примеси углерода. В среднем ошибка определения не превышает 0,7%.

2. Осадок кобальта, выделенный из раствора  $\text{NaHSO}_3$ , содержит главным образом сульфиды.

В среднем ошибка достигает 2,4%. При применении метода добавки  $\frac{x+c}{x}$  в электроаналитическом осаждении кобальта из растворов  $\text{NaHSO}_3$  и  $(\text{COONH}_4)_2$  мы почти устраняем отрицательное влияние примесей и ошибка определения в среднем колеблется от 0% до +0,2%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Классен. Электроанализ, стр. 286.
2. A. Fischer, P. Bruylants. Bull. Soc. Chim. 23, 383 (1909).
3. D. Brophy. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. 3, №4, 363 (1931).
4. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. X., т. II, вып. 4, стр. 467 (1929).
5. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. X., т. X, №7, стр. 1303 (1937).
6. А. Шахкелдиан. Ж. Пр. X., т. XI, №4, стр. 692 (1938).

## Dosage électrolytique sur cobalt

A. B. Schachkeldian et A. Nossova

## Résumé.

1) Cobalt dégagé par l'électrolyte à partir d'une solution oxalée, contient de petites quantités de carbone. L'erreur moyenne ne surpasse pas 0,7%.

2) Cobalt dégagé de la  $\text{NaHSO}_3$ -solution, contient surtout des sulfides. L'erreur moyenne égale 2,4%.

3) En pratiquant la méthode compensation  $\frac{x+c}{x}$  pour le dosage électrolytique du cobalt tant à partir de la  $(\text{COONH}_4)_2$ -solution, qu'à partir de la  $\text{NaHSO}_3$ -solution l'influence nuisible de diverses impuretés est presque tout à fait écartée et l'erreur moyenne oscille entre 0% et =0,2%.



## Электроаналитическое осаждение никеля

А. Б. Шахкелдиан

Электрическое выделение одного никеля хорошо производится всегда из аммиачных растворов. Но требования, предъявляемые к количественным методам анализа при повседневной работе заводской лаборатории, значительно отличаются от требований, предъявляемых к ним в учебных лабораториях.

Речь идет не о выделении никеля в растворах его чистых солей, а об отделении его от других металлов, от которых он с трудом отделяется химическим путем.

Электролитическое отделение никеля от хрома, марганца и алюминия при помощи указанного выше аммиачного метода не удается, но оно хорошо идет в щавелевокислом растворе. Единственный крупный недостаток этого метода заключается в том, что никель, восстановленный из раствора щавелевокислого аммония, содержит углерод, вследствие чего никель дает привес до 4%.

По данным F r ö h l i c h 'a<sup>1</sup>, выделившийся металл никель действует как катализатор. Из газообразных CO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> начинает выделяться углерод, главным образом ацетилен, образующийся из остатка щавелевокислой соли, являющейся источником углерода, который присутствует в металле в виде карбида. По Thiel и Wendelschmidt<sup>2</sup>, заменю части щавелевокислого аммония можно частично уменьшить ошибку определения. До сего времени вопрос об образовании углерода еще не вполне выяснен, а равно и не найден способ устранения источника этой ошибки<sup>3</sup>.

Классен<sup>4</sup> показал, что ошибка определения зависит от количества выделяемого металла. В присутствии 10 г щавелевокислого аммония с уменьшением взятого количества никеля с 0,3 до 0,04 г ошибка возрастает с 2,8% до 4%. Поэтому не рекомендуется вводить поправки в результаты анализа.

Обычно осадок никеля, выделенный из щавелевокислого раствора, содержащий примеси углерода, не взвешивают непосредственно, а растворяют в азотной кислоте. Последний благодаря присутствию углеродистых соединений всегда окрашен в коричневый цвет. Как известно, азотнокислые соли мешают выделению никеля, а поэтому азотнокислый раствор путем выпаривания с серной кислотой на водяной бане (почти досуха) превращают в раствор сернистый.

Этот процесс отнимает много времени.

К раствору сернистой соли никеля, нейтрализованному с помощью аммиака, добавляют 1,5 г сернистого аммония и 35

мл NH<sub>4</sub>OH ( $d=0,91$ ), разбавляют его до 120 мл, нагревают до 50° и подвергают электролизу при различных условиях тока.

Как видно, осаждение никеля из щавелевокислого раствора связано с большими затруднениями. Цель настоящей работы— устранить источник ошибки при определении никеля методом добавки.

Метод добавки был нами опубликован еще раньше; в колориметрии<sup>5</sup>, в объемном анализе<sup>6</sup> и в потенциометрии<sup>7</sup> мы пользовались простой формулой:

$$\frac{x+c}{x} = \frac{A}{a}, \quad (1)$$

где  $x$ —количество исследуемого вещества,  $c$ —добавка исследуемого вещества, выраженная в г или мг (известная нам),  $A$ —выделенный осадок из раствора с концентрацией  $x+c$  г исследуемого вещества,  $a$ —выделенный осадок из раствора с концентрацией  $x$  г исследуемого раствора.

### Экспериментальная часть

Для добавки величины  $c$  был приготовлен стандартный раствор хлористого никеля. Титр был установлен электролитическим методом из аммиачного раствора (в 1 мл раствора 5 мг Ni).

В качестве неподвижного катода во всех опытах мы пользовались платиновой сеткой Винклера. В качестве вращающегося анода мы применяли платиновую проволоку, навитую на спиральную стеклянную палочку, к концам которой припаивались свободные концы платиновой проволоки. Эта спиральная стеклянная палочка с навитой проволокой, которая помещалась в центре катода, служила нам одновременно и мешалкой и анодом. Число оборотов мешалки—700—800 в минуту.

Электрическое выделение во всех проводимых опытах велось при следующих одинаковых условиях. К раствору никеля добавлялось 15 г щавелевокислого аммония и затем раствор разбавлялся водой до 125 мл.

Подвергали электролизу в течение 3—3,5 час. при постоянном напряжении 4,5—6 V и силе тока 3—4 A. Раствор в течение опыта нагревался до 70—80°.

После электролиза катод с осадком под током промывался водой. Сушение катода с осадком производилось следующим образом. Электрод вынимался из лапы, с него слегка стряхивали приставшие капельки воды и погружали в спирт на несколько минут.

Высушивание осадка производилось в сушильном шкафу (80—90°).

Пробу на полноту осаждения производили с помощью диметил-глиоксима.

Для устранения ошибки определения мы следующим образом пользовались формулой  $\frac{x+c}{x}$ :



1) Взяли в качестве исследуемого раствора  $x$  20 мл стандартного раствора никеля (100 мг Ni), прибавили 30 мл воды и растворили при нагревании 15 г щавелевокислого аммония. Раствор разбавили водой до 125 мл и подвергли электролизу. После электролиза взвешивание показало вместо взятого количества 100 мг Ni 103,2 мг, то-есть с ошибкой в 3,2%.

2) Для приготовления раствора  $x+c$  взяли опять 20 мл раствора никеля ( $x=100$  мг) и прибавили еще стандартного раствора Ni с концентрацией  $c=50$  мг Ni. Также прибавили 15 г щавелевокислого аммония с доведением объема до 125 мл.

После электролиза взвешивание показало 154,7 мг Ni.

Для вычисления концентрации подставляем полученные данные в формулу (1):

$$\frac{x+50}{x} = \frac{154,7}{103,2}$$

откуда  $x=100,2$  мг Ni, вместо взятых 100 мг Ni. Ошибка 0,2%. Ошибка без формулы—3,2%.

В предложенном методе одну и ту же ошибку, зависящую очевидно от величины количества выделяемого металла и условий тока, мы вносим и в числитель и в знаменатель правой части нашей пропорции и таким образом восстанавливаем достаточную пропорциональность соотношения между содержанием определяемого вещества двух растворов:  $x$  и  $x+c$ .

Для проверки правильности высказанных соображений была поставлена серия опытов, проведенная на солях никеля в присутствии щавелевокислого аммония (табл. 1).

Таблица 1

Взято никеля в г	Получено никеля по электролизу в г	Ошибка в проц.	Получено никеля по электролизу, пользуясь форм. $\frac{x+c}{x} = \frac{A}{a}$	Ошибка по $\frac{x+c}{x}$ в проц.
0,0500	0,0520	4,00	0,0503	+0,60
0,0500	0,0522	4,40	0,0502	+0,40
0,0750	0,0776	3,46	0,0755	+0,66
0,0750	0,0776	3,46	0,0754	+0,53
0,1000	0,1032	3,20	0,1004	+0,39
0,1000	0,1031	3,10	0,1001	+0,09
0,1250	0,1290	3,40	0,1248	-0,34
0,0250	0,1288	3,04	0,1253	+0,24
0,1250	0,1288	3,04	0,1253	+0,24
0,1500	0,1546	3,06	0,1500	$\pm 0,00$
0,1500	0,1544	2,90	0,1502	+0,13
0,2000	0,2050	3,00	0,2004	+0,20
0,2000	0,2060	3,00	0,2004	+0,20
0,2500	0,2571	2,84	0,2506	+0,23
0,2500	0,2572	2,90	0,2505	+0,20
0,2500	0,2570	2,80	0,2415	-0,20
0,3000	0,3084	2,80	0,3005	+0,10
0,3000	0,3082	2,73	0,3016	+0,20
0,3000	0,3084	2,80	0,3005	+0,10

Из табл. 1 видно, что при определении никеля из щавелевокислого раствора процент привеса увеличивается от 2,7% до 4%, что совпадает с данными Класена. Если же пользоваться методом добавки по формуле  $\frac{x+c}{x}$ , то ошибка колеблется от 0% до 0,5%.

При всех опытах по данному методу мы брали величину  $c=0,05$  г Ni.

Для выяснения вопроса о годности применения предлагаемого метода добавки для некоторых частных случаев (например, в присутствии хрома) была поставлена вторая серия опытов.

Первый раствор ( $x$ ). Брали 20 мл раствора Ni, разбавили до 50 мл водой, прибавили 15 г щавелевокислого аммония, прибавили еще 10 мл сервокислого хрома (0,1 г Cr) и разбавили водой до 125 мл.

Второй раствор ( $x+c$ ) готовился как и первый, но с прибавлением концентрации  $c=0,05$  г.

Температуру растворов I и II во время электролиза поддерживали около 70°. Выделение никеля для I раствора шло 3 часа, а для II раствора 3,5 час. Электролиз велся током в 3—4 А при 5—6 V.

Результаты опытов даны в табл. 2.

Таблица 2

Взято никеля в г	Из щавелевокислого раствора. Содержит Cr в г	Получено никеля электролизом в г	Ошибка в проц.	Получено никеля в г, пользуясь формулой $\frac{x+c}{x} = \frac{A}{a}$	Ошибка в проц.
0,1000	—	0,1028	+2,80	0,0998	-0,20
0,1000	0,1000	0,1026	+2,80	0,0997	-0,30
0,1500	0,1000	0,1542	+2,80	0,1497	-0,20
0,1750	0,1000	0,1785	+2,00	0,1755	+0,28
0,1750	0,2000	0,1786	+2,05	0,1752	+0,11
0,2000	0,1000	0,2036	+1,80	0,2001	+0,05
0,2000	0,2000	0,2041	+2,05	0,2002	+0,10
0,2500	0,2000	0,2542	+1,70	0,2505	+0,20

При всех опытах мы брали величину  $c$  равной 0,05 г Ni.

Из таблицы 2 видно, что, если пользоваться предложенным методом добавки, то при выделении никеля из щавелевокислого раствора в присутствии хрома отклонение не превышает  $\pm 0,3\%$ .



## ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия водных растворов, 3 изд., стр. 384. 1922.
2. A. Thiel, A. Windelschmidt. Zeitschr. f. angew. Ch. 20, 1137. 1907.
3. А. Фишер, А. Шлейхер. Электроанализ, стр. 224.
4. А. Классен. Электроанализ, стр. 295.
5. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х., т. II, вып. 4, 464. 1928.
6. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х., т. X, № 7, 1302. 1937.
7. Шахкелдиан. Ж. Пр. Х., т. XI, № 4. 1938.

## The electroanalytical. Precipitation of Nickel

A. B. Schahkeldian

### Conclusion.

1) The electroanalytical precipitation of nickel from the oxalate solutions carried out by the method of addition  $\frac{x+c}{x}$  annihilates the negative effect of ammonium oxalate.

2) Using the aforesaid method we obtain the average error which not exceed 0,2 per cent, whereas in the usual method the error reaches 3-4 per cent.

## Фотоколориметрический метод определения фтора

А. Б. Шахкелдиан, Е. Сердобова

В аналитической химии одно из первых мест, в смысле чувствительности, занимает методика колориметрических и нефелометрических определений. Но эти два метода имеют целый ряд существенных недостатков:

1. При колориметрировании не принимается во внимание абсорбция растворителя, которая является иногда значительной величиной.

2. Несовершенство человеческого глаза приводит к субъективной оценке результатов.

3. Ограниченная область применения данного метода, в смысле возможности определений веществ в известных пределах концентраций (закон Бера).

4. Обычно в визуальной колориметрии способ сравнения интенсивностей окраски исследуемого раствора и стандарта путем изменения толщины слоя цветных растворов не дает возможности сделать определения непрерывными.

Для избежания указанных недостатков нами был использован селеновый фотоэлемент. Целью настоящей работы является устранение недостатка в методике определения фтора в воде (метод М. Foster'a<sup>1</sup>).

По вопросу определения фтора в воде предложено много разнообразных методов. Наиболее известен метод Steiger—Merwina<sup>2</sup>, который основан на белящем действии фтора на окисленный раствор титана. Метод de Voer'a<sup>3</sup> основан на изменении, при действии фтора, малиновой окраски смеси натриевой соли ализарин-сульфонової кислоты и азотнокислого циркония—в желтую.

Метод же М. Foster'a не требует дорогих и редких реактивов. Он основан на известном факте обесцвечивающего действия роданистого аммония на комплексный ион  $FeF_6'''$ .

Недостатками этого метода являются скачкообразность и нелинейность изменения окраски на различных участках серии определений. При содержании фтора в водах, по исследованию В. Шведова<sup>4</sup>, в пределах от 1 до 5 мг/л погрешность достигает 5—25%.

Фотоколориметрический способ определения степени окраски исследуемого раствора основан на измерении измененной интенсивности светового потока, прошедшего через исследуемый раствор, при помощи фотоэлемента.



По закону Ламберта мы имеем:

$$J = J_0 e^{-ad},$$

где  $J_0$  — интенсивность света до прохождения через поглощающую среду;  $J$  — интенсивность света после прохождения через поглощающую среду;  $d$  — толщина поглощающего слоя;  $a$  — коэффициент поглощения, не зависящий от величины  $d$  и от интенсивности светового потока, а лишь от рода поглощающего вещества и от длины волны падающего света.

При переходе к обыкновенным десятичным логарифмам получаем:

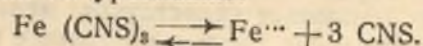
$$J = J_0 10^{-ad}.$$

По закону Бера поглощение пропорционально концентрации вещества. При этом делается не всегда правильное допущение, что молекулы при разведении не изменяются. Приложимость закона Бера самым тесным образом связана с различными химическими факторами. Для него часто наблюдаются отклонения.

Наш исследуемый окрашенный раствор  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  в воде и является примером отступления от закона Бера.

Недиссоциированные молекулы роданистого железа почти поглощают все лучи видимого спектра, начиная от оранжевых и кончая фиолетовыми, и пропускают лишь красные лучи; поэтому растворы  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  имеют красную окраску.

С другой стороны, молекулы  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  частично подвергаются диссоциации по уравнению:



Продукты диссоциации вследствие слабого поглощения видимых лучей спектра и дают почти бесцветные растворы.

Здесь, безусловно, коэффициент поглощения зависит от соотношения концентрации недиссоциированных и диссоциированных молекул  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

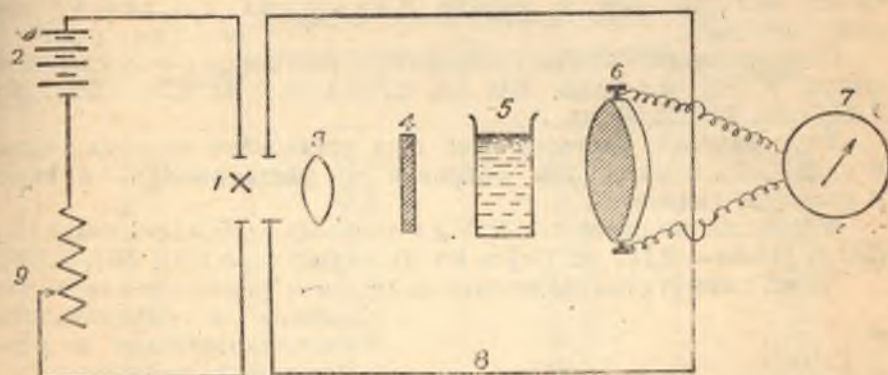
Так как при уменьшении концентрации  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  раствора растет диссоциация соли, т. е. концентрация недиссоциированных молекул уменьшается быстрее, нежели общая концентрация соли, то коэффициент поглощения не остается пропорциональным концентрации раствора. М. Foster при фотоколориметрировании фтора пользовался белым светом и снятая кривая зависимости фототока от концентрации F в растворе имела при небольшой крутизне ее скачкообразный характер.

Для повышения чувствительности определения фтора необходимо было найти способы увеличения крутизны кривой зависимости фототока от концентрации NaF и уменьшения до минимума скачков. Это может быть достигнуто, как это выяснилось нами, увеличением численного значения коэффициента поглощения путем подбора такого спектрального состава лучистой энергии, который наиболее интенсивно поглощается нашими растворами. В виду того, что водные растворы  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  наи-

более интенсивно поглощают лучи синей части спектра, мы применили синий светофильтр.

### Экспериментальная часть

На черт. 1 дана схема прибора.



Черт. 1. Схема установки фотоколориметра.

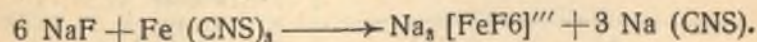
1. Лампочка накаливания — 12 V (автомобильного типа). 2. Аккумуляторы — 12 V (батарея). 3. Конденсатор. 4. Светофильтр. 5. Кюветка. 6. Селеновый фотоэлемент. 7. Гальванометр со шкалой на 100 делений с чувствительностью  $0,51 \cdot 10^{-6}$  А. 8. Кожух. 9. Реостат.

Метод работы данного фотоколориметра заключается в следующем. Испускаемый лампочкой накаливания (1) свет усиливается конденсатором (3), проходит через светофильтр (4), кюветку (5) и попадает на селеновый фотоэлемент (6), соединенный с гальванометром.

Для поддержания постоянной интенсивности накала в цепь накала включался обычный ползунковый реостат.

Нами употреблялись стеклянные фильтры и подбирались такие светофильтры, которые отмечали участок спектра, наиболее интенсивно поглощаемый данным раствором.

Определение фторида производилось по методу М. Foster'a. Обесцвечивание красного раствора происходит по реакции:



Измерение в фотоколориметре производилось следующим образом. Включали источник света, стрелка гальванометра приводилась к 100 делениям (максимальная освещаемость) путем изменения напряжения, подаваемого на лампочку накаливания, при помощи регулировочного реостата. Это напряжение фиксировалось силой фототока и поддерживалось постоянным во всех дальнейших опытах.



Чтобы исключить ошибку, даваемую адсорбцией растворителя (вода) и стекла, измеряли величину абсорбции стекла и растворителя ( $J\beta$ ), после чего измеряли абсорбцию исследуемого раствора  $J\alpha$ .

Коэффициент поглощения определяли по формуле:

$$\alpha = \lg J\beta - \lg J\alpha,$$

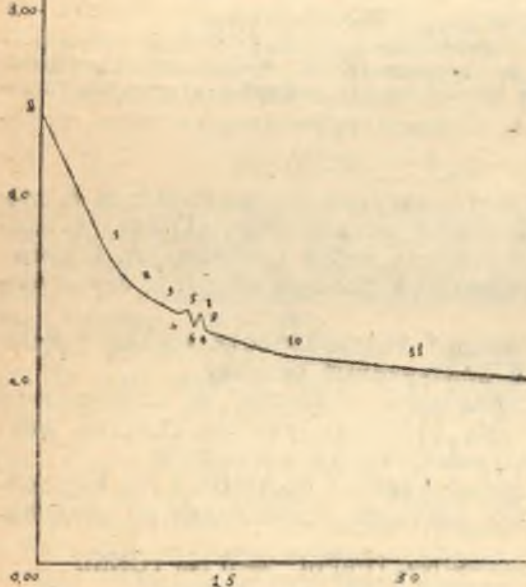
вывод которой дан в работе Давыдова и Стефановского<sup>5</sup>.

Приготавливалась серия стандартных растворов с содержанием фтора в 100 мл воды: 0,0; 0,5; 0,75; 1,00; 1,10; 1,20; 1,25; 1,30; 1,32; 1,35; 2,00; 3,00 мг.

Титр данного раствора NaF был установлен весовым путем в виде CaF<sub>2</sub>, с внесением поправки на растворимость в воде и уксусной кислоте.

В каждый из растворов NaF добавлялось по 5 мл раствора Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [1 мл = 0,143 мг Fe] и по 10 мл раствора 2,5% NH<sub>4</sub>(CNS).

Через 5 минут стояния производились измерения в фотоколориметре и определились последовательно их коэффициенты поглощения.



Черт. 2.

На основании полученных данных строили калибровочную кривую, по которой можно определять искомую концентрацию. По оси абсцисс откладывались количества мг F в 100 мл раствора NaF, по оси ординат — коэффициент поглощения растворов.

На черт. 2 приведена кривая, относящаяся к случаю работы без фильтра.

На черт. 2 видна скачкообразность кривой в интервале концентрации растворов 5, 6, 7, 8 и 9, что было ранее замечено Foster'ом.

Нами поставлена была серия опытов с изменением времени стояния

окрашенных растворов и количества вводимых реактивов [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>(CNS)], но положительных результатов в смысле выпрямления кривой мы не получали; напротив, область скачков на кривой еще больше увеличилась.

Дальше поставлена была нами серия опытов с красным светофильтром. Условия опытов были те же, что и в работе без светофильтра.

Результаты всех измерений с красным светофильтром показаны табл. 1.

Таблица 1

№ раствора	Количество F в мг в 100 мл раствора	Адсорбция стекла и растворителя $J\beta$	Адсорбция исследуемых растворов $J\alpha$	Коэффициент поглощения $\alpha$
1	0,00	98,00	32,0	3,062
2	0,50	98,0	37,9	2,586
3	0,75	98,0	43,6	2,248
4	1,00	98,0	48,8	2,008
5	1,10	98,0	50,8	1,929
6	1,20	98,0	54,5	1,798
7	1,25	98,0	56,5	1,734
8	1,30	98,0	57,8	1,695
9	1,325	98,0	59,0	1,661
10	1,35	98,0	60,0	1,633
11	2,00	98,0	71,0	1,380
12	3,00	98,0	81,0	1,210

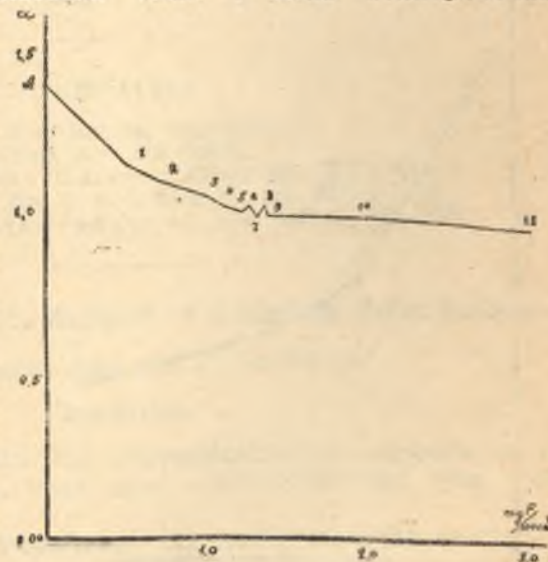
На основании результатов табл. 1 дана калибровочная

кривая, из которой видно, что измерение растворов с красным светофильтром невозможно, так как окраска раствора, с одной стороны, в красной части спектра обладает незначительной адсорбцией и, с другой стороны, красный фильтр также не устраняет скачкообразность кривой (черт. 3).

Наконец, были поставлены опыты с синим светофильтром.

Результаты всех измерений показаны в табл. 2.

На основании результатов измерения были вычислены коэффициенты поглощения одиннадцати растворов. Произведенные повторные (3 раза) измерения этих растворов показали полную



Черт. 3.



Таблица 2

№№ раство- ров	Количество F в мг в 100 мл раствора	$J\beta$	$J\alpha$	Коэффициент погло- щения $a$
1	0,00	103,0	75,5	1,364
2	0,50	"	91,0	1,126
3	0,75	"	95,0	1,084
4	1,00	"	98,5	1,046
5	1,10	"	100,5	1,025
6	1,20	"	103,0	1,000
7	1,25	"	102,0	1,010
8	1,30	"	104,0	0,990
9	1,32	"	103,0	1,000
10	1,35	"	105,0	0,980
11	2,00	"	106,0	0,971
12	3,00	"	110,0	0,936

воспроизводимость результатов. На основании полученных данных была построена калибровочная кривая, изображенная на черт. 4.



Черт. 4.

В заключение нами был произведен расчет концентраций методом сравнения с стандартом. Определив коэффициент погло-

Как видно из кривой, измерение растворов можно производить с синим светофильтром, так как окраска раствора в синей части стекла обладает значительной адсорбцией. Такой фильтр совершенно устраняет скачкообразность кривой, что весьма ценно при определении фторидов.

Таким образом, этот метод дает возможность каждый раз найти на ней стандарт для сравнения, близкий к искомому раствору, и отпадает необходимость готовить стандартные растворы для всех концентраций.

щения для исследуемого раствора  $\alpha_1$  и стандарта  $\alpha_2$ , искомую концентрацию находили из известного уравнения:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{c_1 x}{c_2}, \text{ или } c_x = \frac{\alpha_1 \cdot c_2}{\alpha_2}$$

Результаты определения даны в таблице 3.

Таблица 3

№№ раство- ров	Коэффициент погло- щения $a$	F в мг на 100 мл раствора		Ошибка в проц.
		Должно быть	Найдено	
1	2,586	0,50	Стандарт	-
1'	2,441	0,53	0,52	- 1,9
2	1,929	1,10	Стандарт	-
2'	1,808	1,15	1,16	+ 0,8
3	1,380	2,00	Стандарт	-
3'	1,270	2,20	2,17	+ 1,3
4	1,210	3,00	Стандарт	-
4'	1,112	3,29	3,26	- 1,0

Из таблицы 3 мы видим, что по данному методу ошибка в среднем не превышает 1,3%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Foster. J. Am. Chem. Soc. 54, 4464 (1932).
2. C. Steiger. J. Am. Chem. Soc. 219 (1908).
3. J. H. de Boer, J. Basart. Z. anorg. Chem. 152, 213, (1926).
4. В. П. Шведов. Ж. Пр. Х., т. 9, вып. 12, стр. 2317 (1936).
5. А. Давыдов, В. Стефановский. Зав. лаб. 7, 640 (1934).

## The photocolorimetric Method of Fluorine determination

A. B. Schahkeldian and E. Serdobova

## Conclusion

1) It is ascertained that the photocolorimetric determination of fluor by Foster's method, when using a blue lightfilter, give good results.

2) Having the plotted curve ons can readily find the concentration.

3) The average error does not exceed 1,3% of the determined value, what is quite sufficient, considering the small contents of fluor in examined substances.



## Потенциометрическое определение кальция

Ф. К. Фишер

Потенциометрическое определение кальция представляет большой интерес как с точки зрения общей аналитической химии, так и в смысле применения этого метода в фабрично-заводских лабораториях для контроля производства. Потенциометрические методы анализа имеют значительное преимущество перед весовыми в отношении скорости выполнения, а также перед визуальными объемными методами в смысле точности результатов анализа. К сожалению, в настоящее время мы еще не имеем четко разработанного метода определения кальция.

Работы разных авторов за последние годы велись, главным образом, в направлении непосредственного оттитрования кальция щавелевокислым натрием или аммонием. А. Ringbom<sup>1</sup> титровал раствор азотнокислого кальция щавелевокислым натрием с применением серебряного индикаторного электрода, пользуясь им в качестве электрода II рода. Серебряный электрод до употребления был электролитически посеребрен из раствора серебряно-цианистого калия и затем анодной обработкой из раствора щавелевокислого натрия покрыт щавелевокислым серебром. В титруемый раствор азотнокислого кальция до титрования было прибавлено 2 мл 0,1 мол раствора  $\text{AgNO}_3$ . Автор на основании полученных им результатов титрования считает возможным применение этого метода определения кальция для не слишком разбавленных растворов и в присутствии лишь незначительных количеств других солей. Авторы С. А. Nierstrasz и Н. С. Tendeloo<sup>2</sup>, осаждавая кальций также в виде оксалата, применяли золотые и платиновые электроды.

Поставленные нами опыты титрования кальция щавелевокислым натрием с применением серебряного электрода, предварительно электролитически посеребренного и покрытого щавелевокислым серебром, показали, что при содержании в литре менее 2 г кальция скачка потенциала в эквивалентной точке совершенно не удается выявить. Даже при титровании 0,1—норм. раствора азотнокислого кальция скачок получается довольно расплывчатый. При титровании 0,1 мол. раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  скачок наступает более ясно, но не строго в эквивалентной точке. Результаты всегда получались пониженные.

Титрование раствора хлористого кальция щавелевокислым аммонием с применением платинового электрода также не давало желаемых результатов. Скачки получались не всегда и часто не в эквивалентной точке.

На основании результатов наших исследований мы пришли к выводу, что методы непосредственного осаждения кальция в виде оксалата с применением серебро-сереброоксалатного и платинового электродов интересны пока только с теоретической стороны, но для практического повседневного анализа требуют дальнейшего изучения и уточнения. Наша дальнейшая работа поэтому была направлена на разработку методики потенциометрического определения кальция по методу титрования остатка осадителя. В качестве осадителя нами был избран ферроцианид калия. Ферроцианид калия осаждаст ион кальция с образованием белого мелкокристаллического осадка. Осадок этот при осаждении кальция избытком ферроцианида из нейтрального или слабо аммиачного раствора, по исследованиям разных авторов<sup>3</sup>, соответствует формуле  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ . Такого же состава получается осадок, по исследованиям И. Тапанова<sup>4</sup>, и при осаждении кальция из уксуснокислого раствора.

Ферроцианидом калия пользуются в аналитической практике не только для качественного открытия кальция, но и для его количественного определения. Масchia<sup>5</sup> разработал метод количественного отделения кальция ферроцианидом калия от стронция и бария.

Ферроцианид калия, по нашим исследованиям, может быть использован и для потенциометрического определения кальция. Разработанный нами метод принципиально состоит в следующем: ион кальция осаждается из нейтрального раствора избытком ферроцианида калия. Раствор с осадком доводится водой до метки и фильтруется. В аликвотной части фильтрата избыток ферроцианида оттитровывается потенциометрически раствором сернокислого цинка. Осадок  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$  значительно растворим в воде и поэтому из водного раствора кальций осаждается неполностью. В спиртовой же среде растворимость этого осадка значительно уменьшается. Более полное осаждение кальция получается при значительном избытке осадителя—ферроцианида калия. Уменьшение растворимости калий-кальций-ферроцианида способствует также увеличению концентрации ионов калия в растворе. Более быстрое осаждение кальция достигается нагреванием раствора при осаждении. Все эти моменты нами были учтены при разработке предлагаемой методики потенциометрического определения кальция. Приняты также во внимание практические указания А. Rauch'a<sup>6</sup> и Б. П. Никольского<sup>7</sup>, которые разработали потенциометрический метод определения калия ферроцианидом кальция.

Осаждение нами производилось при температуре 75° в 22-процентной (объем.) спиртовой среде. А. Rauch для осаждения калия в виде  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$  предлагает 33% спиртовую среду, но опыты, поставленные нами с такой концентрацией спирта, давали неудовлетворительные результаты, так как при этой концентрации выкристаллизовывается  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , который трудно растворим



в спирту. Для увеличения концентрации ионов калия к раствору, взятому для осаждения кальция, прибавлялся KCl.

Для проверки точности выработанной нами методики были поставлены опыты определения кальция как в чистом растворе хлористого кальция различной концентрации, так и в присутствии ионов Na, NH<sub>4</sub>, Mg, Sr, Ba, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>. Были также поставлены опыты определения Ca в нескольких образцах известняков и в цементах.

### Экспериментальная часть

#### Определение кальция из чистого раствора

Для определения кальция из чистого раствора нами был приготовлен титрованный раствор хлористого кальция. Титр этого раствора был установлен весовым путем по оксалатному методу со взвешиванием осадка в виде CaO. Из этого раствора мы брали в мерную колбочку на 110 мл от 5 до 35 мл, содержащих от 25 до 190 мг Ca, добавляли воды до 50 мл, 2 г KCl и 25 мл 96% спирта. Колбочка с раствором ставилась в нагретую до 75° воду и через 8—10 минут кальций медленно при постоянном взбалтывании осаждался 25 мл раствора ферроцианида калия (около 80 г K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O в литре). После прибавления осадителя раствор с осадком вновь ставился на 30—40 минут в нагретую воду, температура которой поддерживалась около 75°. За это время осадок K<sub>2</sub>CaFe(CN)<sub>6</sub> хорошо оседает и раствор над осадком становится прозрачным. После охлаждения раствора с осадком до комнатной температуры он был доведен водой до метки и профильтрован. Для фильтрации мы пользовались Шоттовским кварцевым фильтром марки 1-G-3. Можно фильтровать и через обыкновенный сухой плотный фильтр, но в этом случае первые 2-3 мл фильтрата отбрасывают. Из фильтрата мы взяли 100 мл и оттитровали потенциометрически избыток ферроцианида калия 0,1 мол. раствором сульфата цинка (28,76 г ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 10 мл 2 норм. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в литре).

Потенциометрическое титрование ферроцианида калия сульфатом цинка принципиально состоит в следующем. Если к раствору ферроцианида калия прибавить небольшое количество ферроцианида калия и в этот раствор поместить платиновый электрод, то последний принимает определенный потенциал, зависящий от соотношения концентраций ионов Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> и Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Окислительный потенциал платинового электрода, погруженного в раствор ферри-ферроцианида, определяется уравнением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}$$

Потенциал этой системы обратно пропорционален концентрации ионов Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>. При титровании этого раствора сульфатом

цинка концентрация ионов Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> остается постоянной, ионы же Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> осаждаются (3Zn<sup>2+</sup> + 2KFe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> = K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>), концентрация их постепенно уменьшается и потенциал медленно возрастает. В эквивалентной точке концентрация ионов Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> резко изменяется и вследствие этого получается резкий скачок в изменении потенциала.

Потенциал после каждого нового прибавления сульфата цинка устанавливается не сразу. Для более быстрой установки потенциала некоторые авторы рекомендуют титровать при 50—80°. Исследования Е. Веггепеске<sup>8</sup>, тщательно изучившего титрование цинка ферроцианидом, однако, показали, что титрование при 70° всегда дает уменьшенные результаты (до 1%). Более точные результаты получаются при титровании на холоду, но в этом случае установление потенциала происходит довольно вяло. Более быстро устанавливается потенциал при прибавлении к титруемому раствору K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Энергичное перемешивание раствора при титровании также способствует более быстрому установлению потенциала.

При наших исследованиях потенциометрическое оттитрование избытка ферроцианида было выполнено по следующей методике: 100 мл фильтрата, полученного после отфильтрования осадка калия-кальция-ферроцианида, помещают в стакан емкости в 500 мл, прибавляют 300 мл воды, 10 мл насыщенного раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 мл 3-процентного раствора K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. В раствор помещают индикаторный электрод—гладкая платина в виде небольшой спирали или пластинки (50—80 мм<sup>2</sup>)—и оттитровывают его 0,1 мол. раствором сульфата цинка. В начале титрования ZnSO<sub>4</sub> прибавляют целыми мл, а вблизи эквивалентной точки строго одинаковыми количествами по 0,05 мл. В процессе титрования раствор с осадком все время перемешивают механической мешалкой (с мотором) со скоростью около 400 оборотов в минуту. В качестве вспомогательного электрода может быть использован насыщенный каломелевый электрод, который соединяют с титруемым раствором электролитическим ключом, также наполненным насыщенным раствором KCl.

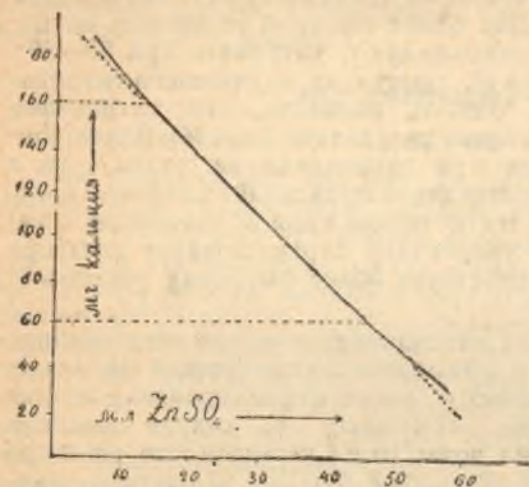
Потенциал при титровании нами измерялся как потенциометром, так и с помощью обычной линейки. Нулевым инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью 0,9·10<sup>-7</sup>. После каждого нового прибавления ZnSO<sub>4</sub> потенциал обычно устанавливается в начале титрования через 2—3, а вблизи эквивалентной точки через 3—5 минут.

Число мл ZnSO<sub>4</sub>, затраченных на титрование, можно определить по наиболее крутому участку кривой, полученной при отложении по ординате величин электродвижущих сил после каждого нового прибавления сульфата цинка, а по абсциссе—числа мл прибавленного ZnSO<sub>4</sub>. Конец титрования может быть также определен по таблице титрования вычислением после каждого нового прибавления сульфата цинка дифференциального



отношения  $\frac{\Delta E}{\Delta C}$  ( $c = \text{мл ZnSO}_4$ ). Максимальное значение этого отношения можно принять за конец титрования.

Сопоставляя графически зависимость между количеством взятого для определения кальция и числом *мл* раствора сернокислого цинка, пошедших на оттитрование избытка ферроцианида калия, считая на весь фильтрат, нами была получена кривая, изображенная на приведенном ниже чертеже.



Кривая зависимости между количеством кальция, взятым для определения, и числом *мл* раствора сернокислого цинка, пошедших на оттитрование избытка ферроцианида.

объясняется, главным образом, заметной растворимостью осадка, а отступление в правой части — недостатком избытка ферроцианида калия.

Для вычисления результатов анализа по методу титрования избытка осадителя обычно устанавливают титр осадителя и его соотношение с раствором, которым оттитровывают его избыток. Таким приемом можно пользоваться только в том случае, если получающийся при осаждении осадок очень мало растворим. Осадок  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$  даже в 22-процентной спиртовой среде немного растворим, и поэтому при оттитровании фильтрата сульфат цинка идет не только на избыток осадителя  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , но и на осаждение ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , находящихся в растворе, вследствие некоторой растворимости  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ . При установке же соотношения растворов  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в последнем отсутствует  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ .

А. Рауч по этому предлагает, как при осаждении калия ферроцианидом кальция, так и при установке соотношения растворов  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , насытить последний  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ , внося его в раствор  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  в виде суспензии. При нашей работе такой способ установки титра раствора  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  или  $\text{ZnSO}_4$

Как видно из чертежа, кривая имеет прямолинейный ход только в средней части для количества кальция от 60 до 160 *мг*. При опытах, поставленных с количеством кальция менее 60 *мг* и более 160 *мг*, пошло на оттитрование избытка ферроцианида калия больше вычисленного количества раствора  $\text{ZnSO}_4$

и результаты получаются значительно ниже — в некоторых случаях до 4 *мг*. Отступление в левой части кривой очевидно

и соотношения этих растворов давал хорошие результаты, но оказался мало удобным в выполнении. Для насыщения спиртового раствора, из которого осаждается кальций ферроцианидом калия-кальция, даже при постоянном взбалтывании требуется не менее 30—40 минут. Более удобным оказался прием непосредственной установки титра  $\text{ZnSO}_4$  относительно кальция, как это рекомендует Б. П. Никольский (loc. cit.) при определении калия ферроцианидом кальция. Этот способ исключает необходимость установки соотношения растворов  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{ZnSO}_4$  и учитывает растворимость осадка  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ .

Определение титра сульфата цинка относительно Ca по этому способу производится следующим образом. В 5—6 колбочках на 110 *мл* берут разные количества *мл* раствора  $\text{CaCl}_2$ , содержащих от 60 до 150 *мг* Ca. Титр раствора предварительно устанавливают весовым путем по оксалатному методу. Удобно пользоваться раствором, содержащим 4—5 г кальция в литре. Раствор  $\text{CaCl}_2$  во всех колбочках доводится водой до 50 *мл*, прибавляют 2 г  $\text{KCl}$ , 25 *мл* 96% спирта, ставят на 10 минут в нагретую до 75° воду и прибавляют при постоянном взбалтывании по 25 *мл* раствора ферроцианида калия (80 г соли в литре). После 30-минутного нагревания при 75° раствору дают остыть до комнатной температуры, доводят водой до метки и фильтруют. 100 *мл* фильтрата оттитровывают потенциметрически раствором  $\text{ZnSO}_4$ .

Все операции осаждения, фильтрования и оттитрования избытка ферроцианида калия при установке титра производятся с соблюдением тех же условий, как и при определении кальция в исследуемом растворе.

Титр раствора  $\text{ZnSO}_4$  относительно кальция вычисляется по следующей формуле:

$$T_{\text{ZnSO}_4/\text{Ca}} = \frac{a_n - a_1}{n_1 - n},$$

где  $a_1$  — количество грамм кальция в колбочке с наименьшим содержанием Ca,  $a_n$  — количество грамм кальция в колбочке с большим содержанием Ca,  $n_1$  — количество *мл*  $\text{ZnSO}_4$ , пошедших на оттитрование избытка ферроцианида калия в фильтрате от пробы с наименьшим содержанием Ca (в пересчете на весь фильтрат),  $n$  — количество *мл*  $\text{ZnSO}_4$ , пошедших на оттитрование всего фильтрата от пробы с большим содержанием Ca.

Способы вычисления титра раствора  $\text{ZnSO}_4$  наглядно показывает табл. 1.

Для выяснения изменения величины титра  $\text{ZnSO}_4$  в зависимости от количества взятого для его определения кальция, была поставлена серия опытов с различными количествами Ca (от 20 до 180 *мл*). Результаты показали, что титр  $\text{ZnSO}_4/\text{Ca}$  получается более или менее постоянным при употреблении кальция для его определения от 60 до 160 *мг*.



Таблица 1.

Определение титра раствора  $ZnSO_4$  относительно Са

Взято г Са для определе- ния титра	Пошло мл $ZnSO_4$ на оттит- рование фильт- рата в пересче- те на весь фильтрат	Разность		Титр $ZnSO_4/Са$ $\frac{a_n - a_1}{n_1 - n}$
		в г кальция ( $a_n - a_1$ )	в мл $ZnSO_4$ ( $n_1 - n$ )	
0,0613	46,82	—	—	
0,0766	41,38	0,0153	5,44	0,00281
0,1022	32,27	0,0409	14,55	0,00288
0,1277	23,38	0,0664	23,44	0,00283
0,1431	17,81	0,0818	29,01	0,00283
0,1635	10,97	0,1022	35,85	0,00285
			Среднее	0,002845

Раствор сульфата цинка очень стоек и может быть сохранен продолжительное время. Раствор же ферроцианида калия даже при хранении в темной склянке не обладает большим постоянством и количество мл  $ZnSO_4$ , необходимых для оттитрования избытка ферроцианида при одном и том же количестве кальция, меняется с течением времени. Рационально поэтому при массовых анализах через каждые 3—4 дня параллельно с испытуемыми пробами поставить 1—2 контрольные пробы с 70—75 мг кальция.

Результаты анализа вычисляются по формуле:

$$Ca = a_1 + (n_1 - n_2) \cdot T_{ZnSO_4/Са},$$

где  $a_1$  — количество грамм Са в контрольной пробе,  $n_1$  — количество мл  $ZnSO_4$ , пошедшее на оттитрование избытка ферроцианида калия в контрольной пробе с пересчетом на весь фильтрат,  $n_2$  — количество мл  $ZnSO_4$ , пошедшее на оттитрование избытка ферроцианида калия в фильтрате исследуемой пробы.

Результаты, полученные при определении Са в чистом растворе хлористого кальция, даны в табл. 2.

Опыты, поставленные с количеством кальция менее 60 и более 160 мг, давали пониженные результаты — в некоторых случаях до 4 мг.

Результаты табл. 2 являются средними из 2—5 анализов. В табл. 3 приведены данные, полученные при параллельных опытах с одинаковыми количествами кальция.

Из табл. 2 и 3 видно, что при определении кальция из чистого раствора  $CaCl_2$ , содержащего в 50 мл от 60 до 160 мг, описанная методика дает результаты почти одинаковой точности с весовым методом. Крайние отклонения при параллельных опытах не превышают 0,8 мг кальция.

Таблица 2

Определение Са из чистого раствора хлористого кальция

Взято		Найдено Са в г	Разница в мг
Са в мл	Са в г		
5	0,0276	0,0242	— 3,4
10	0,0551	0,0543	— 0,8
12	0,0661	0,0664	+ 0,3
15	0,0826	0,0824	— 0,2
20	0,1102	0,1103	+ 0,1
25	0,1377	0,1379	+ 0,2
28	0,1543	0,1542	— 0,1
30	0,1653	0,1655	+ 0,2
32	0,1763	0,1756	— 0,7
33	0,1818	0,1809	— 0,9

Таблица 3

Параллельные опыты определения кальция из одинакового количества раствора хлористого кальция

№№ опытов	Взято кальция в г	Найдено кальция в г	Разница в мг
1	0,0826	0,0822	— 0,4
2	0,0826	0,0828	+ 0,2
3	0,0826	0,0824	— 0,2
4	0,0826	0,0821	— 0,5
5	0,1102	0,1106	+ 0,4
6	0,1102	0,1100	— 0,2
7	0,1102	0,1104	+ 0,2
8	0,1102	0,1099	— 0,3
9	0,1102	0,1106	+ 0,4
10	0,1377	0,1379	+ 0,2
11	0,1377	0,1383	+ 0,6
12	0,1377	0,1375	— 0,2

Определение кальция в присутствии других ионов

Для выяснения влияния на точность определения кальция присутствия в растворе ионов  $Na$ ,  $NH_4$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $SO_4''$  и  $NO_3'$  к чистому раствору хлористого кальция были прибавлены различные количества солей с указанными выше ионами. Ионы  $Na$ ,  $NH_4$ ,  $Sr$  и  $Ba$  были прибавлены в виде хлористых солей, а  $SO_4''$  и  $NO_3'$  в виде солей калия.

Методика определения кальция была сохранена прежняя. Раствор хлористого кальция, после прибавления указанных



солей, каждый раз был доведен до 50 мл. Результаты анализа, полученные при этих опытах, даны в табл. 4.

Таблица 4

Определение кальция в присутствии Na, NH<sub>4</sub>, Mg, Sr, Ba, SO<sub>4</sub>'' и NO<sub>3</sub>'

№№ опытов	Взято кальция в г	Прибавлено (в г)		Найдено кальция в г	Разница в мг
1	0,1377	Ba	0,0168	0,1375	- 0,2
2	0,1377		0,0281	0,1390	+ 1,3
3	0,1102	Sr	0,0092	0,1106	+ 0,4
4	0,1102		0,0061	0,1100	- 0,2
5	0,1377	Mg	0,0043	0,1376	- 0,1
6	0,1377	.	0,0065	0,1388	+ 1,1
7	0,1377	.	0,0086	0,1396	+ 1,9
8	0,1377	KNO <sub>3</sub>	0,2	0,1380	+ 0,3
9	0,1377	KNO <sub>3</sub>	0,5	0,1375	- 0,2
10	0,1377	NaCl	0,5	0,1378	+ 0,1
11	0,1377	.	0,3	0,1381	+ 0,4
12	0,1377	NH <sub>4</sub> Cl	0,15	0,1375	- 0,2
13	0,1377	.	0,2	0,1382	+ 0,5
14	0,1377	.	0,3	0,1390	+ 1,3
15	0,1102	SO <sub>4</sub> ''	0,0035	0,1106	+ 0,4
16	0,1102	.	0,0065	0,1100	- 0,2
17	0,1102	.	0,0097	0,1093	- 1,1

Примечание. Результаты табл. 4 являются средними из 2—3 опытов с максимальным расхождением между отдельными опытами на 0,6 мг.

Как видно из табл. 4, на точность определения кальция не влияет присутствие в литре исследуемого раствора до 350 мг бария, 200 мг стронция и 100 мг магния. При большем содержании этих солей результаты получаются повышенные, так как в спиртовой среде от избытка ферроцианида калия они также частично осаждаются<sup>9</sup>. Соли KNO<sub>3</sub> и NaCl не оказывали влияния при содержании их до 10 г в литре. Опытов с большим количеством этих солей не было поставлено. NH<sub>4</sub>Cl не влияет при содержании его в литре до 3 г. Ион SO<sub>4</sub>'' может присутствовать только в количестве до 150 мг в литре; при большем содержании SO<sub>4</sub>'' кальций выпадает в осадок в виде CaSO<sub>4</sub> до прибавления ферроцианида калия при создании спиртовой среды, и вследствие этого результаты получаются пониженные.

Определение кальция в известняках и цементах

Опыты, поставленные с чистым раствором хлористого кальция в присутствии других ионов, показали, что описанная методика дает достаточно точные результаты только при сравнительно небольшом присутствии ионов магния. Поэтому нами были выбраны такие образцы известняков, которые заведомо содержали небольшие количества магния. Были поставлены

опыты с одним образцом кристаллического исландского шпата и с двумя образцами мрамора. Также были поставлены опыты определения CaO в двух образцах цемента.

Определение кальция в исландском шпате и первом образце мрамора было выполнено следующим образом: навеска в 1 г растворялась в возможно малом количестве HCl. После растворения навески раствор был прокипячен для удаления CO<sub>2</sub> и избытка кислоты. Раствор затем был нейтрализован в присутствии метилоранжа слабым аммиаком, не содержащим углекислоты. Нейтрализованный раствор был перенесен в мерную колбу на 250 мл и доведен водой до метки. Из этого раствора мы брали в мерную колбочку на 110 мл 50 мл и осаждали кальций в присутствии KCl и спирта 25 мл раствором ферроцианида калия по описанной выше методике.

В мраморе № 2 (табл. 5), содержащем небольшое количество железа, определение кальция производилось следующим путем: после растворения 1 г мрамора в небольшом количестве HCl раствор нагревался до кипения и для окисления железа по каплям прибавлялось около 0,5 мл HNO<sub>3</sub> (конц.). После окисления железа раствор еще нагревался минут 10 для удаления избытка кислот и окислов азота и разбавлялся горячей водой до 60—70 мл. Из этого раствора железо осаждалось слабым аммиаком и избыток последнего был удален кипячением. Фильтрат после железа был перенесен в мерную колбу на 250 мл и доведен водой до метки. Из этого раствора для определения кальция мы брали по 50 мл.

Для определения окиси кальция в портланд-цементе сначала была выделена кремнекислота (и нерастворимое) выпариванием навески в 1 г с HCl (без сплавления), из фильтрата от SiO<sub>2</sub> были осажжены алюминий и железо аммиаком и после удаления из-

Таблица 5

Определение окиси кальция в известняках и портланд-цементе

Взято для анализа	Найдено весовым путем, в проц.		Найдено потенциметрическим титрованием, в проц.			Разница в проц.
	При отдельных опытах	В среднем	I опыт	II опыт	Средн.	
Исландский шпат . . .	55,95	55,95	55,80	55,88	55,84	- 0,11
Мрамор № 1 . . . . .	55,95	55,43	55,60	55,70	55,65	+ 0,22
Мрамор № 2 . . . . .	55,45	52,20	52,10	52,18	52,14	- 0,06
Цемент № 1 . . . . .	52,15	63,00	63,28	63,16	63,22	+ 0,22
Цемент № 2 . . . . .	52,25	62,73	62,86	62,94	62,90	+ 0,17
	62,95					
	63,05					
	62,70					
	62,75					



бытка аммиака кипячением фильтрат был перенесен в мерную колбу на 250 мл и доведен водой до метки. Из этого фильтрата, как и при анализе известняков, мы брали для осаждения кальция по 50 мл.

Результаты, полученные при этих опытах, даны в табл. 5. Из табл. 5 видно, что при анализе известняков и цемента были получены результаты, отличающиеся от результатов весового анализа до 0,3%.

### Выводы

1. Разработана методика потенциометрического определения кальция ферроцианидом калия. Кальций осаждается в спиртовой среде в присутствии KCl избытком ферроцианида калия и избыток последнего оттитровывается потенциометрически раствором сульфата цинка.

2. Для чистых растворов хлористого кальция этот метод дает отклонения от весового оксалатного метода при определении от 60 до 160 мг кальция не более чем на  $\pm 0,5$  мг.

3. Точность определения кальция не уменьшается при наличии в литре исследуемого раствора до 350 мг бария, 200 мг стронция и до 100 мг магния. Также не оказывают влияния на точность результатов анализа соли  $KNO_3$  и NaCl при содержании их в литре до 10 г. Ион  $SO_4^{2-}$  может присутствовать до 150 мг, а ион  $NH_4^+$  до 1 г в литре исследуемого раствора.

4. Метод этот может быть применен для определения кальция в природных минералах, минеральном сырье и продуктах промышленности с малым содержанием магния. Перед весовым методом он имеет значительное преимущество в смысле скорости выполнения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ringbom. Zeitschrift für physikalische Chemie, Abt. A, B. 173, H. 3, S. 198. 1935. Zeitschrift f. anal. Chemie, B. 106, S. 52. 1936.
2. C. A. Nierstrasz u. H. J. C. Tendeloo. Zentralblatt. B. 2, S. 1653, 1934.
3. I. Brown. Journ. Chem. Soc. (London) 91, 1826. 1907. Zeitschr., f. Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, B. 33, S. 149. 1927.
4. F. Тапанажев. Zeitschr. f. anorg. Chemie, B. 172, S. 403. 1928.
5. Macchia. Chemiker Zeitung, 52, № 28, S. 281. 1928.
6. A. Rauch. Zeitschrift für anorg. Chemie, B. 160, S. 77. 1927.
7. Б. Никольский и Лавров. Труды Ленингр. Отд. Инст. удобрений и агропочв. 17, 45, 1933.
8. E. Brennecke. Zeitschrift f. anal. Chemie, B. 86, S. 175. 1931.
9. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Syst. Nr 59. 1930.

## Dosage potentiométrique de calcium

F. K. Fischer

### Résumé

1) On précipite calcium dans une solution alcoolhydrique en présence de kalium-chlorid avec un excès de kalium ferrocyanid, après quoi on retire son excès par le sulfate de zinc.

2) Pour les solutions de calcium chlorid pur au cours du dosage de 60—160 mg, de calcium cette méthode produit des résultats qui ne diffèrent de la méthode gravimétrique qu'à—0,5 mg.

3) L'exactitude du dosage de calcium n'est pas diminuée par la présence de barium jusqu'à 350 mg dans 1 l. de strontium jusqu'à 200 mg et de magnium jusqu'à 100 mg. De même elle n'est pas entravée par la présence de kaliumnitrat et natrium-chlorid jusqu'à 10 gr et d'ammoniumchlorid jusqu'à 3 gr dans 1 l.

4) On peut employer cette méthode pour le dosage de calcium dans les minéraux natifs, substances minérales et produits industriels. Elle a une grande préférence sur le dosage gravimétrique par rapport au temps d'exécution.



## Потенциометрическое определение железа в присутствии алюминия и титана

Ф. К. Фишер и В. И. Воловицкий

Определение железа в присутствии алюминия и титана представляет большой практический интерес как с точки зрения контроля минерального сырья для ряда производств, так и с точки зрения анализа горных пород. При анализе горных пород железо обычно осаждается после выделения  $\text{SiO}_2$  вместе с алюминием, а если присутствует титан, то вместе и с ним, раствором аммиака и после отфильтрования и растворения осадка в серной или соляной кислоте восстанавливается каким-нибудь из восстановителей: металлическим цинком, двуххлористым оловом, сернистым ангидридом или сероводородом. Восстановленное железо затем оттитровывается перманганатом или бихроматом. Определение железа с помощью указанных восстановителей требует большой затраты времени и дает более или менее точные результаты только в определенных условиях.

Наиболее удобный и часто применяемый метод восстановления железа металлическим цинком дает неточные результаты в случае присутствия даже незначительных количеств титана. Металлический цинк восстанавливает не только железо, но и титан, который затем оттитровывается перманганатом вместе с железом.

Восстановление железа сероводородом довольно кропотливо и результаты часто получаются повышенные<sup>1</sup>. Метод восстановления железа сернистым ангидридом дает более точные результаты, но является мало удобным в том отношении, что после восстановления железа необходимо тщательно удалить из раствора  $\text{SO}_2$  также восстанавливающий ион  $\text{MnO}_4^-$ .

При восстановлении железа двуххлористым оловом получают точные результаты только при строгом соблюдении определенных условий. По Гиллебранду, восстановление должно производиться в малом объеме и избыток двуххлористого олова не должен превышать 0,25 мл при содержании 50 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в литре.

Практика нашей работы показала, что железо в присутствии алюминия и титана более удобно определить потенциометрическим титрованием растворами хлористой или сернистой кислоты хрома. Растворы двухвалентного хрома являются восстановителями и поэтому железо до оттитрования должно быть окислено.

Растворы двухвалентного хрома в качестве восстановителей неоднократно применялись разными авторами, главным образом, для потенциометрического определения металлов и отдельных компонентов в спецсталях и ферросплавах. E. Zintl и P. Zaimis<sup>2</sup> определяли хром и ванадий в спецсталях и ферросплавах, используя в качестве восстановителя раствор хлористой закиси хрома. Тем же восстановителем E. Zintl и G. Riepäcker<sup>3</sup> определяли медь в присутствии некоторых других металлов, а E. Zintl и F. Schloffer<sup>4</sup>—железо, медь и мышьяк при совместном их присутствии, H. Brintzinger и W. Schieferdecker<sup>5</sup> применяли хлористую закись хрома для определения титана в присутствии железа. H. Brintzinger и F. Oschatz<sup>6</sup> изучили титрование хлористой закисью хрома солей молибденовой кислоты. W. M. Thornton<sup>7</sup> применял в качестве восстановителя не  $\text{CrCl}_2$ , а  $\text{CrSO}_4$ . Также А. Занько и М. Шлякман<sup>8</sup> применяли сернистую закись хрома для потенциометрического определения хрома, ванадия и молибдена при совместном их присутствии и разработали методику определения этих элементов в спецсталях. Кроме того, рядом других авторов разработаны методики потенциометрического определения растворами двухвалентного хрома серебра, окисной ртути, сурьмы, олова, золота и др. как из чистых растворов их солей, так и в присутствии других катионов.

В качестве растворов для восстановления железа нами были изучены  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{CrSO}_4$ . Способы приготовления этих растворов в настоящее время уже достаточно хорошо разработаны и описаны в книжке „Потенциометрия“<sup>9</sup> и в статье А. Занько и Стефановского<sup>10</sup>. В процессе работы мы могли убедиться, что раствор  $\text{CrSO}_4$  более устойчив, чем раствор  $\text{CrCl}_2$ , и способ его приготовления более прост. Вся наша экспериментальная работа поэтому была выполнена, главным образом, с раствором сернистой закиси хрома. Нами был поставлен ряд опытов потенциометрического определения железа в чистом растворе  $\text{FeCl}_2$ , а также в присутствии ионов алюминия, титана, кальция, магния, калия и натрия. Разработанная методика затем была применена для определения железа в глине, фосфорите, боксите, сидерите и цементе.

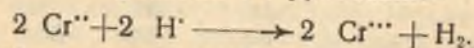
### Приготовление и хранение раствора сернистой закиси хрома

Раствор  $\text{CrSO}_4$  нами готовился по Thornton'у (loc. cit.) с изменениями, внесенными А. Занько и М. Шлякман (loc. cit.). Приготовление  $\text{CrSO}_4$  принципиально состоит в том, что раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  восстанавливается в кислой среде без доступа воздуха (в атмосфере  $\text{CO}_2$ ) металлическим цинком до  $\text{CrSO}_4$ . Стойкость раствора  $\text{CrSO}_4$  даже без доступа воздуха в значительной степени зависит от чистоты применяемых реактивов и цинка. В качестве исходной соли поэтому берут не  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , а  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , который двойной перекристаллизацией может быть получен в достаточно чистом виде. Для приготовления 1 л



0,1—норм. раствора  $\text{CrSO}_4$  берут в колбу Эрленмейера на 300 мл около 20 г перекристаллизованного  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (на 20—25% больше, чем это требуется по расчету), прибавляют 20—25 мл воды и 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. в. 1,84). Полученный раствор охлаждают под краном и прибавляют по каплям этиловый спирт до тех пор, пока раствор не приобретает чистый темнозеленый цвет. Раствор трехвалентного хрома переливают в фарфоровую чашку и осторожно нагревают до полного удаления продуктов окисления спирта и затем разбавляют водой до литра. Раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  затем нагревают до 50—60° и медленно пропускают через редуктор Джонса, плотно наполненный чистым металлическим цинком—лучше в виде тонких пластинок.

До заполнения редуктора рационально цинк предварительно амальгировать подкисленным раствором  $\text{HgSO}_4$ . Лучший раствор  $\text{CrSO}_4$  в смысле стойкости нами был получен при заполнении редуктора электролитическим цинком. Раствор  $\text{CrSO}_4$  собирают непосредственно в склянке, предназначенной для хранения этого раствора. Склянку эту перед соединением с редуктором заполняют углекислым газом. Раствор  $\text{CrSO}_4$  пропускают через редуктор Джонса со скоростью 5—8 мл в минуту. При такой скорости пропускания раствор выходит из редуктора с явно голубой окраской—цвет раствора двухвалентного хрома. По окончании восстановления редуктор вместе с пробкой снимают со склянки и по возможности быстрее закрывают ее другой резиновой пробкой, через которую проходит сифон, соединенный с бюреткой, и трубки для впускания и выпуска водорода. Раствор  $\text{CrSO}_4$  хранится в атмосфере водорода, препятствующей течению реакции по уравнению:



Для лучшего предохранения раствора от доступа воздуха пробка нами была залита менделеевской замазкой. Приготовление и хранение раствора более детально поясняют черт. 1 и 2.

Углекислый газ нами был получен в аппарате Киппа из мрамора и  $\text{HCl}$ . Для получения углекислого газа, свободного от кислорода, мы пользовались приемом, описанным Гаттерманом<sup>11</sup>. После аппарата Киппа  $\text{CO}_2$  был пропущен через 2 промывалки Дрекслея с раствором уксуснокислого свинца, подкисленным  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и с конц. серной кислотой.

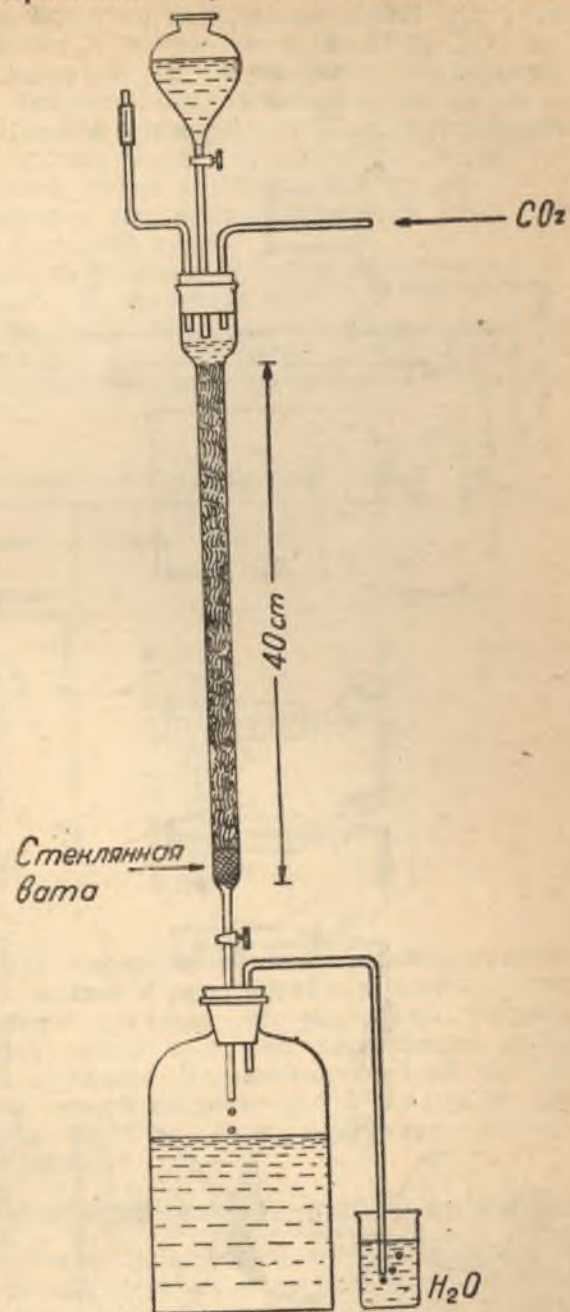
Водород также был получен в аппарате Киппа из металлического химически чистого цинка и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пропущен через 3 промывалки Дрекслея: с 10-процентным раствором  $\text{KOH}$ , с 2-процентным раствором сулемы и с титруемым раствором  $\text{CrSO}_4$ . При восстановлении хрома электролитическим цинком и при хранении раствора  $\text{CrSO}_4$  в атмосфере водорода титр его практически не изменялся в течение двух недель.

Титр раствора  $\text{CrSO}_4$  устанавливался потенциометрическим титрованием по 0,1—норм. титрованному раствору  $\text{FeCl}_3$ . Титр последнего был определен весовым путем осаждением железа

аммиаком. Потенциометрическое титрование выполнялось, как описано ниже, для определения железа в чистом растворе  $\text{FeCl}_3$ .

#### Определение железа в чистом растворе

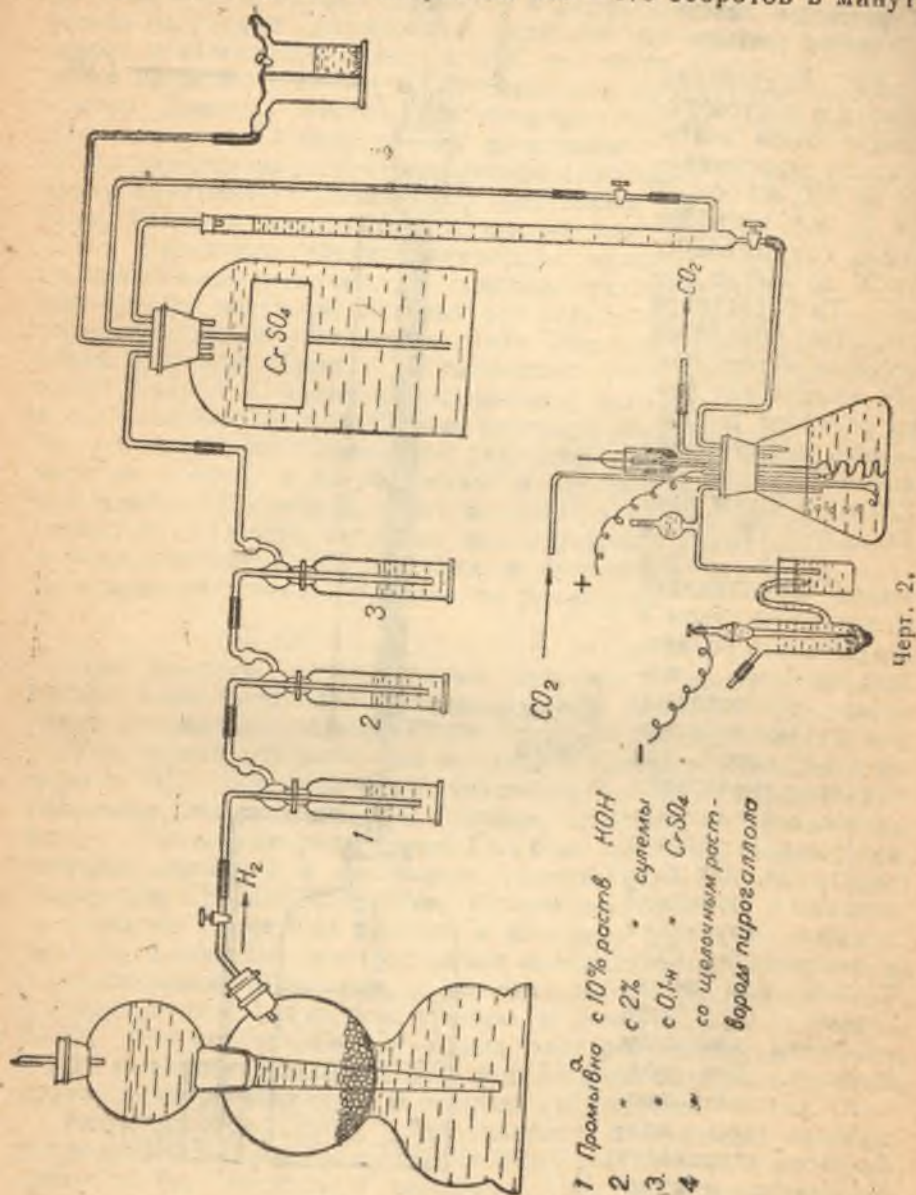
Для определения железа в чистом растворе были взяты в колбу Эрленмейера на 300 мл от 3 до 15 мл раствора  $\text{FeCl}_3$ , содержащих от 20 до 100 мг железа. Титр раствора  $\text{FeCl}_3$  был определен весовым путем. Взятые количества этого раствора разбавлялись свежeproкипяченной водой до 120 мл и затем прибавлялось 12—15 мл  $\text{HCl}$  (1:1). Далее колба наполнялась углекислым газом и закрывалась резиновой пробкой с шестью отверстиями: для ртутного затвора с мешалкой, для электролитического ключа, для платинового индикаторного электрода, для соединения с бюреткой и для впускания и выпуска  $\text{CO}_2$ . Трубка для выпуска  $\text{CO}_2$  была снабжена клапаном Бунзена. Для полного удаления воздуха раствор в колбе затем нагревался до кипения и кипятился в течение 3—



Черт. 1.



5 минут при постоянном медленном пропускании газа  $\text{CO}_2$  (черт. 2). После охлаждения раствора до  $80^\circ$ , не прекращая тока  $\text{CO}_2$ , прибавлялся раствор  $\text{CrSO}_4$ , сначала целыми *мл*, а вблизи эквивалентной точки по 0,1 *мл*. В процессе титрования раствор все время перемешивался механической мешалкой с ртутным затвором (мотором) со скоростью 150—175 оборотов в минуту.



Потенциал после каждого нового прибавления  $\text{CrSO}_4$  измерялся компенсационным путем—реохордом. Нулевым инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью  $0,09 \cdot 10^{-6}$ . Платиновый индикаторный электрод имел форму пластинки величиною в 80 *мм*<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода был использован насыщенный каломелевый электрод, который был соединен с титруемым раствором электролитическим ключом, наполненным также насыщенным раствором  $\text{KCl}$ . Перед каждым титрованием платиновый электрод кипятился в течение 2-3 минут в хромовой смеси.

Потенциал в процессе титрования устанавливался очень быстро—почти моментально. В эквивалентной точке от 0,1 *мл*  $\text{CrSO}_4$  наступал очень резкий скачок в изменении потенциала. Сотые доли *мл* вычислялись интерполяцией по изменению потенциала до и после скачка. Результаты, полученные при этих опытах, даны в табл. 1.

Таблица 1

Определение железа в чистом растворе  $\text{FeCl}_2$ 

№№ опытов	Взято железа		Разница в мг
	в г		
1	0,0206	0,0204	- 0,2
2	0,0206	0,0206	+ 0,0
3	0,0343	0,0345	+ 0,2
4	0,0343	0,0342	- 0,1
5	0,0687	0,0686	- 0,1
6	0,0687	0,0689	+ 0,2
7	0,0687	0,0690	+ 0,3
8	0,0687	0,0683	- 0,4
9	0,0687	0,0691	+ 0,4
10	0,1030	0,1031	+ 0,1
11	0,1030	0,1033	+ 0,3

Для изучения влияния кислотности на результаты титрования был поставлен ряд опытов в присутствии различных количеств  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Опыты показали, что результаты титрования не зависят от рода кислоты и что кислотность может колебаться в больших пределах. Увеличение соляной кислоты до 15 *мл* (уд. в. 1,19) и серной кислоты до 10 *мл* (уд. в. 1,84) в 100 *мл* титруемого раствора на результаты титрования не оказывало заметного влияния.

Определение железа в присутствии  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ 

Определение это ничем не отличалось от определения железа в чистом растворе. К определенным количествам раствора  $\text{FeCl}_2$  были прибавлены различные количества титрованных растворов солей  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ . Титан, кальций, магний, калий



и натрий были прибавлены в виде хлористых солей, а алюминий—в виде сернистой соли. Титры растворов Al, Ti, Ca и Mg были определены весовым путем, а титры K и Na вычислены по навескам KCl и NaCl. К раствору FeCl<sub>2</sub> прибавлялись растворы указанных солей, смесь разбавлялась водой до 120 мл и затем подкислялась 12—15 мл HCl (1:1).

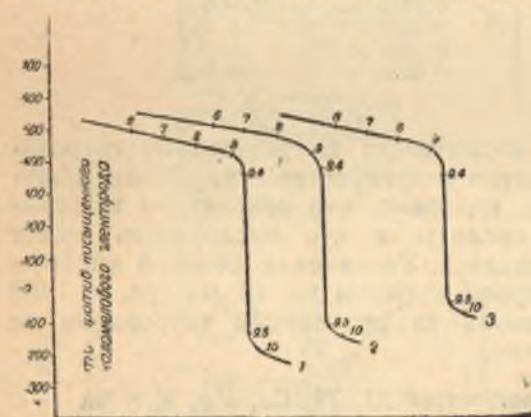
Полученный раствор титровался раствором CrSO<sub>4</sub>, как описано выше. Результаты этих опытов даны в табл. 2.

Таблица 2

## Определение железа в присутствии других ионов

№№ опытов	Взято железа в г	Прибавлено в г						Найдено железа в г	Разница в мг
		Al	Ti	Ca	Mg	K	Na		
1	0,0687	0,0135	—	—	—	—	—	0,0687	± 0,0
2	0,0687	0,0540	—	—	—	—	—	0,0686	— 0,1
3	0,0687	0,1080	—	—	—	—	—	0,0691	+ 0,4
4	0,0687	—	0,0040	—	—	—	—	0,0685	— 0,2
5	0,0343	—	0,0050	—	—	—	—	0,0345	+ 0,2
6	0,0687	—	—	0,2010	—	—	—	0,0687	+ 0,0
7	0,0687	—	—	0,1005	—	—	—	0,0685	— 0,2
8	0,0377	—	—	—	0,0480	—	—	0,0372	— 0,5
9	0,0687	—	—	—	0,0480	—	—	0,0686	— 0,1
10	0,0687	0,0540	—	0,1005	0,0240	0,0102	0,0112	0,0688	+ 0,1
11	0,0687	0,0540	0,0040	0,1005	0,0240	0,0102	—	0,0684	— 0,3
12	0,0687	0,0540	0,0100	0,1005	0,0240	0,0102	0,0112	0,0682	— 0,5

Из табл. 1 и 2 видно, что при содержании в 100 мл раствора до 100 мг железа последнее может быть определено с расхождением от весового метода не более чем на ± 0,5 мг как в



Черт. 3.

чистом растворе железа, так и в присутствии ионов Al, Ti, Ca, Mg, K и Na. Присутствие солей Al, Ca, Mg, K и Na на величину скачка потенциала в эквивалентной точке не влияет. В присутствии титана резкость скачка немного снижается, но все же скачок остается еще вполне ясным. По исследованиям Н. Brintzinger и W. Scheiferdecker (loc. cit.), после восстановления железа [раствор двухвалентного хрома восстанавли-

вает и титан, но второго скачка потенциала после оттитрования титана при наших условиях титрования не наблюдалось. Для получения скачка в эквивалентной точке при восстановлении Ti<sup>+++</sup> необходимо создать специальную среду: повысить кислотность титруемого раствора и прибавить около 20 г хлористого кальция.

Для характеристики изменения потенциала в процессе титрования на черт. 3 приведены наиболее характерные кривые титрования железа как в чистом растворе, так и в присутствии других ионов.

## Определение железа в некоторых силикатах, фосфоритах, боксите и сидерите

Описанная методика была применена для определения железа в глине, цементе, в двух образцах фосфорита, в боксите, сидерите и сферосидерите.

Для определения железа в глине навеска в 1 г сплавлялась с 5 г соды в платиновом тигле. Обычной обработкой сплава соляной кислотой была выделена SiO<sub>2</sub>. К фильтрату с промывными водами от кремнекислоты прибавлялись 5—8 мл бромной воды для окисления железа и затем раствор медленно нагревался до полного удаления избытка брома. После удаления брома и охлаждения раствора последний в мерной колбе был разбавлен водой до 250 мл. В 100 мл этого раствора после подкисления 10 мл HCl (1:1) железо определялось потенциометрически, как описано выше, а в других 100 мл после восстановления раствором SnCl<sub>2</sub> железо было оттитровано перманганатом по методу Циммерман-Рейнгардта.

Как пример определения железа в силикатах, разлагаемых кислотами, нами был выбран портланд-цемент. Для определения железа в цементе также из навески в 1 г сначала была выделена кремнекислота выпариванием с HCl (без сплавления). В фильтрате от кремнекислоты железо также было окислено бромной водой, и после удаления избытка брома кипячением фильтрат опять был разбавлен до 250 мл. Для определения железа потенциометрическим путем и обычным объемным методом по Циммерман-Рейнгардту с предварительным восстановлением железа раствором SnCl<sub>2</sub> также были взяты по 100 мл.

Для определения железа в фосфоритах навеска в 1 г кипятилась в течение 30—40 минут в конической колбе в смеси HCl и HNO<sub>3</sub> (15 мл HCl уд. в. 1,12 и 10 мл HNO<sub>3</sub> уд. в. 1,2). Затем прибавлялись 50 мл дистиллированной воды и нерастворившийся остаток отфильтровывался. Остаток на фильтре промывался сначала 2% азотной кислотой, а затем горячей водой. Фильтрат с промывными водами разбавлялся до 250 мл. Из этого раствора для определения железа опять было взято 100 мл. Из взятых 100 мл раствора сначала осаждалась в присутствии NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub> фосфорная кислота молибденовоокислым аммонием. Из фильтрата от фосфорномолибденовоокислого аммония двукрат-



ным осаждением аммиаком были выделены полуторные окислы. После вторичного осаждения и отфильтрования  $R_2O_3$  осадок для потенциометрического определения железа был растворен в 20 мл  $HCl$  (1:1), а полученный раствор затем для оттитрования железа разбавлен до 125 мл. Для определения железа обычным объемным путем осадок после вторичного осаждения и отфильтрования  $R_2O_3$  был растворен в 50 мл  $H_2SO_4$  (1:3). В полученном растворе железо также было восстановлено химическим металлическим цинком и затем оттитровано перманганатом.

Бокситы часто бывают очень стойкими против кислот и других реактивов, так что до обработки кислотами их необходимо сначала подготовить к разложению слабым прокаливанием. При слишком сильном прокаливании до  $800-900^\circ$  бокситы снова становятся труднорастворимыми.

Подготовка к разложению, растворение боксита и приготовление раствора для определения железа были выполнены следующим образом: навеска в 2 г растертого в тонкий порошок минерала помещалась в небольшой фарфоровый тигель, который был вставлен в азбестовом кольце в другой тигель большего размера таким образом, чтобы дно первого тигля было отделено от дна другого не менее, чем на 0,5 см. Наружный тигель затем накаливался на сильном пламени в течение 30 минут. Содержимое тигля затем было смыто 50 мл серной кислоты (1:1) в фарфоровую чашку и медленно выпаривалось почти до суха. Остаток смачивался 10 мл  $HCl$  (уд. в. 1,19), далее было прибавлено 2 мл конц. азотной кислоты и вся масса выпарена до суха. Сухой остаток смачивался 5 мл  $HCl$  (уд. в. 1,19), прибавлялось 50—60 мл горячей воды, и полученный раствор ставился на 30 минут в теплом месте, затем охлаждался и фильтровался в мерную колбу на 500 мл. Небольшой осадок на фильтре хорошо промывался горячей водой. Фильтрат в колбе разбавлялся водой до метки.

Из полученного раствора для потенциометрического определения железа были взяты по 100 мл, подкислены 10 мл  $HCl$  (1:1) и оттитрованы раствором  $CrSO_4$ . Для определения железа в этом растворе химическим путем мы пользовались весовым методом с предварительным отделением железа от алюминия и титана осаждением в виде  $FeS$ . К 100 мл раствора боксита были прибавлены 4 г винной кислоты, раствор затем был нейтрализован аммиаком и опять подкислен 2 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Пропусканием сероводорода железо сначала было восстановлено. После обесцвечивания к раствору осторожно был прибавлен аммиак до слабо щелочной реакции. Через полученный слабо аммиачный раствор затем опять пропускался сероводород для осаждения железа (в присутствии комплексно-связывающей винной кислоты алюминий и титан из аммиачного раствора не осаждаются). Осадок сернистого железа был отфильтрован и растворен в горячей 2—норм. соляной кислоте. В этом растворе

железо было окислено кипячением с несколькими мл конц. азотной кислоты, затем осаждено аммиаком и после прокаливании осадка взвешено в виде окиси железа.

Сидерит для определения железа разлагался кипячением с соляной кислотой. Навеска тонко измельченной руды в 2 г кипятилась в колбе Эрленмейера в течение 20 минут в соляной кислоте (2:1). Для полного окисления железа затем было прибавлено около 2 мл конц. азотной кислоты. Избыток  $HNO_3$  удалялся кипячением. Небольшой нерастворившийся остаток был отфильтрован и промыт сначала слабой соляной кислотой, а затем несколько раз горячей водой. Фильтрат в мерной колбе был доведен водой до 500 мл. Из этого раствора железо было оттитровано потенциометрически раствором  $CrSO_4$ , а также по Циммерман-Рейнгардту перманганатом с предварительным восстановлением раствором  $SnCl_2$  и металлическим цинком. Для каждого определения железа было взято по 100 мл раствора.

При определении железа в глинистом сидерите—сферосидерите нам не удалось полностью разложить руду ни соляной кислотой, ни царской водкой. Поэтому сферосидерит необходимо было сплавить с содой. Обработка сплава и определение железа как потенциометрическим, так и обычным объемным путем были выполнены, как описано для глины.

Результаты, полученные при всех этих опытах, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Определение железа в некоторых силикатах, фосфоритах, сидерите и боксите

№ опытов	Взято для анализа	Найдено железа в проц.		Разница в проц.
		потенциометрическим титрованием	титрованием с $KMnO_4$ после восстановления	
1	Глина . . . . .	6,09	6,12	+ 0,03
2	" . . . . .	5,88	6,04	+ 0,16
3	Цемент . . . . .	2,81	2,92	+ 0,11
4	" . . . . .	2,71	2,92	+ 0,21
5	Фосфорит № 1 . . .	2,33	2,17	- 0,16
6	" № 2 . . . . .	2,26	2,22	- 0,04
7	Сидерит . . . . .	29,03	29,37	+ 0,34
8	Сферосидерит . . .	23,46	23,32	- 0,14
9	Боксит . . . . .	19,14	19,42	+ 0,28
10	" . . . . .	19,14	весовым путем 19,72	+ 0,58



Из результатов табл. 3 видно, что потенциометрический метод определения железа для указанных случаев дает достаточно хорошо совпадающие результаты с обычными химическими методами определения железа. Потенциал в процессе титрования во всех случаях, как и при титровании смесей растворов солей, устанавливался очень быстро. В эквивалентной точке получались очень резкие скачки потенциала.

Нужно отметить, что для получения точных и совпадающих результатов важным моментом является кипячение раствора до титрования в атмосфере  $\text{CO}_2$  для полного удаления воздуха—кислорода из раствора. На титрование 100—125 мл раствора без предварительного кипячения могут идти до 0,2—0,3 мл больше 0,1-норм. раствора  $\text{CrSO}_4$ , что соответствует до 1—1,5 мг железа. Некоторые авторы вместо кипячения раствора рекомендуют делать „предвосстановление“ (Vorreduktion), состоящее в том, что к титруемому раствору до титрования прибавляют 1—2 мл раствора  $\text{CrSO}_4$ , или  $\text{CrCl}_2$ , и спустя короткое время раствор снова окисляют броматом калия или бихроматом при потенциометрическом контроле и лишь после этого титруют раствором двухвалентного хрома. Такой прием освобождения раствора от кислорода при наших опытах также давал хорошие результаты, но оказался менее удобным, чем удаление кислорода кипячением.

Для характеристики изменения потенциала в процессе титрования ниже приводятся две таблицы титрования (табл. 4 и 5) 100 мл раствора боксита и сидерита 0,1-норм. раствором  $\text{CrSO}_4$ .

Таблица 4

Титрование раствора боксита

Колич. прибавл. мл $\text{CrSO}_4$ с	Деления линейки а	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
0	292	—
4	240	—
8	224	—
11	210	—
11,8	204	12
12,2	199	13
12,5	195	21
13,1	182	50
13,2	177	150
13,3	162	880 (скачок)
13,4	74	390
13,5	35	130
13,6	22	—

Таблица 5

Титрование раствора сидерита

Колич. прибавл. мл $\text{CrSO}_4$ с	Деления линейки а	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
0	326	—
4	248	—
8	235	—
12	224	—
16	210	7
20	182	10
20,5	177	15
20,7	174	20
20,8	172	30
20,9	169	130
21	156	200
21,1	136	480 (скачок)
21,2	88	180
21,3	70	70
21,4	63	40
21,5	59	—

## Выводы

1. Доказана возможность потенциометрического определения железа восстановлением серноокислой закисью хрома как в чистом растворе окисной соли железа, так и в присутствии ионов Al, Ti, Ca, Mg, K и Na.

2. Метод этот может быть применен и для определения железа в горных породах, рудах и минералах, содержащих указанные ионы. Он дает достаточно хорошо совпадающие результаты с весовым и обычными визуальными объемными методами определения железа.

3. Метод этот имеет значительное преимущество перед обычными химическими методами определения железа в смысле скорости выполнения и поэтому особенно может быть рекомендован для массовых анализов.

## ЛИТЕРАТУРА

- G. E. F. Lundell and H. B. Knowles. J. Am. Chem. Soc. 43, 1560. 1921.
- Dr. E. Zintl u. P. Zaimis. Z. ang. Ch. 44, 1286. 1927. Z. ang. Ch. 21, 543. 1928.
- Dr. E. Zintl u. G. Riehnäcker. Z. allg. anorg. Ch. 161, 374. 1927.
- Dr. E. Zintl u. Dr. F. Schloffer. Z. ang. Ch. 34, 956. 1928.
- H. Brintzinger u. W. Schieferdecker. Z. anal. Ch. 76, 277. 1929.
- H. Brintzinger u. F. Oschatz. Z. allg. anorg. Ch. 165, 221. 1927.
- W. M. Thornton and F. Yaduck. Ind. Eng. Ch. № 2, 240. 1932.
- А. М. Замько и М. Я. Шлякман. „Заводская лаборатория“ № 9, 777. 1934.



9. Н. Е. Орлов. Потенциометрия. Госхимтехиздат. 1934.  
 10. А. Занько и Стефановский. „Заводская лаборатория“ № 7, 17, 1933.  
 11. Л. Гаттерман, Г. Виланд. Практич. работы по орг. химии. Госхимтехиздат. 1932.

## Dosage potentiométrique de fer en présence d'aluminium et de titan

F. K. Fischer et W. I. Wolowitzky

### Résumé

1) On a constaté la possibilité de doser le fer potentiométriquement par la réduction avec le sulfate de chrome (II) tant à partir d'une solution ferrique pure, qu'en présence d'Al, Ti, Ca, Mg, K et Na.

2) Cette méthode peut être pratiquée de même pour le dosage de fer dans les roches, les mines et les minéraux qui contiennent des ions précités. Elle donne des résultats bien concordant avec des méthodes gravimétriques et des méthodes volumétriques habituelles.

3) Cette méthode a une grande préférence sur les méthodes chimiques analytiques habituelles par rapport à la vitesse de son exécution. C'est pourquoi elle peut être recommandée surtout pour les analyses en masse.

1940

## Потенциометрическое определение молибдена

Ф. К. Фишер и В. И. Любимцев

Почти все известные в настоящее время методы потенциометрического определения молибдена основаны или на восстановлении окисленного молибдена растворами двухвалентного хрома, трехвалентного титана или двухлористого олова, или на окислении восстановленного молибдена перманганатом.

Метод восстановления молибдена раствором двухвалентного хрома впервые был применен Н. Brintzinger и F. Oschatz<sup>1</sup> для потенциометрического определения солей молибденовой кислоты. Полученные ими потенциометрические кривые отмечают два резких скачка изменения потенциала, соответствующие восстановлению шестивалентного молибдена в пятивалентный ( $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ ) и пятивалентного в трехвалентный ( $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{3+}$ ). Позднее этот метод был применен для определения молибдена в спецсталах<sup>2</sup>.

Метод восстановления молибденовых соединений раствором трехвалентного титана тщательно был изучен Кольтгофом и Томичек<sup>3</sup>. Они нашли, что если произвести титрование в 5—10% солянокислой среде при температуре около 75°, то получаются точные результаты. В качестве реагентов употребляется сернокислый или хлористый титан. Первый получается электролитическим восстановлением четырехвалентного титана из растворов его солей, а второй—очищением продажного хлористого титана от железа.

Метод окисления восстановленного молибдена перманганатом, по исследованиям разных авторов, не дает удовлетворительных результатов. По этому методу шестивалентный молибден восстанавливается цинком до трехвалентного и затем оттитровывается потенциометрически перманганатом.

Наиболее удобным потенциометрическим методом определения молибдена для массовых анализов является метод восстановления молибдена раствором двухлористого олова. Двухлористое олово является более слабым восстановителем, чем трехвалентный титан и двухвалентный хром, но зато раствор  $\text{SnCl}_2$  более доступен. Хранение раствора  $\text{SnCl}_2$  и титрование достаточно производить в атмосфере углекислого газа. Этим методом молибден часто определяется в рудах, но в последнее время некоторыми исследователями он с успехом был применен и для определения молибдена в сталях.

Принципиальная сторона этого метода для применения его к анализу спецсталей в основном достаточно изучена, но по



вопросам отдельных моментов практического выполнения анализа у разных авторов имеются разноречивые указания. Недостаточно ясен вопрос относительно температуры титрования. Ряд авторов рекомендует произвести титрование при 70°. V. Trzebiatowski<sup>4</sup> рекомендует титровать при температуре 20—35°, прибавляя к титруемому раствору в качестве катализатора до 0,1 г соли Мора. Б. А. Соосновский<sup>5</sup> же указывает, что при титровании при 30—40° положительных результатов им не было получено вследствие медленной установки потенциала в процессе титрования. Недостаточно изучен также вопрос о необходимости прибавления соли Мора в титруемый раствор в качестве катализатора, ибо Б. А. Соосновский получал хорошие результаты без прибавления соли Мора. Имеются разные указания относительно влияния хлористых солей в титруемом растворе. Имеются неясности при определении молибдена в присутствии хрома и ванадия. Наконец, не все авторы указывают на необходимость специальной подготовки платинового индикаторного электрода. Все эти неясности, безусловно, являются значительным препятствием для внедрения этого метода в практику повседневного контроля в лабораториях металлопромышленности. Уточнение этого метода в отношении указанных выше вопросов и является целью настоящей работы.

### Экспериментальная часть

Уточнение отдельных моментов потенциметрического титрования молибдена раствором  $\text{SnCl}_2$  нами производилось на чистом титрованном растворе молибденовокислого аммония. После выяснения наиболее благоприятных условий анализа и уточнения методики последняя была проверена сначала на искусственном растворе стали, а затем непосредственно на хромомолибденовой стали.

Титрованный раствор молибденовокислого аммония был приготовлен растворением 7,5 г  $\text{MoO}_3$  в литровой колбе в слабом аммиаке. После растворения  $\text{MoO}_3$  раствор был разбавлен водой до метки. Молибденовый ангидрид был приготовлен прокаливанием молибденовой кислоты в электрическом муфеле при температуре около 800°.

Раствор двуххлористого олова был приготовлен растворением около 2 г химически чистого металлического олова в литровой колбе в 120—150 мл  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,19) при нагревании. В процессе растворения через раствор все время пропускался слабый ток  $\text{CO}_2$ . Полученный раствор был доведен свежeproкипяченной водой до метки. Раствор полухлористого олова затем был перенесен в склянку, откуда воздух сначала был вытеснен углекислым газом. Хранение раствора и титрование производилось в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Раствор молибдата аммония содержал 5 мг молибдена в мл. Титр раствора  $\text{SnCl}_2$  был установлен по раствору молибденовокислого аммония. Несмотря на тщательное

хранение раствора  $\text{SnCl}_2$  в атмосфере  $\text{CO}_2$ , титр его постепенно менялся. Титр  $\text{SnCl}_2$  поэтому проверялся ежедневно.

Для титрования чистого раствора молибдата аммония мы брали от 2 до 10 мл, содержавшие до 50 мг  $\text{Mo}$ , прибавляли воды до 50 мл и затем 50 мл  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,19). Таким образом, общий объем титруемого раствора в 100 мл содержал 50% (объемных)  $\text{HCl}$ .

При создании указанной концентрации  $\text{HCl}$  мы руководствовались, с одной стороны, указаниями разных авторов, применявших этот метод для определения молибдена в стали, а с другой—исследованиями Lang и Gottlieb<sup>6</sup>, изучавших значение концентрации  $\text{HCl}$  при восстановлении молибдена  $\text{SnCl}_2$ . По исследованиям этих авторов, при восстановлении молибдена в слабо солянокислой среде последний восстанавливается только до промежуточного состояния между шести и пятивалентным молибденом. В этой степени восстановления раствор молибдена приобретает очень стойкий синий цвет. После образования этого раствора даже от значительного избытка  $\text{SnCl}_2$  и при нагревании  $\text{Mo}$  восстанавливается очень трудно. При восстановлении молибдена в средне-солянокислой среде он восстанавливается до пятивалентного лишь постепенно. Сначала от прибавления  $\text{SnCl}_2$  раствор приобретает слабокоричневый цвет, который соответствует первой восстановленной форме молибдена. Коричневый цвет лишь постепенно переходит в цвет ржавчины, который соответствует пятивалентному молибдену в гидролизованной форме. Только в сильно солянокислой среде  $\text{SnCl}_2$  быстро восстанавливает молибден из шестивалентного в пятивалентный и раствор переходит в зеленый цвет, что действительно и наблюдалось при нашем титровании в 50%  $\text{HCl}$  среде.

Титрование солянокислого раствора молибдена производилось в колбе Эрленмейера в 300 мл, закрытой резиновой пробкой с пятью отверстиями. Через первое отверстие в титруемый раствор проводился ток  $\text{CO}_2$ , через второе—прибавлялся  $\text{SnCl}_2$ , через третье—титруемый раствор был соединен электролитическим ключом со вспомогательным насыщенным каломелевым электродом, через четвертое—вставлялся платиновый индикаторный электрод, а пятое отверстие служило для отвода  $\text{CO}_2$ .

До начала титрования через титруемый раствор в течение 3—5 минут пропускался ток  $\text{CO}_2$ . Раствор  $\text{SnCl}_2$  прибавлялся сначала целыми миллилитрами, а вблизи эквивалентной точки по 0,1 мл. После каждого нового прибавления  $\text{SnCl}_2$  перемешивание раствора производилось током  $\text{CO}_2$  в течение 1—2 минут. Потенциал в процессе титрования измерялся компенсационным путем с помощью реохорда. Нулевым инструментом служил стрелочный гальванометр с чувствительностью  $0,2 \cdot 10^{-6}$ .

Уже на первых опытах титрования мы могли убедиться, что на скорость установки потенциала и на величину скачка в эквивалентной точке сильно влияет обработка платинового элект-



трода до титрования. Без предварительной подготовки электрода потенциал устанавливался очень медленно и скачок изменения потенциала в эквивалентной точке получался расплывчатый. Лучше устанавливался потенциал и скачок получался более определенный при обработке платинового электрода, как это рекомендуют Фогельсон и Калмыкова<sup>7</sup>. Перед каждым титрованием платиновый электрод держат минут 15 в хромовой смеси, затем его кипятят в HCl (уд. в. 1, 19) в течение нескольких минут. Далее его промывают дистиллированной водой и хорошо прокаливают в окислительном пламени газовой горелки. Обработка электрода производится перед самым титрованием. После прокаливания и охлаждения он немедленно переносится в титруемый раствор, который находится под током CO<sub>2</sub>.

Сначала нами был поставлен ряд опытов для выяснения влияния температуры на ход титрования. Были поставлены опыты титрования при 30—35° и при 70°. Результаты титрования показали, что как при 35°, так и при 70° потенциал устанавливается медленно, в особенности вблизи эквивалентной точки. На одно титрование уходило до двух часов. Титрование при 70° имело преимущество перед титрованием при 35° в смысле величины скачка потенциала в эквивалентной точке. При 70° скачки получались более резкие. Изменение потенциала в процессе титрования 35° и 70° видно из табл. 1.

Таблица 1

Таблица титрования 25 мг Мо раствором SnCl<sub>2</sub> при 35 и 70°

Титрование при 35°			Титрование при 70°			Примечание
Прибавлено м.л. SnCl <sub>2</sub> b	Деление линейки a	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$	Прибавлено SnCl <sub>2</sub> м.л. b	Деление линейки a	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$	
13	128		13	141		Раствор молибдата аммония был доведен водой до 50 м.л. и затем было прибавлено 50 м.л. HCl (уд. в. 1, 19).
14	110	20	14	124		
14,1	108	40	14,2	118		
14,3	100	40	14,3	117	20	
14,5	92	80	14,4	115	40	
14,6	86	210	14,5	111	70	
14,7	65	260	14,6	104	70	
14,8	39	130	14,7	97	390	
14,9	26		14,8	58	260	
			14,9	32	120	
			15	20		

Для изучения влияния на ход титрования присутствия в растворе небольших количеств соли Мора были поставлены опыты с прибавлением к титруемому раствору, содержащему 25 м.л. Мо, около 60 мг соли Мора. Общий объем титруемого раствора был сохранен прежний—100 м.л., в котором содержались 50 м.л. HCl (уд. в. 1,19). Платиновый электрод до титрования обрабатывался, как описано выше. Титрование производилось при комнатной температуре и при 35°. Результаты титрования показали, что в присутствии соли Мора потенциал не только при 35°, но и при комнатной температуре с самого начала титрования принимает более определенное значение и в процессе титрования устанавливается гораздо быстрее (через 1—2 минуты). На весь процесс титрования уходит не более 20—25 минут. При восстановлении Мо раствором SnCl<sub>2</sub> соль Мора вероятно играет роль катализатора, участвуя в переносе электронов.

Было поставлено также несколько опытов титрования в присутствии соли Мора без предварительной обработки электрода, но скачки в изменении потенциала в эквивалентной точке при этих опытах получались менее резкие, а в некоторых случаях их совсем нельзя было выявить.

Для изучения точности этого метода были поставлены опыты определения Мо из чистого раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub>. Для этих опытов мы брали разные количества раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub>, содержавшие от 5 до 25 мг Мо, т. е. такие количества, которые могут находиться в навеске стали в 1 г. К раствору (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub> добавлялось 5 м.л. соли Мора, содержавших около 60 мг, воды до 50 м.л. и 50 м.л. HCl (уд. в. 1,19). Титрование, перемешивание и подготовка платинового электрода производились, как описано выше. Температура титрования—35°. При установке титра раствора SnCl<sub>2</sub> по раствору (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub> были сохранены те же условия, что и при определении Мо. Результаты, полученные при этих опытах, даны в табл. 2.

Таблица 2

Определение Мо из чистого раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> MoO<sub>4</sub>

№№ опытов	Взято Мо в мг	Найдено Мо в мг	Ошибка в мг
1	5	5,04	+ 0,04
2	5	5,07	+ 0,07
3	5	4,92	- 0,08
4	5	4,95	- 0,05
5	5	4,80	- 0,20
6	7,25	7,13	- 0,12
7	10	10,30	+ 0,30
8	25	25,14	+ 0,14
9	25	25,27	+ 0,27
10	25	25,25	+ 0,25



Из табл. 2 видно, что при содержании Мо в титруемом растворе до 25 мг он может быть определен с точностью до  $\pm 0,3$  мг. Максимальное отклонение между параллельными опытами не превышало 0,27 мг. Практика показала, что равномерное и одинаковое прибавление раствора  $\text{SnCl}_2$  гарантирует более точные и совпадающие результаты.

Ряд авторов указывает, что присутствие в растворе больших количеств хлористых солей на результаты анализа не влияет. Другие указывают, что хлориды мешают титрованию. Поставленные нами опыты титрования показали, что даже насыщение титруемого раствора хлористым калием на результаты анализов не оказывает заметного влияния. Хлористый калий не только не мешает титрованию, а наоборот, даже способствует более быстрому установлению потенциала в процессе титрования. К раствору молибдата аммония, содержащему 5 мг Мо, было прибавлено около 60 мг соли Мора, воды до 50 мл, избыток соли KCl и, после продолжительного взбалтывания, 50 мл HCl (уд. в. 1,19). Титрование производилось при комнатной температуре, как описано выше.

Таблица 3

Титрование раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , насыщенного хлористым калием, и без него

Титрование без прибавления KCl			Титрование с насыщением раствора KCl		
Прибавлено мл $\text{SnCl}_2$ b	Деления линейки a	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$	Прибавлено мл $\text{SnCl}_2$ b	Деления линейки a	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$
0	144		0	150	
2	136	7	2	140	10
3	129	14	3	130	12
4	115	26	4	118	20
4,5	102	55	4,3	112	30
4,7	91	70	4,5	106	50
4,8	84	300	4,7	96	140
4,9	54	100	4,8	70	400
5	44		4,9	30	150
			5	15	

### Определение молибдена в хромомолибденовой стали

Определение Мо в стали было сначала изучено на синтетическом растворе стали. Синтетический раствор был приготовлен из солей сернокислого железа, хромовых квасцов и ванадата аммония. К смеси этих солей было прибавлено около 25 мл HCl (1:1), 0,7 г  $\text{KClO}_3$  на 1 г железа и раствор молибдата аммония, содержащий до 25 мг Мо. Раствор нагревался до прекращения выделения хлора и избытка HCl. К этому раствору затем было прибавлено для восстановления хрома и ванадия 2,5 г соли Мора. После прибавления соли Мора еще горячий раствор постепенно переливался при постоянном взбалтывании в мерную колбу на 200 мл, в которой содержался небольшой избыток 15% раствора NaOH или KOH. После охлаждения раствора он был доведен водой до метки и профильтрован. Для определения Мо было взято 50 мл фильтрата.

При работе по этой прописи были найдены прибавленные в синтетический раствор количества Мо. Фогельсон и Калмыкова (loc. cit.), определяя Мо в американской стали (вероятно, не содержащей хрома и ванадия), получили хорошие результаты без прибавления соли Мора после окисления раствора  $\text{KClO}_3$ . Б. А. Со с н о в с к и й (loc. cit.) указывает на необходимость прибавления соли Мора после окисления раствора стали только в случае присутствия ванадия. Опыты, поставленные нами без прибавления соли Мора, давали значительно повышенные результаты. Специальными опытами нами было установлено, что  $\text{KClO}_3$  в солянокислом растворе окисляет не только ванадий, но частично и хром. Поэтому при анализе хромомолибденовой стали после окисления раствора бертолетовой солью мы всегда прибавляли соль Мора.

Для определения Мо в хромомолибденовой стали мы придерживались следующей методики: навеска стали в 2 г растворялась в 70 мл HCl (1:1) при нагревании. После растворения стали к раствору прибавлялось около 1,5 г бертолетовой соли, затем он нагревался до прекращения выделения хлора и избытка соляной кислоты. Далее для восстановления частично окисленного хрома прибавлялись около 2 г соли Мора и еще горячий раствор постепенно переливался при постоянном взбалтывании в мерную колбу на 200 мл, в которой находился небольшой избыток нагретого 15% едкого натрия. После охлаждения раствора он доводился водой до метки. К 50 мл фильтрата прибавлялись 60 мг соли Мора, 50 мл HCl (уд. в. 1,19) и полученный раствор титровался раствором  $\text{SnCl}_2$  с описанной выше установкой при комнатной температуре. Для установки титра раствора  $\text{SnCl}_2$  мы пользовались синтетическим раствором стали с прибавлением 25 мг Мо. Результаты определения молибдена даны в табл. 4.



Таблица 4

## Определение молибдена в хромомолибденовой стали

№№ опытов	Найдено молибдена в проц. потенц. титрованием	Найдено молибдена в проц. весовым методом	Разница в проц.
1	0,32	0,31	+ 0,01
2	0,33	0,31	+ 0,02
3	0,33	0,31	+ 0,02
4	0,35	0,31	+ 0,04
5	0,36	0,31	+ 0,05
6	0,34	0,31	+ 0,03

## Выводы

1. При потенциметрическом определении молибдена путем восстановления раствором  $\text{SnCl}_2$  рационально к титруемому раствору для более быстрого установления потенциала и получения более резкого скачка изменения потенциала в эквивалентной точке прибавить небольшое количество соли Мора.

2. Титрование в присутствии соли Мора может быть произведено при комнатной температуре.

3. Для уверенного получения скачка потенциала в эквивалентной точке необходимо перед каждым титрованием обрабатывать платиновый электрод хромовой смесью, кипятить в соляной кислоте (1,19) и прокалывать.

4. Присутствие хлористых солей в титруемом растворе не только не мешает титрованию, но даже способствует более быстрому установлению потенциала.

5. При определении молибдена в стали, содержащей хром и ванадий, необходимо до обработки раствора щелочью прибавить соль Мора для восстановления хрома и ванадия.

6. При соблюдении указанных условий потенциметрический метод определения молибдена восстановлением  $\text{SnCl}_2$  дает вполне удовлетворительные результаты и может быть рекомендован для контроля в лабораториях металлопромышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Brintzinger u. F. Oschatz. Zeitschr. für allg. u. anorg. Chemie. B. 165, S. 221. 1927.
2. А. Занько и М. Я. Шлякман. „Заводская лаборатория“ № 9, 777. 1934.
- Dr. E. Zintl u. G. Rienacker. Zeitschr. für anorg. u. allg. Chemie. B. 161, S. 374. 1927.
3. I. M. Kolthoff a. O. Tomicek. Recueil des travaux chimique d. Pays-Bas, 73, 788. 1924.

4. W. Trzebiatowski. Zeitschr. für analyt. Chemi. B. 82, S. 45. 1930.
5. Б. А. Сосновский. „Заводская лаборатория“ № 8, стр. 696. 1934.
6. Lang u. Gottlieb. Zeitschr. für anal. Chemie, B. 104. 1936.
7. Фогельсон и Калмыкова. „Заводская лаборатория“ № 2, стр. 148. 1936.

## Dosage potentiométrique de molybdène

F. K. Fischer et W. I. Liubimzew

## Résumé

1) Au cours d'un dosage potentiométrique de molybdène par la réduction avec la chlorure de stannum il est rationnel, afin d'obtenir une plus rapide fixation de potentiel et une altération plus prononcée dans un point équivalent, d'adjoindre à la solution qu'on veut titrer une petite quantité de ferrum (II)—ammonium—sulfat.

2) En présence de ferrum (II)—ammonium sulfat on peut exécuter la titration à la température ordinaire.

3) Afin d'obtenir une altération plus prononcée de potentiel dans un point équivalent il est nécessaire avant la titration de traiter les électrodes de platine par acide chromique, les faire bouillir dans l'acide chlorhydrique concentré et puis les calciner soigneusement.

4) La présence des chlorides alcalins dans la solution à titrer n'entrave pas la titration, au contraire elle favorise une fixation plus rapide de potentiel.

5) Pour le dosage de molybdène dans ces sortes d'acier qui contiennent chrome et vanadium il est nécessaire, avant de traiter la solution par alcali, de réquiere ces métaux par ferrum (II)—ammonium sulfat.

6) En observant les conditions signalées le dosage potentiométrique de molybdène avec la chlorure de stannum fournit des résultats fort satisfaisants et peut être recommandé pour les analyses de contrôle dans les laboratoires de l'industrie métallique.



## Определение кадмия и ртути с пиридином

И. П. Рязанов и М. В. Пыщева

Действие пиридина на соли тяжелых металлов можно рассматривать двояко: с одной стороны, он действует как аналог аммиака и осаждает из водных растворов осадки гидратов, и с другой стороны, он реагирует с образованием нерастворимых в воде комплексных соединений.

Первое положение подтверждается фактом образования гидратов тех тяжелых металлов, соли которых легко подвергаются гидролизу. Так, по Lang'y<sup>1</sup> сульфаты и хлориды Fe<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Al<sup>+++</sup> при действии на них пиридина образуют осадки гидратов, что отвечает его свойствам как слабого основания.

Второе положение подтверждается способностью пиридина образовывать большое число комплексных соединений с галлоидными, роданистыми, цианистыми и др. солями тяжелых металлов.

В последнее время мы имеем ряд работ, опубликованных Sраси и его сотрудниками, в которых предлагается методика количественных определений металлов, основанная на применении к анализу комплексных роданистых соединений пиридина. Предлагаемая методика Sраси и его сотрудников заключается в осаждении нерастворимых комплексных соединений пиридин-роданидов тяжелых металлов и высушивании их при 100—105° в вакууме. Эта методика разработана для определения Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Hg<sup>++</sup> и Pb<sup>++</sup>.

Все эти катионы, за исключением Hg<sup>++</sup>, осаждаются пиридином и роданистым аммонием или калием и дают осадки комплексов двух видов:

- 1) [Me<sup>++</sup> Py<sub>4</sub>] (SCN)<sub>2</sub> для Co, Cd, Ni и Mn.
- 2) [Me<sup>++</sup> Py<sub>2</sub>] (SCN)<sub>2</sub> для Zn, Cd, Cu, Ni, Mn и Pb.

Из обзора имеющейся литературы мы видим, что вопрос применения пиридиновых комплексных соединений для разделения металлов почти совсем не разработан. В этой области мы имеем статью Rotter'a<sup>2</sup> об отделении ртути и кадмия, где отделение кадмия от ртути производится при помощи пиридина и роданистого аммония в виде комплекса [Cd Py<sub>2</sub>] (SCN)<sub>2</sub>, который растворяется в кислоте, и кадмий определяется все же в виде сульфата, а ртуть осаждается в виде сульфида. Имеется также методика разделения железа и ртути<sup>3</sup>, железа и марганца<sup>4</sup>. В своих работах Sраси останавливается преимущественно на определении металлов в чистых растворах и не разра-

батывает вопроса влияния других металлов на определяемый ион.

В настоящей работе нами поставлена задача не только найти возможность определения металлов с помощью пиридина, но и отыскать приемы, благоприятные для разделения металлов в виде пиридиновых комплексных соединений. Для ускорения работы и применения ее к задачам заводских лабораторий нами использована методика высушивания осадков в вакууме.

В своих работах по определению металлов в виде комплексных пиридин-роданидов Sраси применял определение осадков взвешиванием их после высушивания в вакууме, но по поводу применения этой методики появились возражения Moser'a и Zombogy<sup>5</sup>, которые опровергали данные, полученные Dick'ом. Они приводили результаты анализов, проведенных ими для некоторых элементов по Dick'у (никель, свинец и др.), при чем ими были получены большие отклонения от истинных значений. Главной причиной ошибок при работе по этой методике авторы считают, что проводимая Dick'ом промывка спиртом и эфиром не гарантирует от удаления остатков воды из осадка и пор фильтра. В ответной статье Dick<sup>6</sup> указывает, что названные авторы недостаточно соблюдали предосторожности при работах по его методу.

Методика Dick'a проверялась также Васильевым и Синьковской<sup>7</sup>. Ими проведены были описанные Dick'ом определения Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, SO<sub>4</sub><sup>++</sup> (в NiSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), причем полученные данные оказались одного порядка с данными, полученными Dick'ом для тех же элементов.

Находя работы Dick'a и Sраси очень интересными и имеющими большое значение, мы поставили ряд опытов по проверке предлагаемой ими методики для кадмия и ртути.

### Определение кадмия

Осаждение кадмия проводилось по Sраси. Приготовлены были: 1) раствор Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O с титром 0,0109 г кадмия; 2) роданистый аммоний кристаллический; 3) пиридин с темп. кип. 115°.

Для пробы брался раствор соли в 1,5, 10 и 20 мл. Нейтральный раствор соли кадмия, доведенный до объема 50—100 мл, обрабатывался приблизительно 1 г твердого роданистого аммония (для средней пробы 0,1090 г металла) и осаждался при нагревании прибавлением 1 мл пиридина. Проба на лакмус давала щелочный раствор. Получающийся при охлаждении осадок [Cd Py<sub>2</sub>] (SCN)<sub>2</sub> отфильтровывался в тигле Гуча, промывался 25% спиртом, содержащим роданистый аммоний и пиридин, потом эфиром, содержащим пиридин, высушивался в вакуум-экзикаторе и взвешивался.

Полученные результаты приведены в табл. 1.



Таблица 1

Применено		Взвешено		Степень отклонения	
в мл	в г Cd	комплекса Cd Py <sub>2</sub> Rod <sub>2</sub> г	в осадке Cd г	ошибка в г	% ошибки
5	0,0545	0,1876	0,0543	- 0,0002	0,35
10	0,1090	0,3759	0,1091	+ 0,0001	0,09
10	0,1090	0,3752	0,1088	- 0,0002	0,18
10	0,1090	0,3760	0,1092	+ 0,0002	0,18
20	0,2180	0,7518	0,2182	+ 0,0002	0,09

Как видно из приведенных цифр, общие результаты вполне удовлетворительны.

### Определение ртути

Приготовлен был раствор сулемы с титром на ртуть=0,0199 г. Определение ртути ускоренным методом проверялось тоже по методике С р а с и <sup>8</sup>.

Осаждение велось с пиридином и бихроматом аммония. Метод основан на образовании кристаллического комплексного соединения [Hg Py<sub>2</sub>] Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub>, при этом ртуть выделяется количественно. К разведенному до 150 мл раствору соли ртути прибавлялось 2 г растертого бихромата аммония и после его растворения 1 мл пиридина. Эти количества реактивов применялись для средней пробы до 0,3 г ртути. Образующийся осадок после сильного размешивания и отстаивания в спокойном состоянии 5—10 мин. фильтровался через тигель Гуча, промывался водой, содержащей несколько пиридина и бихромата аммония, затем 80% алкоголем, содержащим пиридин, абсолютным алкоголем и, наконец, обильно эфиром. После этого хорошо отсасывался несколько минут и взвешивался.

Результаты тоже вполне удовлетворительны. Отклонение не превышает 0,0003 г по отношению к взятому металлу. Полученные данные показаны в табл. 2.

Таблица 2

Применено		Взвешено		Степень отклонения	
в мл	в г Hg	комплекса Hg Py <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	в г Hg	ошибка в г	% ошибки
5	0,1995	0,2859	0,0993	- 0,0002	0,20
5	0,0995	0,2860	0,0994	- 0,0001	0,10
10	0,1990	0,5719	0,1988	- 0,0002	0,10
10	0,1990	0,5722	0,1989	- 0,0001	0,05
20	0,3980	0,1438	0,3978	- 0,0002	0,05

### Определение ртути по Лангу

По Лангу ртуть определялась путем осаждения пиридином в виде Hg Cl<sub>2</sub>.Py. К нейтральному раствору соли ртути прибавлялось на холоду 2 мл пиридина. Полученный осадок фильтровался в тигле Гуча, промывался водой, содержащей пиридин (на 10 мл воды 2 мл пиридина), высушивался до постоянного веса в вакууме и взвешивался. Применялся тот же раствор сулемы.

Полученные результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3

Применено Hg		Взвешено		Степень отклонения	
в миллилитрах	в грам.	комплекса	Hg в грам.	ошибка в г	% ошибки
10	0,1990	0,3330	0,1953	- 0,0002	0,10
10	0,1990	0,3340	0,1989	- 0,0001	0,05
10	0,1990	0,3340	0,1989	- 0,0001	0,05
20	0,3980	0,6680	0,3978	- 0,0002	0,05
20	0,3980	0,6682	0,3979	- 0,0001	0,02

Для этих опытов степень отклонения от взвешенного количества ртути имеет те же допустимые пределы и не превышает 0,0002 г. Сравнение данных, полученных нами для кадмия и ртути, с данными для тех же элементов по С р а с и, дает основание сделать вывод, что они одного и того же порядка. Это видно из следующей таблицы сравнения полученных результатов процентного содержания металлов.

Проц. отклон. металла от теорет. полученный С р а с и	Проц. отклон. металла от теорет. по нашим опытам
Кадмий . . . 0,08—0,09	0,08—0,1
Ртуть . . . 0,07—0,08	0,06—0,08

Исходя из полученных результатов определения Cd и Hg, мы считаем, что методика С р а с и очень ценна и значительно ускоряет производство весовых определений. При этом методе определение металлов может быть выполнено в течение 30—40 мин.

### Отделение кадмия от ртути

Главная часть экспериментальной работы состоит в изучении применения методов ускоренного анализа к количественному отделению металлов. Как уже было отмечено выше, в этой области литературных данных почти совсем не имеется. Мы применили методику быстрого определения металлов с пиридином к отделению ртути от кадмия. Обычные методы отделения ртути от кадмия сложны и занимают много времени.

Ртуть отделяется пиридином в виде Hg Cl<sub>2</sub>.Py по Лангу. В фильтрате осаждается кадмий в виде [Cd Py<sub>2</sub>] (SCN)<sub>2</sub>. К смеси



растворов солей сулемы и азотнокислого кадмия прибавляется избыток пиридина (2 мл на среднюю пробу до 0,3 г ртути). Ртуть выпадает в виде белых иголок. Осадок отфильтровывается в тигле Гуча, промывается водой, содержащей пиридин, хорошо отсасывается и высушивается в вакууме до постоянного веса. Кадмий при этом целиком остается в фильтрате и определяется в виде комплексного соединения  $[Cd Py_2] (SCN)_2$  в присутствии пиридина и роданида по Спасу.

Здесь встретились затруднения при промывке и высушивании соли  $Hg Cl_2 \cdot Py$ . Вещество это не растворяется в воде, содержащей пиридин, но растворяется во всех концентрациях спирта, что явилось большим затруднением при высушивании осадка  $Hg Cl_2 \cdot Py$ . Поэтому осадок промывался, как отмечено выше, только водой с пиридином (на 100 мл воды 2 мл пиридина), но не промывался спиртом, что значительно удлиняло время высушивания: вместо 10—15 минут приходилось сушить до 2 час. При определении кадмия не встретилось никаких затруднений. Методика эта применялась нами при определении взаимно малых количеств ртути и кадмия.

Растворы солей ртути и кадмия применялись тех же концентраций.

Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Применено	Взвешено			Степень отклон.		Применено	Взвешено			Степень отклон.	
	Миллилитры	Hg в грам.	Комплекс $Hg Cl_2 Py$ в грам.	Hg в грам.	Ошибка в грам.		Ошибка в проц.	Миллилитры	Cd в грам.	Комплекс $[Cd Py_2] (SCN)_2$	Cd в грам.
1	0,0199	0,0331	0,0197	- 0,0002	1,0	10	0,1090	0,3759	0,1088	- 0,0002	0,17
1	0,0199	0,0330	0,0196	- 0,0003	1,5	10	0,1090	0,3761	0,1091	+ 0,0001	0,09
2	0,0398	0,0663	0,0396	+ 0,0002	0,5	20	0,2180	0,7518	0,2182	+ 0,0002	0,09
5	0,0995	0,1672	0,0993	- 0,0002	0,20	5	0,0545	0,1876	0,0543	- 0,0002	0,36
5	0,0995	0,1670	0,0992	- 0,0003	0,30	5	0,0545	0,1879	0,0543	- 0,0002	0,36
10	0,1990	0,3320	0,1992	+ 0,0002	0,10	1	0,0109	0,0376	0,0107	- 0,0002	1,83
10	0,1990	0,3330	0,1992	+ 0,0002	0,10	10	0,1090	0,3760	0,1088	- 0,0003	0,17
10	0,1990	0,0331	0,1988	- 0,0002	0,10	10	0,1090	0,3755	0,1089	- 0,0001	0,09
20	0,3980	0,6642	0,3978	- 0,0002	0,05	2	0,0218	0,7521	0,0219	+ 0,0001	0,04
20	0,3980	0,6650	0,3982	+ 0,0002	0,05	20	0,2180	0,7520	0,2182	+ 0,0002	0,09

Приведенные цифры показывают, что полученные при этом методе результаты достаточно точны и дают расхождение с взвешенной массой металла в пределах от 0,0002 до 0,0003 г для ртути и от 0,0001 до 0,0002 г—для кадмия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lang. B. d. D. Ch. Ges. 21, 1578. 1888.
2. Rotter. Z. f. analyt. Ch. 64, 102. 1924.
3. Rotter. Z. f. analyt. Ch. 67, 147. 1925—26.
4. Rotter. Z. f. analyt. Ch. 52, 48. 1913.
5. Цитируется по журналу прикладной химии за 1932 г., стр. 853.
6. Dick. Z. f. analyt. Ch. 83. 1931.
7. Васильев и Синьковская. Z. f. analyt. Ch. 73, 279—283. 1927.
8. Спасу. Z. f. analyt. Ch. 76, 243, 247. 1928.

## Dosage de cadmium et mercure par le pyridine

I. P. Riasanov et M. W. Pitcheva

## Résumé

- 1) On a élaboré une procédure pour la séparation des métaux sous la forme des composés complexes de pyridine.
- 2) On a vérifié les méthodes de Dick et Spaku pour le dosage et séparation des métaux cadmium et mercure sous la forme pyridine-rodanides.



## Качественная реакция на висмут с хинолином

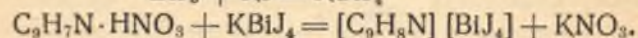
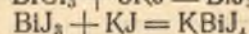
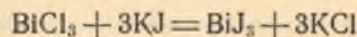
И. П. Рязанов и А. В. Чекалина

Хинолин, как органическое основание, способен с кислотами образовывать соли хинолина, которые, в свою очередь, соединяясь с солями тяжелых металлов, дают нерастворимые комплексные соединения.

Одним из таких комплексных соединений, обладающих яркой окраской, является комплексное соединение галоидных солей висмута с хинолиновой солью иодисто-водородной кислоты.

Если к раствору соли висмута прибавить раствор иодистого калия до растворения выпавшего черного осадка  $\text{BiI}_3$ , с переводом его в комплекс  $\text{KBiI}_4$ , то по прибавлении азотнокислого хинолина тотчас выпадает яркий оранжево-красный осадок.

Протекающие здесь реакции можно изобразить следующей схемой:



Из других металлов хинолин реагирует с образованием осадков с Hg и Cd, но эти осадки не имеют яркой окраски, как соль висмута. В то же время реакции мешают присутствующие вместе с висмутом металлы, реагирующие с иодистым калием: Ag, Pb, Cu, Hg, Fe.

Реактивы. Для выполнения опытов нами брался свежеперегнанный при 235—237°C хинолин. Реактивный раствор хинолина готовился из перегнанного хинолина путем смешивания его с  $2\text{лHNO}_3$  в отношении 1 : 10.

Раствор KJ употреблялся в концентрациях от 0,001 до 1п.

Раствор соли висмута —  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  от 0,0001 до 1п, подкисленный  $\text{HNO}_3$  до растворения белого осадка.

Выполнение реакции. Опыты выполнялись в пробирках приливанием к 1 мл раствора соли Bi раствора KJ до исчезновения черного осадка  $\text{BiI}_3$  и затем по каплям раствор азотнокислого хинолина. По прибавлении хинолина сразу выпадает яркий оранжево-красный осадок комплексного соединения.

В зависимости от концентрации реагентов осадок комплекса получается различной окраски — от яркооранжевого до желтого. На уменьшение окраски комплекса в большей мере влияет уменьшение концентрации висмутовой соли, чем уменьшение концентрации иодистого калия.

Если же брать растворы KJ и соли Bi в эквивалентных отношениях, то получаются наиболее благоприятные условия для открытия комплекса.

Концентр. KJ мл	Концентр. соли Bi мл	Характер осадка
1	1	Яркооранжевый
0,1	0,1	Оранжево-желтый
0,01	0,01	Желто-оранжевый
0,001	0,001	Желтая муть

Свойства осадка комплекса  $[\text{ChN}] \cdot [\text{BiI}_4]$ . Образующийся осадок комплекса растворяется в солях аммония и гипосульфите до обесцвечивания; в кислотах HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на холоду; в аммиаке и NaOH растворяется с образованием белого осадка.

Из органических растворителей хорошо растворим в эфире и труднее в спирте. На воздухе окисляется с выделением свободного иода. При нагревании выше температуры 30°C разлагается с выделением свободного иода. Вытеснение иода доказывается также при действии хлорной и бромной воды, причем иод обнаруживается иодо-крахмальной бумажкой.

### Открытие висмута в присутствии металлов 1 и 2 аналитической группы

При открытии висмута в присутствии металлов 1 и 2 аналитических групп реакции мешают металлы, дающие осадки с иодистым калием, как Pb, Hg, Cu, Ag, Fe, и окрашенного осадка комплекса висмут-хинолин—иодида не получается. Поэтому нами была поставлена задача устранения вредного действия перечисленных катионов для открытия Bi.

В поставленных для этой цели опытах мы брали растворы соли висмута от 1 до 0,0001п и иодистого калия от 1 до 0,001п. Во всех случаях присутствие оранжевого осадка было заметно при больших концентрациях соли висмута и иодистого калия. По мере уменьшения концентрации этих веществ и особенно иодистого калия преобладающее значение приобретает соль постороннего металла. В большей степени для открытия висмута мешают Hg, Cu, Pb. Эти соображения делают необходимым предварительное удаление из раствора ионов Pb, Hg, Cu, Ag и Fe.

Для удаления мешающих реакции ионов нами были использованы вещества, переводящие некоторые перечисленные ионы в осадок (хлориды, гипосульфит, лимоннокислый натрий, пирофосфат натрия). Наиболее благоприятным веществом оказался пирофосфат натрия.

На смесь, содержащую ионы Pb, Cu, Hg, Ag, Bi и Fe, действуем предварительно избытком насыщенного раствора NaCl



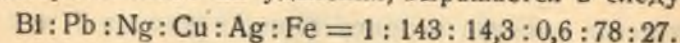
для удаления Pb, Ag, Hg и затем вносим в пробирку раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  до исчезновения окраски, а затем по каплям вводится раствор азотнокислого хинолина.

**Чувствительность реакции.** Для определения чувствительности реакции нами поставлены опыты с постепенно уменьшающимися концентрациями соли висмута, что видно из нижеследующей таблицы:

Концентр. Вi соли в п	Содержание z Вi в мл	Характер осадка
1	0,0696	Яркооранжевый осадок
0,1	0,00696	Тоже
0,01	0,000696	Тоже
0,001	0,0000696	Тоже
0,0001	0,00000696	Небольш. оранжев. осадок, выпадающий через некоторое время
0,00004	0,000002784	Яркооранж. осадок, выпадающий через сутки
0,00003	0,000002088	Осадок нет

Предел реакции—2,8γ.

Откуда: чувствительность реакции равна 1 : 360000. Предельное соотношение для металлов, мешающих открытию висмута без предварительного их удаления, выражается в следующем:



В заключение можно сказать, что разработанная реакция открытия Вi с хинолином может быть применена для дробного открытия его в пределах 1 и 2 аналитических групп.

## Réaction qualitative pour le bismuth par le quinoline

I. P. Riasanov, et A. V. Tchekalina

### Résumé

1) On a examiné un complexe des sels halogènes de bismuth avec le sel quinolique de l'acide iodhydrique ayant une couleur orange-rouge éclatant.

2) Ce complexe a une composition  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N BiI}_4$ ; il se forme même quand la teneur en bismuth est 1 : 360,000; il peut être appliqué pour la découverte de bismuth dans les mélanges avec les métaux du 1-er et 2-nd groupes analytiques, à condition d'une élimination préalable de Pb, Hg, Cu, Ag et Fe.

## К характеристике горючих сланцев Савельевского месторождения

М. Н. Лебедев.

В сланцевом деле в Нижнем Поволжье за последнее время сделаны довольно большие достижения. Во-первых, благодаря постановке новой Макарьевской топки на Саратовской ТЭЦ удалось достичь очень хорошего сжигания даже сравнительно низкокалорийных образцов сланцев и при этом без каких бы то ни было добавок штыба. Во-вторых, вследствие открытия нового калийного месторождения в Заволжье близ Саратова, именно около ст. Озинки, обещающего быть второй союзной базой калия, с новой остротой поднят вопрос о местном топливе для будущего энергохимкомбината, имеющего в виду переработку каинитов, гипса, мела и фосфоритов в указанном районе. В-третьих, все настойчивее и яснее становится необходимость добычи сланцев в Заволжье в связи с задачами ирригации, которая оживит плодородные пшеничные угодья Нижнего Поволжья, подвергающиеся частым засухам.

Можно сказать, что теперь гораздо рельефнее и ярче вырисовываются большие промышленные перспективы нижеволжских сланцев. А по мере осуществления установок для использования сланцев как топлива, несомненно, возникнет интерес и к их перегонке, которая даст нам в будущем ряд ценных химических продуктов из этих же сланцев, и особенно из более высоких по своим качествам образцов их.

В связи с этим оживлением в сланцевом вопросе в Нижнем Поволжье небезынтересно будет, по нашему мнению, привести данные, полученные нами в результате многолетних наших работ по изучению постоянства состава или, иначе говоря,—по химической типовой устойчивости.

Промышленное значение из всех указанных месторождений получили сейчас только савельевские сланцы, на которых имеется к настоящему времени 2 шахты, разрабатывающие II и III пласты сланцев (I оказался пластом битуминозных глин).

Благодаря развившейся сети штреков и отдельных забоев нам в рудничной лаборатории удалось довольно подробно изучить качественный состав сланцев в разных направлениях.

За последние 3 года за эти сланцы „взялся“ Г. П. Стадников. Но взялся очень неудачно и внес в сланцевое дело в Нижнем Поволжье большую путаницу. В вывод средних данных он включил и I слой, который не представляет никакого ин-



тереса, так как не разрабатывается и является по существу пластом битуминозной глины; III—самый богатый слой он низвел на положение отбросного объекта с зольностью, неверно принятой им в 80,6%. Среднюю калорийную способность он вывел из своих определений для этих сланцев всего в 1417 калорий. Получался такой вывод, что эти сланцы нужно было просто закрыть, и все сланцевое дело на Савельевских рудниках ликвидировать.

Эти данные оказались совершенно необоснованными, легковесными и просто ошибочными. Поверочная комиссия и лаборатория Теплотехнического института установили, что произошло сплошное недоразумение: савельевские сланцы были просто непоняты и недооценены, характеристика, данная им раньше, была грубо извращенной.

После целого ряда анализов в настоящее время можно считать установленной следующую таблицу для савельевских сланцев.

Теплотворная способность савельевских сланцев в калориях

Пласты, пакки	Средние данные проф. В. В. Челинцева	Средн. дан-ные рудн. лабор.	Средн. дан-ные Тепл. ни-та	Средн. дан-ные повер. комис.	Сводка
II пласт					
Верх . . . . .	1 700	1 708	1 670	1 646	1 675
Низ . . . . .	2 250	2 239	2 169	2 388	2 265
III пласт					
Верх . . . . .	2 100	2 018	2 065	2 129	2 080
Низ . . . . .	3 460	3 797	3 172	3 411	3 460

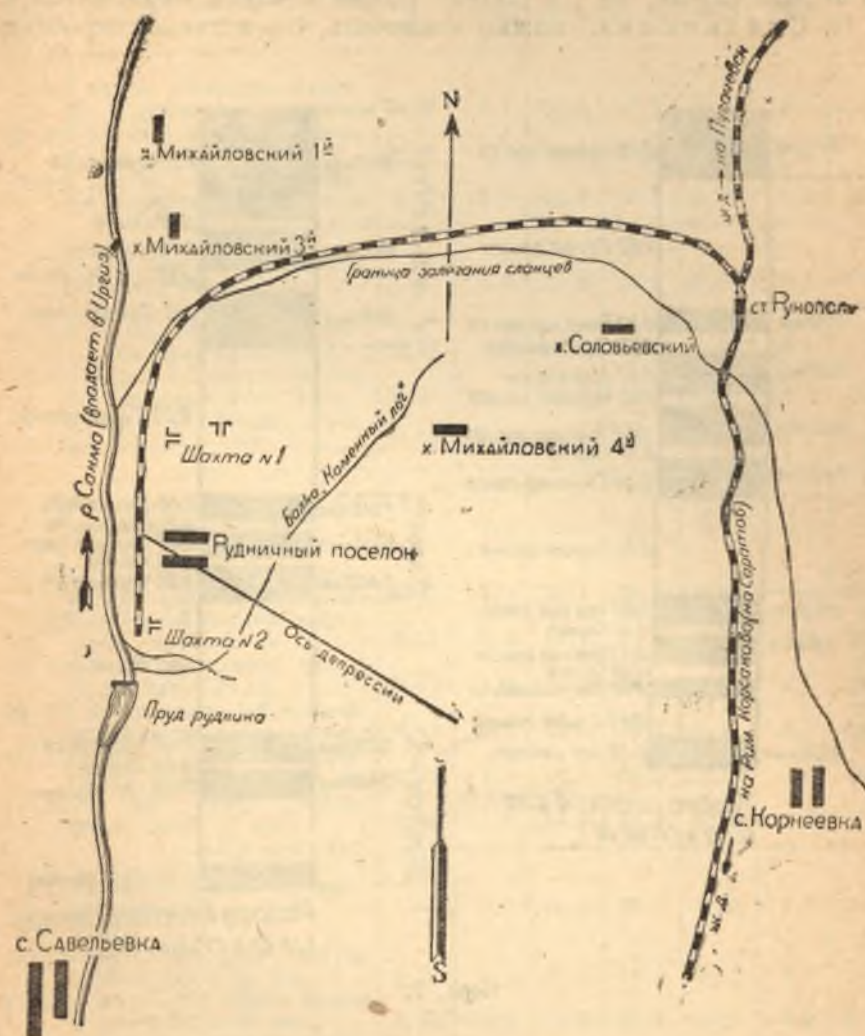
Очевидно, что у Г. П. Стадинкова было неблагоприятно или с отбором проб, или с постановкой определений.

Мы говорим об этом особенно потому, что эти данные нанесли большой вред сланцевому делу Нижнего Поволжья, тем более, что они без проверки были напечатаны в журнале „Со-рен“, в отдельной книжке „Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальты“ и в журнале „Химия твердого топлива“.

Теперь, при новых перспективах, отбрасывая неверные дан-ные о савельевских сланцах, как историческое прошлое, вполне разъясненное последующими событиями, мы можем увереннее идти вперед по пути использования наших сланцев.

Первое, что мы можем теперь определенно сказать о савельевских сланцах, это то, что запасы их оказались гораздо более крупными, чем это предполагалось раньше. На прилагаемой схеме (черт. 1) даем схему расположения шахт, границы залегания сланцев с севера и запада вдоль реки Сакмы, впадающей в Иргиз;

затем указываем расположение железнодорожной ветки, веду-щей от рудников на ст. Рукополь и дальше в Саратов, по ко-торой теперь через Саратовский мост на Волге сланцы без пе-



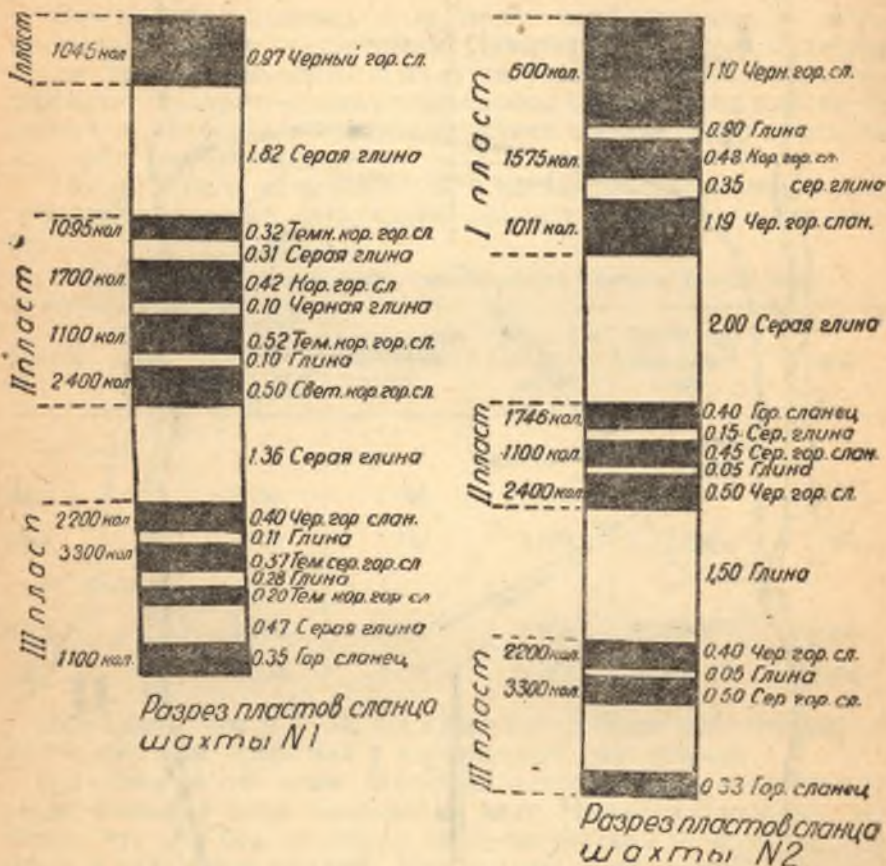
Черт. 1.

регрузки подаются прямо на склады Саратовской ТЭЦ; наконец, отмечаем и направление оси депрессии в расположении сланцевых пластов, проходящей через рудничный поселок, по обе стороны от которой пласты поднимаются кверху, к поверхности.



Глубина залегания продуктивных сланцевых отложений в 1-й шахте—25 м, во 2-й шахте—35 м.

Из разрезов пластов (черт. 2), которые мы приводим и для 1-й и для 2-й шахт, можно видеть, что они несколько различны. Но во всяком случае, по 1-й шахте, разрез которой приводится у Г. П. Стадинкова, можно заключить, что истинное строение



Черт. 2.

пластов последнему было неизвестно; во втором пласте нижние пачки он приводит как одну сплошную пачку, не отмечая в ней прослойку пустой породы.

Что касается, наконец, устойчивости состава пластов савельевских сланцев, по этому вопросу мы можем привести следующие данные.

## I. Лабораторные данные по 1-й шахте

№№	Слон по пачкам и штрекам	Мощн. в м	W <sup>a</sup> в проц.	W <sup>p</sup> в проц.	A <sup>c</sup> в проц.	S <sup>c</sup> в проц.	CO <sub>2</sub> в проц.	Q <sub>3</sub> <sup>c</sup>
1	1-й уклон, 4-й восточ. штрек, 2-я (верхняя) пачка II пласта	0,37	4,1	10,5	60,5	4,85	14,1	1914
2	2-й уклон, 1-й западн. штрек, 2-я (верхняя) пачка II пласта	0,32	3,3	13,8	65,2	2,97	12,7	1598
3	1-й уклон, 4-й западн. штрек, 2-я (верхняя) пачка II пласта	0,33	3,9	13,4	67,3	3,54	9,2	1673
	Средняя взвешенная по 2-й (верхней) пачке II пласта	—	3,8	12,5	64,2	3,84	12,1	1737
4	1-й уклон, 4-й восточ. штрек, 4-я (нижняя) пачка II пласта	0,55	3,5	13,6	53,1	5,39	20,0	2152
5	2-й уклон, 1-й западн. штрек, 4-я (нижняя) пачка II пласта	0,50	4,1	13,4	56,1	3,57	16,2	2074
6	1-й уклон, 4-й западн. штрек, 4-я (нижняя) пачка II пласта	0,55	4,7	14,1	59,1	3,63	9,3	2451
	Средняя взвешенная по 4-й (нижней) пачке II пласта	—	4,1	13,7	56,1	4,22	15,1	2230
7	Главный откаточный штрек, верхняя пачка III пласта	0,47	5,0	16,1	65,9	3,32	3,4	2199
8	2-й уклон, 2-й восточн. штрек, верхн. пачка III пласта	0,37	5,4	15,7	67,6	3,16	3,3	2039
9	Уклон № 2 в восточн. части, верхн. пачка III пласта	0,40	4,9	15,6	64,4	3,35	3,7	2235
10	1-й центр. уклон, 5-й восточн. штрек, верхн. пачка III пласта	0,43	5,1	13,5	69,7	3,12	3,3	1955
11	1-й центр. уклон, 4-й западн. штрек, верхн. пачка III пласта	0,32	4,8	14,5	66,9	3,12	3,5	2084
12	Забой 1-го центр. уклона, верхн. пачка III пласта	0,40	4,8	14,7	66,7	3,26	4,5	2151
	Средняя взвешенная по верхней пачке III пласта	—	5,0	15,0	66,8	3,23	3,6	2113
13	Главный откаточный штрек, средняя пачка III пласта	0,22	5,0	15,8	48,5	5,16	8,6	3439
14	2-й уклон, 2-й восточн. штрек, средняя пачка III пласта	0,28	6,9	19,5	50,1	4,98	8,5	3316
15	Уклон № 2 в восточн. части, средн. пачка III пласта	0,18	4,7	16,5	50,1	4,98	8,9	3224
16	1-й центр. уклон, 4-й зап. штрек, средняя пачка III пласта	0,33	5,1	14,1	47,6	5,40	8,4	3558
17	Забой 1-го центр. уклона, средн. пачка III пласта	0,25	6,3	14,1	50,1	4,90	9,9	3111
	Средняя взвешенная по средней пачке III пласта	—	5,5	15,4	42,4	5,07	8,9	3323



## II. Лабораторные данные по 2-й шахте

№№	Слои по пачкам и штрекам	Мошн. в ж	$W^a$	$W^p$	$A^c$	$S^c$	$CO_2$	$Q_2^c$
			в проц.	в проц.	в проц.	в проц.	в проц.	
1	Лава № 2, 2-й южн. штрек, верх. пачка II пл. . . . .	0,32	4,1	9,7	63,6	4,16	13,3	1695
2	Сбойка № 1, 4-й южн. штрек, верхн. пачка II пл. . . . .	0,30	3,9	9,5	68,1	3,70	11,8	1470
3	2-й уклон, 1-й западн. штрек, верхняя пачка II пл. . . . .	0,31	5,2	11,4	66,8	3,40	9,5	1670
	Средняя взвешенная по верхней пачке II пл. . . . .	—	4,4	10,2	66,1	3,76	11,6	1614
4	Лава № 1, 2-й южн. штрек, нижняя пачка II пл. . . . .	0,50	3,9	8,6	54,8	6,16	20,0	2070
5	Сбойка № 1, 4-й южн. штрек, нижняя пачка II пл. . . . .	0,37	4,2	10,3	54,4	4,31	17,1	2300
6	2-й уклон, 1-й западн. штрек, нижняя пачка II пл. . . . .	0,55	3,6	9,3	60,6	5,76	15,9	1965
	Средняя взвешенная по нижней пачке II пл. . . . .	—	3,9	9,3	56,6	5,52	17,7	2089
7	1-й уклон, 5-й север. штрек, верхняя пачка III пл. . . . .	0,33	4,2	12,7	68,0	3,16	4,9	1947
8	Сбойка № 1 северн. части, верхн. пачка III пл. . . . .	0,33	3,9	12,6	68,9	3,07	5,1	1895
	Средняя взвешенная по верхней пачке III пл. . . . .	—	4,0	12,6	68,4	3,11	5,0	1921
9	Уклон № 2, в западн. части, средн. пачка III пл. . . . .	0,50	3,5	10,9	57,0	4,25	7,6	2754
10	1-й уклон, северн. часть, средн. пачка III пл. . . . .	0,28	4,6	14,4	55,9	4,48	8,5	2747
11	Сбойка № 1 в восточн. части, средн. пачка III пл. . . . .	0,28	3,6	13,2	50,6	4,60	9,8	3117
	Средняя взвешенная по нижней пачке III пл. . . . .	—	3,8	12,2	55,0	4,40	8,4	2848

## III. Эксплуатационные данные по 1-й шахте

№№ образцов проб.	Место взятия проб по пачкам, пластам и штрекам	$W^a$	$W^p$	$A^c$	$S^c$	$CO_2$	$Q_2^c$
		в процентах					
<b>2-я верхняя пачка II пласта*</b>							
1	1-й уклон, 4-й восточн. штрек . . . . .	4,3	11,5	65,1	3,18	11,2	1683
2	2-й уклон, 1-й западн. штрек . . . . .						
3	1-й уклон, 4-й западн. штрек . . . . .						
<b>Нижняя пачка II пласта*</b>							
1	1-й уклон, 4-й восточн. штрек . . . . .	2,3	6,8	52,0	3,67	22,3	1967
2	2-й уклон, 1-й западн. штрек . . . . .						
3	1-й уклон, западн. штрек . . . . .						
<b>Верхняя пачка III пласта*</b>							
1	2-й уклон, главн. откаточн. штрек . . . . .	4,4	10,2	68,4	3,08	4,9	1868
2	2-й уклон, 2-й восточн. штрек . . . . .						
3	Уклон № 2 западн. части . . . . .						
4	1-й центр. уклон 5-й восточн. части . . . . .						
5	1-й центр. уклон, 4-й западн. штрек . . . . .						
6	1-й центральный уклон, забой № 1 . . . . .						
<b>Средняя пачка III пласта*</b>							
1	2-й уклон, главн. откаточн. штрек . . . . .	5,9	11,6	49,6	5,27	8,6	3325
2	2-й уклон, 2-й восточн. штрек . . . . .						
3	1-й центр. уклон, 4-й западн. штрек . . . . .						
4	1-й центр. уклон, забой № 1 . . . . .						

Примечание. Пробы отбирались от сланцев в том виде, как они поступали из забоя без всякого обогащения, даже самого элементарного, как отбивка пустой породы, выбрасывание отдельных кусков и т. п.

\* Для анализа была взята средняя проба из всех указанных образцов сланцев.



## IV. Эксплуатационные данные по 2-й шахте

№№ об-разцов	Место взятия проб по пачкам, пластам и штрекам	$W^a$	$W^p$	$A^c$	$S^c$	$CO_2$	$Q_3^c$
		в процентах					
<b>Верхняя пачка II пласта*</b>							
1	Лава № 1, 2-й южный штрек . . .	3,2	7,7	65,9	3,90	12,1	1 598
2	Лава № 2, 4-й южный штрек . . .						
3	2-й уклон, 1-й западный штрек . . .						
<b>Средняя (нижняя) пачка II пласта<sup>b</sup></b>							
1	Лава № 1, 2-й южный штрек . . .	2,4	8,3	56,3	4,73	18,8	1 980
2	Сбойка № 1, 4-й южный штрек . . .						
3	2-й уклон, 1-й западный штрек . . .						
<b>Верхняя пачка III пласта*</b>							
1	Уклон 2, западная часть . . . . .	3,8	12,8	68,6	3,16	5,6	1 858
2	1-й уклон, 5-й северный штрек . . .						
3	Сбойка № 1, восточная часть . . .						
<b>Средняя (нижняя) пачка III пласта*</b>							
1	Уклон № 2, западная часть . . . . .	3,7	11,4	50,7	5,01	8,9	3 238
2	1-й уклон, 5-й северный штрек . . .						
3	Сбойка № 1, восточная часть . . .						

Примечание. Пробы отбирались от сланцев в том виде, как они поступали из забоев без всякого обогащения, даже самого элементарного, как отбивка пустой породы, выбрасывание отдельных кусков и т. п.

## Заключение

Из приведенных данных можно видеть, что теплотворная способность различных образцов верхней пачки II пласта колеблется от 1 598 кал. до 1 737 кал.; теплотворная способность разных образцов каждой пачки II пласта от 2 070 кал. до 2 450 кал.; калорийность верхней пачки III пласта изменяется от 1 900 кал. до 2 150 кал.; калорийность средней (нижней) пачки III пласта по бомбе изменяется от 3 100 кал. до 3 558 кал.

Указанное колебание в проц. укладывается в следующих пределах: для верхней пачки II пласта—в пределах 8%, для каждой пачки II пласта—15%, для верхней пачки III пласта—в пределах 11%, для средней (нижней) пачки III пласта—13%.

На основании этих данных мы вправе заключить, что состав сланцев в смысле содержания горючих органических веществ

\* Для анализа была взята средняя проба из всех указанных образцов.

по пластам весьма постоянны, насколько вообще могут быть постоянны такие естественные сложные продукты.

В обоих эксплуатируемых пластах II и III наблюдается такая законность—верхние пачки всегда беднее, чем нижние, т. е. отложение тех водоемов, в которых образовывается материал, давший сланцы, в первые фазы были богаче битумами, чем в последующие периоды.

Что касается распределения серы, то оно колеблется в следующих пределах: в верхних частях II пласта—ок. 3,6%, в нижних частях II пласта—4,6%; в верхних пачках III пласта—ок. 3,1%, в нижних пачках III пласта—ок. 4,8%. Но надо сказать, что эти цифры—суммарные: сюда входит и органическая сера, т. е. сера битуминозного вещества, и сера гипсов и сера колчеданов.

По количеству углекислоты, и следовательно, по количеству мела (известняка)—II пласт гораздо богаче III пласта: среднее количество углекислого газа, выделяемого верхними частями II пласта, равно 11,8%, нижними частями II пласта—18,6%; тогда как количество углекислого газа, даваемого верхними пачками III пласта, не поднимается выше средней цифры в 4,6%, нижними пачками III пласта—цифры в 8,6%.

Мы уверены, что не только в вопросах энергетики ТЭЦ и электростанций, но и в вопросах ирригации Заволжья и в вопросах энергетики и битуминизации дорог, а также—в вопросах хозяйства будущего калийного химкомбината Нижнего Поволжья савельевским сланцам принадлежит большое хозяйственное значение.

## The characteristic of oil-shales of Saveliew-region

M. N. Lebedev

## Conclusion

1) The calority of different samples of the upper parts in the second layer of the oil-shales in Saratov—district varies from 1598 to 1737 calories; the calority of different samples of the lower parts in the second layer varies from 2070 to 2450 calories. Caloricity of the upper parts in the third layer varies from 1900 to 2150 calories and the caloricity of the lower parts of the third layer in the bomb varies from 3100 to 3558 calories.

In this percentage the following variations are observed: for the upper part of the second layer—8 per cent, for the lower part of the second layer—15 per cent, for the upper part of the third layer—11 per cent and for the lower part of the third layer—13 per cent.



On the base of these data we may conclude that the shist composition is very constant with regard to the content of combustible organic substances in the layer as far as these natural composed products can be constant.

In the both exploited layers (II and III) the following regularity takes place: the upper parts are always poorer than the lower ones; deposition of those water basins where these organic substances formed was more rich in bitumens in the first phases, than in posterior periods.

The content of sulfur varies in these layers in following limits: in the upper parts of the second layer the sulfur content is about 3,6 per cent, in the lower parts of the same layer—about 4,6 per cent, in the upper parts of the third layer—about 3,1 per cent and the lower parts—about 4,8 per cent. but these values represent sulphur of three species: of the organic substances, of gypsum and sulphur of pyrites.

Concerning the content of carbonates the second layer is more rich in carbone dioxide than the third layer. The average amount of CO<sub>2</sub> liberated from the upper parts of the second layer is 11,8 per cent and the amount liberated from the lower parts is 18,6%, whereas the amount of CO<sub>2</sub> liberated from the upper parts of the third layer does not exceed 4—6 per cent, and the amount liberated from the lower parts does not exceed 8,6%.

One dare say that Savellew's oil shales would be means of economic development of Nizhni Volga; they would play an important role in the problems of irrigation of the fields, bituminisation of the roads as well as in problems of heat-plants.

1940

## Стирол из нефтегазовой смолы

И. С. Мустафин

Для работы, связанной с изучением систем  $R-CH=CH_2$ , автору понадобился, между прочим, и стирол, как характерный представитель этого класса соединений, где  $R=C_6H_5$ .

От классического способа получения стирола из коричной кислоты или ее солей, а также и от способа, основанного на дегидратации фенолэтиловых спиртов, пришлось отказаться по методическим соображениям<sup>1</sup>. Отчасти по этим же соображениям не пришлось воспользоваться и широко рекламированным С. Нателльсоном способом получения стирола из этилбензола<sup>2</sup>.

В свое время были описаны способы выделения стирола из легкого масла смолы водяного газа. Стирол констатирован в соответствующих фракциях продуктов пиролиза<sup>3</sup>, а исследования Госвами<sup>4</sup> над устойчивостью систем  $R-CH=CH_2$  при повышенных температурах позволяют рассчитывать на накопление стирола в продуктах пиролиза нефтяных углеводородов. Поэтому автор решил сделать попытку получить стирол из нефтегазовой смолы.

Полистирол — прекрасный, высококачественный диэлектрик, и вопросами получения стирола и изучения свойств полистирола занимаются крупные научно-исследовательские институты (напр., Физико-технический институт, Институт пластмасс и др.)<sup>5</sup>.

### Экспериментальная часть

Исследовавшаяся нефтегазовая смола получалась с газового завода, обслуживающего Саратовский университет и Медицинский институт. Завод снабжен двумя ретортами Пинча и работает на сырье случайного происхождения (мазуты, полимеры Саратовского крекингзавода), которое подается в нагретые до 700—800° С чугунные реторты. Жидкие продукты пиролиза в основной своей массе конденсируются в отстойнике после холодильника. Предварительная разгонка этих продуктов из пятилитрового медного куба с шестишариковым дефлегматором дала следующие результаты:

Фракция	Колич.	%%	Уд. вес при 16° С
До 130°	1108,5	29,17	0,861
130—160°	465,0	12,23	0,872
160—200°	307,0	7,94	0,935
Выше 200	1916,0	50,43	—
Потери	9,5	0,23	—
	3800,0	100,00	—



Исходная смола имела удельный вес  $d_{4}^{16}$  0,962 и начало кипения  $60^{\circ}$ ; во фракции до  $130^{\circ}$  содержалось 68,5 г воды (4,3% от сырья); при температуре выше  $180^{\circ}$  начинается интенсивное отложение нафталина в холодильник \*.

Высушенная над хлористым кальцием фракция  $130-160^{\circ}$  повторно разгонялась с пятишариковым дефлегматором:

Фракция	Выход в г	Выход в %%
До $140^{\circ}$	307,6	66,79
$140-150^{\circ}$	95,1	20,04
Выше $150^{\circ}$	57,0	13,07

95,1 г фракции  $140-150^{\circ}$  было обработано при охлаждении 30% раствором брома в хлороформе (объемные проценты) до не исчезающей окраски от брома, после чего получено, дальнейшим испарением хлороформа и сопутствующих углеводородов, 68,3 г сырого дибромстирола, показавшего после двух перекристаллизаций из  $80^{\circ}$  спирта температуру плавления  $69^{\circ}$ . Последующей очисткой получено 40,6 г вещества, плавящегося резко при  $73,5^{\circ}$ .

Хотя отдельное титрование бромом и указывало на содержание 26,6% стирола, тем не менее количественно-весовое определение его (т. е. выделение в виде дибромидов) в среднем дало лишь 16,7%. Назначительное сужение фракции приводит к увеличению содержания в ней стирола: так, например, фракция  $144-148^{\circ}$  уже содержит его 67,8% (весовых).

В процессе переработки около 95 кг (98 л) смолы автор применял комбинированный метод выделения стирола; кроме идентификации его в виде дибром-производного также применялся метод полимеризации его в соответствующих фракциях, с одной стороны, в ампулах, с другой стороны, — кипячением фракции с обратным холодильником в течение 8—10 час., с последующим отгоном сопутствующих углеводородов и не вступившего в полимеризацию стирола.

В последнем случае полистирол получался янтарно-желтого цвета и удерживал значительное количество углеводородов.

При полимеризации узких фракций в ампулах полистирол получается достаточно чистым, но отделить совершенно сопутствующие углеводороды невозможно, что явствует из следующего факта: ампулка, наполненная фракцией  $135-150^{\circ}$  — с содержанием стирола 18% (титрование бромом), в течение 1,5 месяца нагревалась до  $140^{\circ}$ ; в начале совершенно прозрачная, легкоподвижная жидкость после указанной операции превращается в густую сиропобразную массу, обладающую способностью хорошо покрывать поверхности металлов и дерева; определение

\* О содержании нафталина в смоле см. В. П. Голуб, „Уч. зап. Сар. универс.“, 5, 123. 1936 г.

полистирола методом высушающей пленки \* указывает на содержание 38,95% стирола в исходном веществе, т. е. оказывается более чем вдвое выше действительного.

Полимеризация стирольной фракции смолы в растворе абсолютного спирта (стирол растворим, полистирол нерастворим в абсолютном спирте) дает более чистый полистирол. Так, например, 50% спиртовой раствор фракции смолы, кипящей при  $140-150^{\circ}$ , подвергался полимеризации в течение 8 дней при  $130-135^{\circ}$ , определение полистирола указывало на содержание 28,2% стирола в исходном веществе. Эта цифра содержания стирола во фракции  $140-150^{\circ}$  того же порядка, как и приведенная выше (26,6%), полученная объемным определением (титрование бромом). Попытка отмыть абсолютным спиртом сырой полистирол, полученный кипячением стирольной фракции с обратным холодильником, успеха не имела: несмотря на то, что 30% вещества при этой операции уходит в раствор, посветления полистирола не наступает.

Для получения чистого продукта автор пользовался удобным методом выделения стирола в виде дибромидов из определенной фракции нефтегазовой смолы и дальнейшей регенерацией стирола из дибромидов — отнятием брома от последнего с помощью магния <sup>6</sup>.

Чистый, хорошо просушенный от следов влаги и спирта \*\* дибромстирол растворяется в перегнанном над натрием эфире, и медленно, сообразно с ходом реакции, этот раствор с помощью делительной воронки вводится в колбу, снабженную обратным холодильником; на дне колбы, под слоем сухого эфира, содержатся магниевые стружки (незначительный избыток от теории), активированные предварительно нагреванием с кристаллическим иодом. Для того, чтобы умерить реакцию, можно пользоваться наружным охлаждением реакционной колбы, но при осторожном прибавлении раствора дибромстирола, достаточном количестве эфира и хорошем охлаждении обратного холодильника необходимость в наружном охлаждении колбы отпадает. По окончании реакции в колбу осторожно небольшими порциями (по 5 мл) вводится вода до окончания разогревания; дальнейшая отгонка эфира (до  $100^{\circ}$ ) и перегонка стирола с водяным паром обеспечивают достаточную чистоту получаемого препарата. Выход количественный.

Часть полученного таким образом чистого стирола была употреблена для специальной работы, а остаток (около 150 г), постояв в колбочке в течение 1 месяца при обычных условиях, заполимеризовался в твердую прозрачную массу. \*\*\*

О конце полимеризации можно было судить по радужным

\* Навеска (около 1 г) фракции, подвергшейся полимеризации, наносится на часовое стекло и сушится в вакуумэкситаторе до постоянного веса.

\*\* Даже следы влаги останавливают реакцию.

\*\*\* При толщине пластинки в 6—7 см полистирол кажется желтоватым. Менее толстые пластинки совершенно прозрачны.



линиям на поверхности соприкосновения полистирола со стеклом, связанным с отставанием его от стекла вследствие некоторого дефекта объема. Резкий запах формальдегида, заглушавший в начале полимеризации характерный запах светильного газа, присущий стирулу, к концу полимеризации почти совершенно исчезает, что свидетельствует о прекращении окислительного процесса, в результате которого и возникает формальдегид.

О стабильности и химической инертности полистирола свидетельствует и то, что он не изменяется при многочасовом воздействии кипящей концентрированной азотной кислоты. Относительная легкость получения растворов полистирола в сопутствующих углеводородах, его хорошая способность покрывать тонким слоем поверхности дерева и металлов позволяют думать о возможности применения и этого раствора.

Во всяком случае, в связи с развитием ароматизации и газификации нефтей, встает вопрос о выделении из продуктов этих производств стирула, являющегося сырьем для приготовления исключительно по своим диэлектрическим свойствам полистирола, применяемого в специальных областях электротехники, тем более, что относительно небольшое содержание стирула в нефтегазовой смоле при больших масштабах производства абсолютно будет выражаться многими тоннами.

### Выводы

Нефтегазовая смола содержит около 0,4% стирула, который для лабораторных целей может быть удобно выделен в виде дибром-производного.

### ЛИТЕРАТУРА

1. „An“, 38, 96. 1842; „Ber.“, 31, 1298. 1898.
2. „Ind. and Engin. chem.“ № 12, 1391. 1933; „Ber.“, 36, 1632. 1903; „Ber.“, 54, 618. 1921.
3. „Ber.“, 20, 660. 1887.
4. Цит. по Zbl. 1, 3447. 1931.
5. Журн. прикл. химии, т. 10, № 4. 1937.
6. „Ber.“, 54, 618. 1921.

## Dégagement du styrole de la résine gazeuse de pétrole

I. S. Moustafine

### Résumé

1) La résine gazeuse de pétrole contient environ 0,4% de styrole qu'on peut dégager très facilement pour les besoins laboratoires sous la forme de dibromure de styrole.

2) Pour l'obtention du styrole pur on peut se servir de la réaction d'élimination du brome à partir de dibromure-stirole à l'aide de magnium.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Inhalt

1. В. В. Челинцев. О дедушке русской органической химии А. А. Воскресенском (исторический очерк) . . . . . 3
- V. V. Tchélitzeff. Le fondateur de l'école des chimistes russes A. A. Wokressensky (A propos de 100 ans de sa découverte du quinone) . . . . . 10
2. В. В. Челинцев, Т. Л. Дмитриева, В. А. Полонникова. Новые поволжские нефти. Сызранская нефть, ее характеристика и парофазно-окислительный крекинг ее . . . . . 11
- V. V. Tchélitzeff, T. L. Dmitrieva, V. A. Polonnikova. Nouvelles huiles de pétrole dans le district de Volga. L'huile de pétrole de Syzran, sa caractérisation et son cracking oxydatif à phase de vapeur . . . . . 17
3. В. В. Челинцев, С. П. Кауфман, М. С. Копелева. Новые поволжские нефти. Ставропольская нефть, ее характеристика и парофазно-окислительный крекинг ее . . . . . 18
- V. V. Tchélitzeff, S. P. Kaufman, M. S. Kopelova. Nouvelles huiles de pétrole dans le district de Volga. L'huile de pétrole de Stavropol, sa caractérisation et son cracking oxydatif à phase de vapeur . . . . . 23
4. В. В. Челинцев и З. В. Тилль. Непредельные фурфурилиден-кетоны и их превращение в алкоholes . . . . . 24
- V. V. Tchélitzeff et S. V. Till. Les cétones furfurylidéniques insaturées et leur transformation en alcools . . . . . 31
5. Н. А. Шлезингер и А. В. Фортунатов. О выщелачивании смешанных кристаллов солей . . . . . 32
- N. A. Shlesinger and A. V. Fortunatov. Sur l'extraction des cristaux mixtes des sels . . . . . 43
6. А. Н. Колычев. Перенапряжение водорода на ртути и влияние на него поверхностно-активных веществ . . . . . 44
- A. N. Kolychev. Supertension of Hydrogen on Mercury and the Influence upon it of Superficially active Substances . . . . . 52
7. А. Н. Колычев. К исследованию капельного электрода . . . . . 53
- A. N. Kolychev. Study an Drop Electrodes . . . . . 68
8. А. Б. Шахкелдиан. Метод устранения величины ошибок в весовом анализе . . . . . 70
- A. B. Shakhkeldian. A Method for eliminating Errors in weight Analyses . . . . . 75
9. А. Б. Шахкелдиан и А. Носова. Электроаналитическое осаждение кобальта . . . . . 76
- A. B. Shakhkeldian et A. Nossova. Dosage électrolytique sur cobalt . . . . . 81
10. А. Б. Шахкелдиан. Электроаналитическое осаждение никеля . . . . . 82
- A. B. Shakhkeldian. The electroanalytical Precipitation of Nickel . . . . . 86
11. А. Б. Шахкелдиан и Е. Сердобова. Фотокалориметрический метод определения фтора . . . . . 87
- A. B. Shakhkeldian and E. Serdobova. The photocalorimetric Method of Fluorine Determination . . . . . 93
12. Ф. К. Фишер. Потенциометрическое определение кальция . . . . . 94
- F. K. Fischer. Dosage potentiométrique de calcium . . . . . 105
13. Ф. К. Фишер, В. Я. Воловицкий. Потенциометрическое определение железа в присутствии алюминия и титана . . . . . 106
- F. K. Fischer et W. I. Wolowitzky. Dosage potentiométrique de fer en présence d'aluminium et de titan . . . . . 118
14. Ф. К. Фишер и В. И. Любимцев. Потенциометрическое определение молибдена . . . . . 119
- F. K. Fischer et W. I. Liubimzew. Dosage potentiométrique de molybdène . . . . . 127



15. И. П. Рязанов и М. В. Пыщева. Определение кадмия и ртути с пиридином . . . . .	128
<i>I. P. Riasanov et M. W. Pitcheva. Dosage de cadmium et mercure par le pyridine . . . . .</i>	133
16. И. П. Рязанов и А. В. Чекалина. Качественная реакция на висмут с хинолином . . . . .	134
<i>I. P. Riasanov et A. V. Tchekalina. Reaction qualitative pour le bismuth par le quino line . . . . .</i>	136
17. М. Н. Лебедев. К характеристике горючих сланцев Савельевского месторождения . . . . .	137
<i>M. N. Lebedev. The characteristic of oil-shales of Saveliew-region . . . . .</i>	145
18. И. С. Мустафин. Стирол из нефтегазовой смолы . . . . .	147
<i>I. S. Moustafine. Dégagement du styrole de la résine gazeuse de petrole . . . . .</i>	150

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА им. Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Саратовское областное государственное издательство. 1940.

Техн. редактор *И. Фомин*

Корректор *Т. Козьмина*

Уполномоченный Обллита № А/330

Сдано в набор 8/X 1939 г. Подписано к печати 1/VII 1940 г. Инд. НТ-1-г.  
Изд. № 69. Тираж 500. Учетно-изд. лист. 10,65. Печат. лист. 9<sup>1/2</sup>+1 вклейка.  
Форм. бум. 60×92<sup>1/16</sup>. Бум. л. 4<sup>3/4</sup>. Знаков в бум. листе 94 400. Цена 4 р. 20 к.

Саратов. Типография Облместпрома, проспект им. Кирова, 27.  
Заказ № 2453.