Технический анализ
В МЕТАЛЛУРГИИ

ОНТИ · МЕТАЛЛУРГИЗДАТ · 1934

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1	3 сверху	Волков	Волкова
6	7 снизу	Манганин $MnO_3 \cdot H_2O$	Манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$
16	22 сверху	$10FeCO_4 + 2KMn_4$	$10FeSO_4 + 2KMnO_4$
16	22 „	$8H_4O$	$8H_2O$
16	11 снизу	(каломель)	—
17	28 сверху	$2H_2O$	$2ZnO$
19	1 снизу	стр. 26	стр. 33
31	8 „	п	по
33	3 „	$\frac{1}{558,4} = 1 \cdot 63$	$\frac{910}{558,4} = 1 \cdot 63$
37	1 сверху	стр. 183	стр. 83
60	26 сверху	бензольный	беззольный
65	27 „	KSO_4	K_2SO_4
66	6 „	$- MgO$	$- 2MgO$
80	13 снизу	прочный	плотный
85	6 „	$Mn_2O + \ldots 2MnSO_4$	$\ldots MnO_2 + \ldots = MnSO_4$
86	16 сверху	в	к
103	10 „	„нормом“	„нормали“
117	6 снизу	$3Hg_2Cr_4$	$3Hg_2CrO_4$
118	20 сверху	$CH_3 - C - C - CH_3$ $\quad\quad \| \quad \|$ $OH \quad N + N - OH$	$CH_3 - C - C - CH_3$ $\quad\quad \| \quad \|$ $OH - N \quad N - OH$
128	5 „	и	в
129	8 снизу	KMn-z	$KMnO_4$
131	11 сверху	$NaMoO_4$	Na_2MoM_4
139	1 снизу	$2CrC_3l$	$2CrCl_3$
144	21 сверху	ферросплав	сплав
162	6 „	NaSH	3NaSII
169	11 „	$2Cu_2S$	Cu_2S
169	19 „	низкой,	низкой, это требуется
169	6 снизу	5O	$5O_2$
171	8 „	CuO	2CuO
183	4 сверху	NaS	Na_2S
183	25 „	H_2S_4O	H_2SO_4
183	2 снизу	NaS	Na_2S
185	11 сверху	BiT_3	BiJ_3
200	18 снизу	Nr	Ni

Технический анализ в металлургии

Составили инж. А. В. Червяков, Л. В. Волкова
и А. А. Бабаков

под редакцией
инж. С. И. Соломонова

Государственное научно-техническое издательство
по черной и цветной металлургии
Москва • Ленинград • Свердловск • 1934

МЧ—70-5(4)-3

Гос... ...ения
нау... ...ер
би... ...ов
1 ЭКЗЕМПЛЯР
ЧИТАЛЬНОГО ЗАЛА

1

73-8033

27081

2-я типография ОНТИ им. Евгении Соколовой. Ленинград, пр. Красных Командиров, 29.

Предисловие

В первой пятилетке в Советском союзе благодаря новым социалистическим методам труда, соцсоревнованию и ударничеству, а также энтузиазму рабочего класса во всех областях промышленности, и в особенности металлургической, с невиданными в капиталистических странах темпами достигнуты блестящие успехи. Такие гиганты, как Магнитогорск и Кузнецкстрой, реконструированные и значительно расширенные заводы Юга и Урала, со всей очевидностью доказывают успехи социалистического строительства.

Мы достигли значительных результатов в области овладения техникой производства специальных сталей, ранее импортировавшихся. Советский союз своими силами изготовляет десятки и сотни тысяч тонн качественных и высококачественных сталей, что дало возможность пустить в ход также и гиганты машиностроения.

Немалую роль сыграли в этой области наши исследовательские институты и заводские лаборатории, в связи с чем выросло значение для производства и химических заводских лабораторий. Химические лаборатории переключились на производственную работу, помогая контролировать технологические процессы и осваивать технику новых производств.

Во второй пятилетке еще в большем масштабе развернется социалистическое строительство, вместе с тем возрастет роль и значение заводских лабораторий, потребуется много новых молодых работников.

Выпускаемое руководство ставит своей целью оказать посильную помощь работникам химических лабораторий в деле освоения методов технического анализа в металлургическом производстве.

В основу настоящего руководства положена прекрасная книга Круга «Die Praxis des Eisenhüttenchemikers».

Перевод этой книги нами переработан и дополнен методами, описываемыми в новейшей как в советской, так и иностранной литературе, а также в большой мере использован богатый практический опыт лаборатории завода «Серп и молот».

В настоящее время исключительную роль в деле непосредственного контроля производства играют экспресс-лаборатории, организуемые почти на всех заводах, а потому при составлении этой книги нами уделено много внимания описанию быстрых методов анализа.

При описании методов анализа цветных металлов и сплавов систематизирована и переработана имеющаяся по этому вопросу литература

и использован опыт лаборатории завода «Серп и молот» и Гинцветмета.

Авторы надеются, что выпускаемое руководство принесет некоторую пользу, в особенности молодым работникам химических лабораторий, в деле освоения методов технического анализа.

Москва. Завод „Серп и молот“

АНАЛИЗ РУД

Под рудами понимают такие горные породы, которые заключают металлы в количествах, позволяющих производить выплавку этих металлов с достаточной экономической выгодой. Обозначение породы словом «руда» зависит от состояния развития металлургии и методов, которые служат для обогащения. В настоящий момент мы переживаем время, когда вновь начинают разрабатывать месторождения, брошенные из-за бедности руд, и вновь перерабатываются старые отвалы. Таким образом понятие о руде значительно расширяется.

Нас интересуют лишь те руды, которые являются исходным продуктом получения чугуна, т. е. так называемые железные руды, и те руды, которые имеют весьма важное значение как материалы побочного характера, вместе с тем имеющие первостепенное значение для производства специальных сортов сталей. К ним относятся руды: марганцовые, хромистые, ванадиевые, молибденовые, титановые и др.

В связи с этим ниже рассматриваемые анализы ставят своей целью дать все необходимые сведения для химического исследования всех тех руд, которые имеют не только прямое отношение к указанному выше производству (как, например, железные руды), но также и косвенное.

Железные руды, имеющие в настоящее время главнейшее техническое применение, содержат железо в виде соединений с кислородом и в виде углекислой соли.

1. Руды, содержащие железо в виде магнитной окиси Fe_3O_4. К ним принадлежит магнитный железняк, который в идеальном случае, т. е. согласно формуле, содержит 72,4% Fe. Это самый богатый из всех окислов железа. Обычно в магнитных железняках железа бывает меньше вследствие присутствия пустой породы и по той причине, что окисел железа не совсем подходит к приведенной формуле, а выражается в виде $nFeOmFe_2O_3$ и потому беднее железом. Главнейшие союзные месторождения находятся на Урале: гора Благодать, Кочканар, Высокая, Магнитная, Корсак-Могила, а также Криворожский район, Тельбес, Темиртау и др.

Примеры состава магнитных железняков (в процентах)

Месторождение руд	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Mn	CaO	MgO	P
Магнитный железняк Нижне-Тагильского з-да горы Высокой	4,28	2,73	65,30	1,33	1,80	1,18	0,390
То же горы Магнитной	1,75	3,36	64,15	0,09	0,20	0,14	0,026

2. *Руды, содержащие железо в виде окиси* Fe_2O_3. Они могут, судя по формуле, содержать максимум 70,0% Fe. Сюда принадлежит красный железняк и железный блеск. Главнейшие месторождения железняка в СССР: Кривой Рог и ряд небольших месторождений на Урале.

Примеры состава красных железняков (в процентах)

Месторождение руд	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Mn	CaO	MgO	S	P	Проч. прим.
Кривой Рог, рудник „Дубовая балка“	4,10	1,10	64,61	0,19	0,39	0,10	0,035	0,04	0,75
Чардынский край	10,80	8,60	49,20	0,57	1,25	0,75	—	0,60	—
Кривой Рог	10,30	1,70	60,13	0,20	0,41	0,15	0,040	0,03	0,50

3. *Руды, содержащие водную окись железа* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ с содержанием железа соответственно формуле 59,89% при 14,4% H_2O. К ним относится бурый железняк с разновидностями, луговые и болотные руды. Месторождения бурого железняка в СССР: на Урале — Бакальское, Комаровское, на р. Авзяк; в Центральном районе — Тула, Орел, Калуга и на юге СССР.

Примеры состава бурых железняков (в процентах)

Наименование руд	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Mn	CaO	MgO	S	P	H_2O+O_2
Бакальский бурый железняк, обожженный	5,10	1,30	61,00	1,73	1,30	—	—	0,012	—
То же с Симского з-да	10,99	2,62	54,81	1,73	0,81	—	—	0,015	5,0

4. *Руды содержащие железо в виде углекислой соли* $FeCO_3$. По формуле в этом соединении заключается 48,27% Fe и 37,92% CO_2, но кроме углекислого железа здесь всегда содержится большое или малое количество изоморфных углекислых солей Mn, Ca и Mg, что вместе с посторонними примесями значительно понижает процент содержания железа. К этому классу принадлежат шпатовые железняки, находящиеся на Урале в Златоустовском округе и в Подмосковной области.

Кроме железняков имеют большое значение в черной металлургии марганцовые руды: пиролюзит, в котором марганец находится в виде MnO_2, и манганин MnO_3 H_2O. В СССР марганцовые руды распространены в Верхне-Тагильском округе, в Златоустовском, близ Свердловска и на Кавказе. Хорошие руды содержат до 55% Mn и выше.

Хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$ также находит большое применение в металлургии, главным образом как огнеупорный нейтральный материал, а также для производства феррохрома; он содержит до 45% Cr_2O_3.

Взятие средней пробы руды

Пробу для анализа необходимо брать так, чтобы анализируемый образец по возможности соответствовал химическому составу всей массы предъявляемого для анализа материала.

Насколько проста на первый взгляд эта работа, настолько она трудна для выполнения. Взятие средней пробы должно быть тщательно обдумано, все затраченное на химический анализ время будет затрачено бесполезно, если проба взята неправильно.

Труднее всего взятие средней пробы из партии больших кусков, в виде которых руда обычно доставляется. Очень часто наряду с крупными кусками руды имеется и мелочь, вместе с тем химический состав их различен. Поэтому при взятии средней пробы надо варьировать так, чтобы все взятые для анализа крупные и мелкие куски являлись средней пробой всей массы руды. Чем разнообразнее материал, тем большее количество последнего следует взять для приготовления в дальнейшем средней пробы. Поэтому пробирщик, берущий пробу, должен быть опытным, надежным и быстро ориентирующимся.

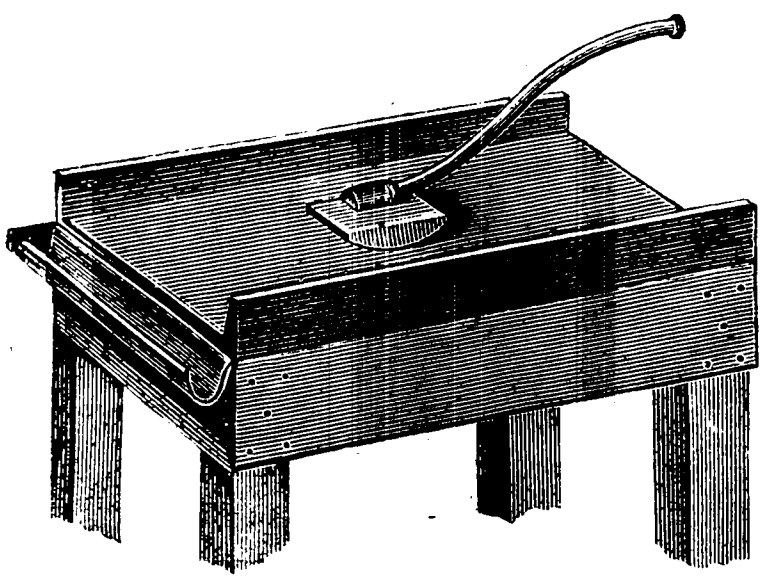

Рис. 1. Стальная плита для измельчения пробы.

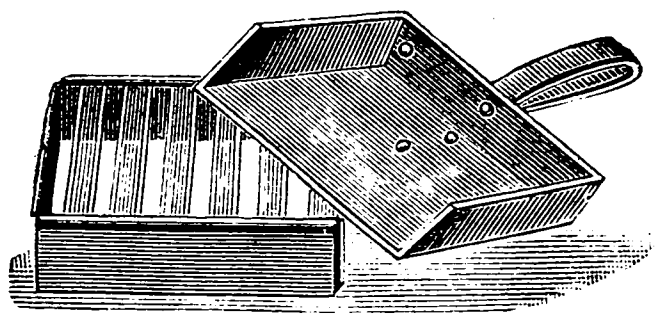

Рис. 2. Аппарат для измельчения проб.

Составить полную, подробную инструкцию взятия средней пробы невозможно, так как разнообразие отдельных случаев не поддается учету. Существующая специальная литература в этой области рассматривает ряд конкретных отдельных моментов взятия средних проб для анализа. В составляемое руководство не входит указанная выше задача: здесь можно отметить лишь общие принципы взятия проб.

В Америке и в Англии применяется специальное механическое оборудование для взятия проб, в то время как в Германии, например, пробы берутся вручную, однако, принципы остаются одними и теми же.

Обычно пробу берут в разных местах прибывшей партии руды, так как взятая проба по анализу должна отвечать среднему химическому составу всей партии руды.

Для удобства и уверенности в средней пробе последнюю стараются брать в момент разгрузки вагонов. Какими бы способами сырая проба ни была взята, количество ее бывает слишком большим, и поэтому для получения малых количеств средней пробы, отвечающей среднему химическому составу исследуемой партии руды, полученное первое количество должно быть уменьшено. Это достигается постепенным измельчением и сокращением взятой пробы руды.

Большие куски руды измельчаются в меньшие на особых чугунных или стальных плитах (рис. 1) или же пользуются аппаратами, изображенными на рис. 2 и 3, затем вся проба на этой же плите хорошенько перемешивается и ссыпается в кучу в виде конуса, причем каждая последующая проба бросается на верх конуса. Верхушка конуса слегка сдавливается, образуя усеченный конус. Этот последний делят на четыре квадрата перпендикулярными между собою диаметрами. Две противоположные части отбрасывают, а оставшиеся две смешивают по предыдущему.

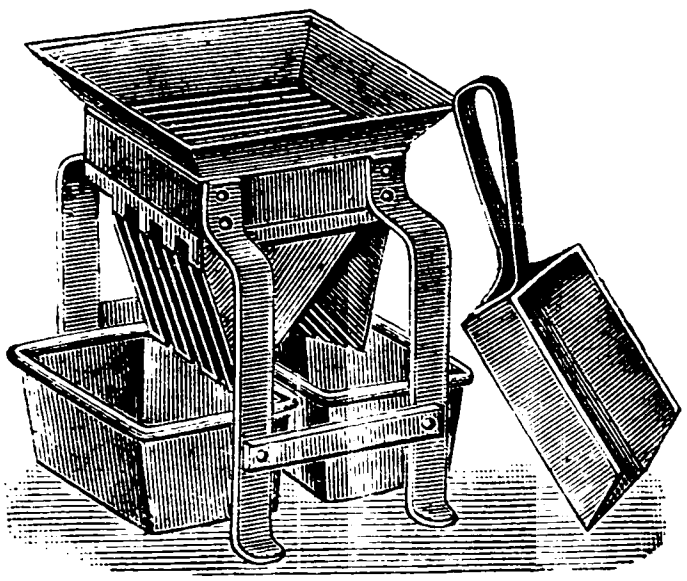

Рис. 3. Аппарат для измельчения проб.

Так постепенно и последовательно повторяя одни и те же операции, руду измельчают до величины зерна и дальше до тех пор, пока не останется конечной пробы весом в несколько килограммов. В некоторых случаях применяется метод отделения мелких частей от более крупных при помощи просеивания через сито с определенными размерами отверстий, причем оставшиеся кусочки руды, не прошедшие через сито, снова измельчаются на чугунной плите и снова просеиваются. Таким образом получают 2—3 *кг* совершенно однородной пробы взятой руды. Эту пробу насыпают в стеклянные банки, на банки наклеивают этикетки, в которых указывается все связанное с происхождением пробы, запечатывают сургучом и сдают в соответствующие лаборатории. Обычно в таких склянках находится примерно по 200—300 *г* руды.

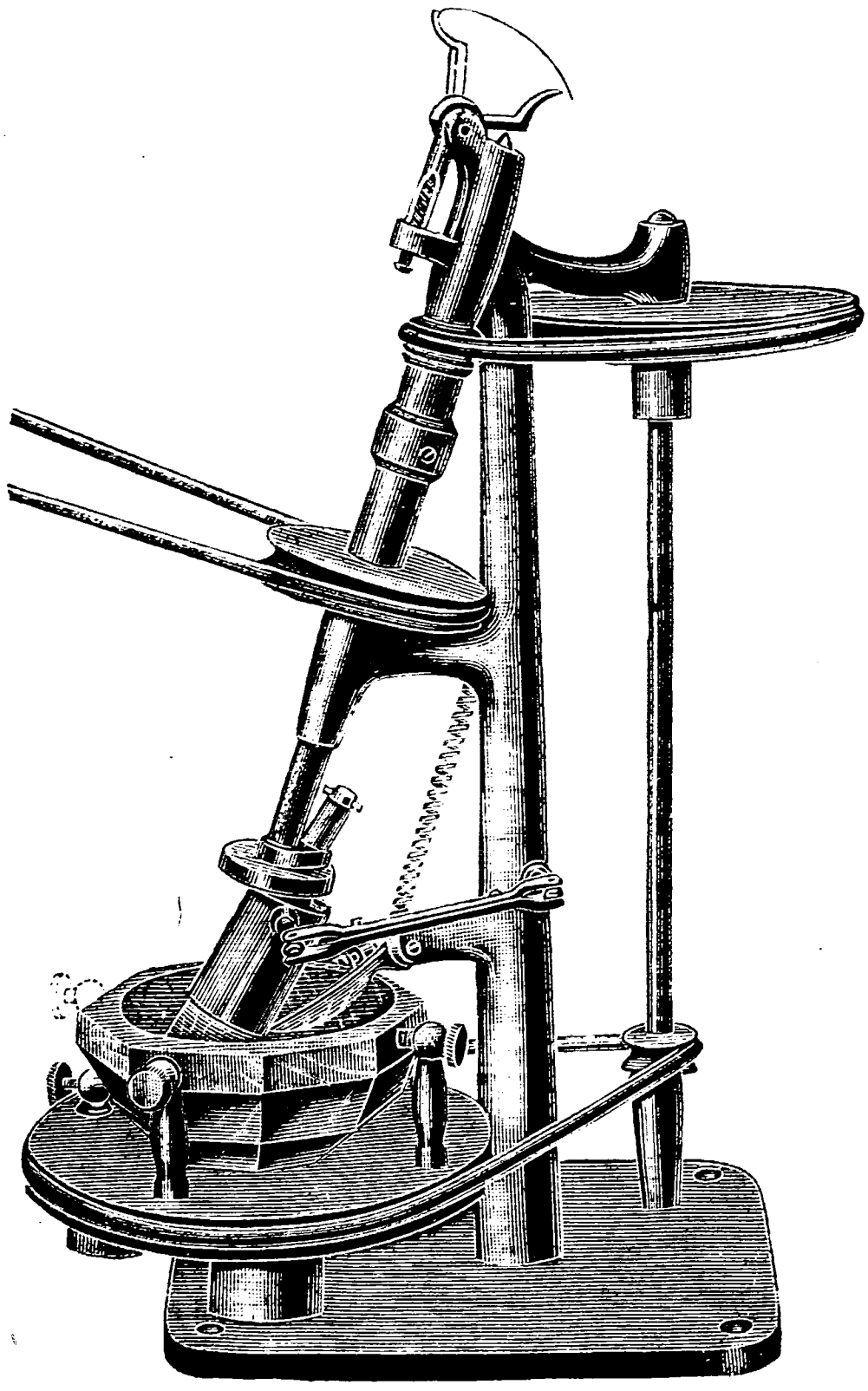

Рис. 4. Ступка с вращающимся пестом.

В лабораториях поступающая на анализ руда измельчается еще дальше (до порошка) на особого рода приборах, как, например, в ступках с вращающимся истирающим кругом и вращающимся пестом (рис. 4 и 5) или в агатовых ступках с пестиком для ручного измельчения в тончайший порошок.

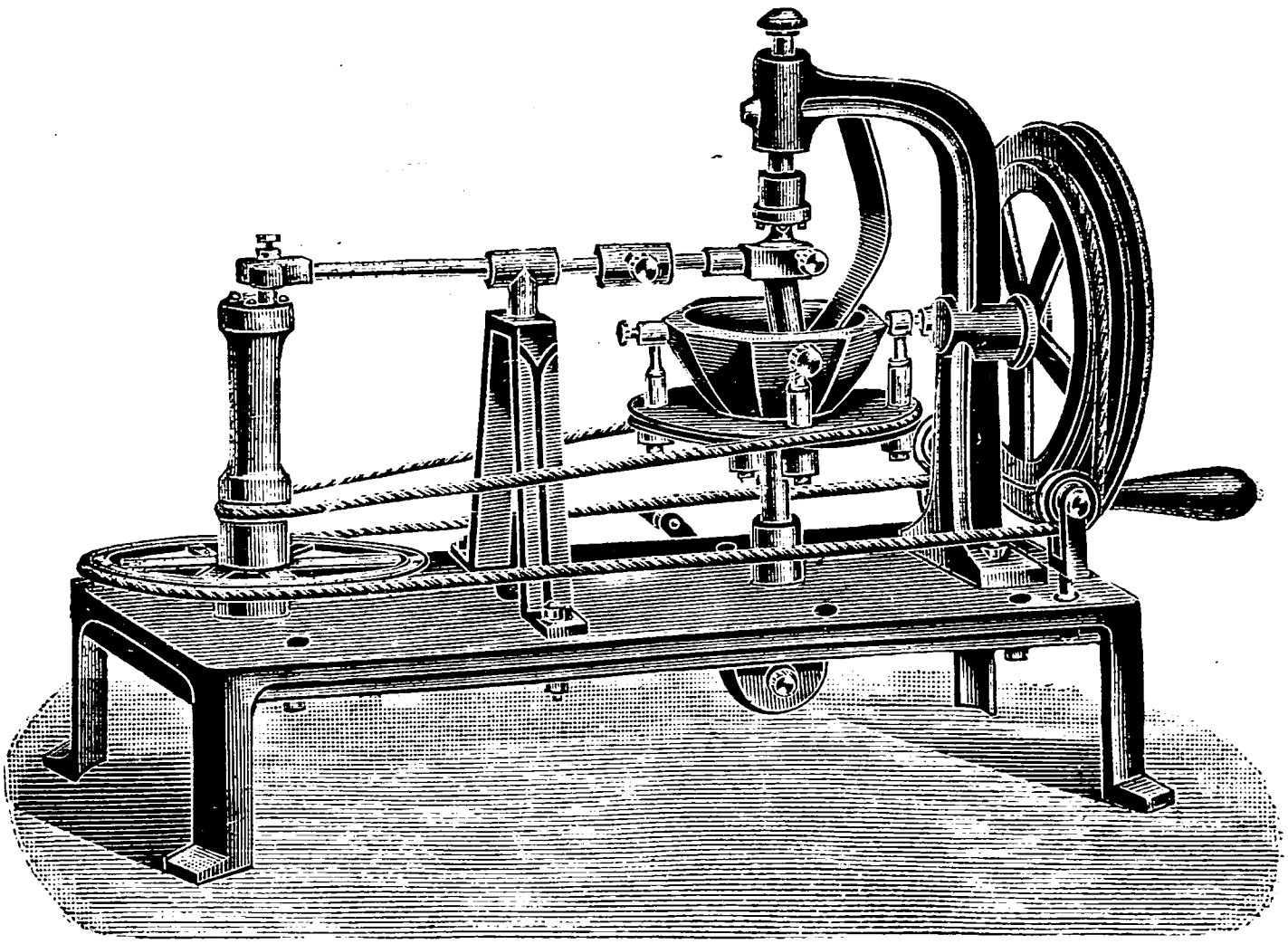

Рис. 5. Ступка с вращающимся пестом.

Высушивание пробы

Пробу руды, содержащуюся в банке, высыпают, быстро перемешивают, как указано выше, и без дальнейшего размельчения берут 5—*10 г* для определения влаги. Отвешенную пробу помещают в низкий стаканчик (Бюкса) с хорошо притертой пробкой или же между двумя притертыми часовыми стеклами, укрепленными в зажиме, и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—110° до постоянного веса [1].

Пробу, предназначаемую для химического анализа, размельчают, как указано выше, и сохраняют в стаканчике с притертой пробкой. Очень сырые пробы до анализа рассыпают на фильтровальной бумаге, взвешивают и высушивают, часто перемешивая при комнатной температуре до постоянного веса.

Из этой воздушно-сухой пробы берут навеску для определения влаги.

---

[1] Сушить при более высокой температуре нельзя, так как некоторые руды теряют при этом химически связанную воду.

Растворение

Для растворения чаще всего употребляется крепкая соляная кислота (уд. вес 1,19). Для навески в 1 *г* и меньше берут 10—15 *см*^{3} соляной кислоты и на каждый последующий грамм 6—8 *см*^{3}. Если этого количества недостаточно, то после окончания реакции растворения прибавляют еще несколько куб. сантиметров соляной кислоты.

Вначале нагревают умеренно, чтобы не изменить концентрацию кислоты, и только под конец нагревают почти до кипения. Кислоту нужно прибавлять при помешивании, чтобы избежать прилипания частиц руды к стенкам и ко дну сосуда. Растворение можно считать законченным, когда на дне сосуда заметен бесцветный осадок (кремневой кислоты). Если после прокаливания осадок получится белый, все же его необходимо исследовать на чистоту. Это делается или обработкой с плавиковой кислотой, или же сплавлением с углекислым калием-натрием (стр. 26). В руде определяют только железо, а кремневую кислоту удаляют обработкой плавиковой кислотой (стр. 26). Осадок сплавляют с кислым сернокислым калием $KHSO_4$ (стр. 34), охлаждают, растворяют в горячей воде, подкисляют соляной кислотой и осаждают железо едким натром. Осадок гидроокиси железа отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют в соляной кислоте и прибавляют к главной массе раствора, в котором железо определяют титрованием. Если нужно определить кремнекислоту, то осадок сплавляют с безводным углекислым калием-натрием (стр. 26), выщелачивают сплав горячей водой, обрабатывают соляной кислотой, отделяют кремневую кислоту и определяют железо, как указано выше.

Осаждение железа перед титрованием необходимо, так как большое количество хлористых солей щелочных металлов влияет на раствор марганцовокислого калия.

Осаждение едким натром нужно предпочесть осаждению аммиаком, так как в последнем случае незначительные количества растворенной платины вредят титрованию.

Если определения кремневой кислоты не требуется, то растворение можно ускорить, прибавив через некоторое время после начала растворения несколько капель плавиковой кислоты. При этом фтористоводородную кислоту никогда не наливают прямо из бутылки, так как, во-первых, трудно налить таким образом нужное количество, а во-вторых, можно облить стенки стакана. Лучше всего предварительно налить в маленькую платиновую чашку, а потом уже в стакан. Прибавление нескольких капель плавиковой кислоты почти безвредно для стакана, разъедание ничтожно.

Качественный анализ руды

Сера

Пробу руды смешивают с 4-кратным количеством безводной соды (не содержащей серы) и небольшим количеством буры и сплавляют несколько минут на древесном угле в восстановительном пламени паяльной трубки (но не на газовом пламени, так как светильный газ содержит серу).

После затвердевания сплав в горячем состоянии переносят на серебряный лист. Появление коричневого пятна сернистого серебра указывает на присутствие серы; при достаточном навыке можно обнаружить присутствие при содержании до 0,1% серы.

Мышьяк

Пробу руды нагревают на угле в восстановительном пламени паяльной трубки; в присутствии мышьяка чувствуется запах чеснока. Этот способ пригоден только в том случае, если мышьяк находится в виде мышьяковистого колчедана и в значительных количествах. Если же мышьяк находится в виде арсенитов или в незначительных количествах, то поступают следующим образом: несколько граммов руды смешивают с бертолетовой солью, смесь всыпают в пробирку и обливают соляной кислотой (уд. вес 1,19). Пробирку кладут на горячую песчаную баню в наклонном положении и нагревают до тех пор, пока не исчезнет запах хлора. Затем в ту же пробирку насыпают 10 *г* зерненого цинка (не содержащего мышьяка), приливают, если нужно, разбавленной соляной кислоты, сверху пробирки вкладывают плотный кусок ваты (примерно 30—40 *мм*) и быстро закрывают резиновой пробкой с отводной стеклянной трубкой с платиновым наконечником. Выделяющиеся газы зажигают и держат в пламени холодную фарфоровую пластинку (крышку тигля). Присутствие мышьяка характеризуется появлением коричневого пятна, исчезающего от действия на него жавелевой воды. В присутствии же сурьмы появляется кроме того черное пятно, не растворяющееся в жавелевой воде.

Сурьма

Пробу руды смешивают с небольшим количеством бертолетовой соли, нагревают в стакане с соляной кислотой до исчезновения запаха хлора. На платиновую крышку переносят несколько куб. сантиметров отфильтрованного раствора, добавляют в него несколько кусочков цинка (такое количество, чтобы цинк частично остался нерастворенным) и подогревают. Как только железо восстановится, появляется черный налет металлической сурьмы. Если такой налет промыть водой и затем смочить азотной кислотой, то он на один момент становится более темным (0,01% сурьмы дают ясную реакцию).

Свинец

Испытуемую пробу растворяют в фарфоровой чашке в соляной кислоте и, не фильтруя, прибавляют серной кислоты (на 1 *г* руды 5 $см^3$ серной кислоты концентрации 1 : 1), выпаривают и нагревают на песчаной бане до удаления паров серной кислоты. К охлажденной массе, содержащей некоторый избыток серной кислоты, приливают воду и нагревают до растворения сульфатов. Если масса была выпарена досуха, то перед прибавлением воды прибавляют несколько куб. сантиметров серной кислоты указанной выше концентрации. После растворения осадок отфильтровывают, промывают водой, слабо подкисленной серной кислотой, осадок смывают возможно малым коли-

чеством воды обратно в чашку, выпаривают воду, но так, чтобы осадок оставался влажным, затем прибавляют уксуснокислого аммония и кипятят.

Полученный раствор еще горячим декантируют через заранее приготовленный фильтр. К охлажденному фильтрату прибавляют уксусной кислоты до слабо кислой реакции и несколько капель раствора хромовокислого калия.

В присутствии свинца сейчас же или через несколько минут выпадает желтый осадок хромовокислого свинца.

Медь

Пробу смачивают в фарфоровой чашке таким количеством соляной кислоты, чтобы образовалась кашеобразная масса, и нагревают на водяной бане. Затем берут платиновую проволоку с ушком и, смочив ее соляной кислотой, прокаливают на пламени горелки до исчезновения окрашивания пламени. Кашеобразную массу набирают как можно больше на ушко проволоки и вносят опять в пламя.

В присутствии меди пламя окрашивается в синий цвет. Этим способом можно открыть 0,02% меди.

Марганец

Некоторое количество пробы смешивают с 5-кратным количеством безводной соды с добавлением нескольких крупинок селитры и сплавляют смесь на платиновой крышке или же в ушке платиновой проволоки; в присутствии марганца сплав окрашивается в сине-зеленый цвет.

Цинк

2 *г* руды растворяют в концентрированной соляной кислоте, окисляют железо несколькими каплями азотной кислоты, осаждают железо и алюминий аммиаком и отфильтровывают осадок.

Фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой, пропускают сероводород и отфильтровывают осадок сернистой меди. Фильтрат же от сернистой меди кипятят до удаления сероводорода, после чего делают раствор слабо аммиачным, подкисляют уксусной кислотой, чтобы предупредить выпадение марганца, и долгое время пропускают сероводород. Осадок, содержащий цинк, а также никель и кобальт, отфильтровывают через маленький фильтр и сжигают в фарфоровом тигле.

Прокаленный осадок смешивают с содой и небольшим количеством буры и сплавляют на древесном угле в восстановительном пламени бунзеновской горелки. Цинк при этом восстанавливается до металла и улетучивается, но тотчас же окисляется снова и осаждается на угле в виде налета желтого цвета при нагревании и белого после охлаждения. Если такой налет смочить раствором азотнокислого кобальта (1 ч. $Co(NO_3)_2$ в 5 ч. воды) и прокалить в окислительном пламени, то последнее окрашивается в зеленый цвет. Таким образом можно открыть незначительное количество цинка.

Никель и кобальт

Вначале поступают так же, как и при определении цинка. Фильтрат от сернистой меди нейтрализуют аммиаком, давая последний в небольшом избытке; прибавляют немного сернистого аммония, кипятят и слабо подкисляют соляной кислотой. Осадок быстро отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и сжигают в фарфоровом тигле. Полученный прокаленный остаток испытывают в перле буры на паяльной трубке в окислительном пламени: в присутствии никеля перл окрашивается в фиолетовый цвет, при охлаждении переходящий в коричнево-красный. Кобальт окрашивает перл в синий цвет. В присутствии обоих металлов получается смешанная окраска.

Хром

Если руда содержит хрома больше 1%, то последний может быть легко определен в перле при сплавлении пробы руды с фосфорнокислым натрием. Перл как в окислительном, так и в восстановительном пламени окрашивается в желто-зеленый цвет, при охлаждении переходящий в темнозеленый.

Если руда содержит примеси других цветных металлов, как, например, Cu, Mn и Ti, то определение хрома производится следующим образом. Пробу руды смешивают с 5-кратным количеством углекислого калия-натрия с добавлением 1 ч. селитры и сплавляют в платиновом тигле. При этом хром переходит в хромовую кислоту. Сплав выщелачивают водой, фильтруют; фильтрат подкисляют уксусной кислотой и добавляют к последнему уксуснокислого свинца; в присутствии хрома при разбавлении раствора водой выпадает осадок хромовокислого свинца желтого цвета.

Если руда содержит большие количества марганца, то сплав будет иметь зеленоватую окраску, мешающую определение хрома. Поэтому к полученному раствору после выщелачивания сплава прибавляют несколько капель алкоголя и слегка подогревают, при этом марганец из 7-валентной формы переходит в 2-валентную, в то время как хром остается без изменения.

При содержании таких примесей, как сера, мышьяк и свинец, реакция определения хрома не совсем ясна, поэтому осадок хромовокислого свинца дополнительно испытывают на окрашивание перла при сплавлении с фосфорнокислым натрием.

Вольфрам

Вольфрамовая кислота окрашивает перл фосфорнокислого натрия в восстановительном пламени в синий цвет, в присутствии же окиси железа перл имеет красный оттенок. В присутствии достаточного количества титана красное окрашивание получается и без вольфрама.

Следовательно, в присутствии титана метод определения вольфрама несколько изменяется. Пробу руды сплавляют с 5-кратным количеством безводной соды, сплав выщелачивают в воде, кипятят и фильтруют. Титановая кислота остается в осадке, в то время как вольфра-

мовая кислота в виде натриевой соли переходит в раствор. Осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют несколькими каплями азотной кислоты и кипятят, при этом выпадает вольфрамовая кислота желто-канареечного цвета.

Получившийся осадок рекомендуется испытать дополнительно на окрашивание перла фосфорнокислого натрия.

Молибден

Пробу руды сплавляют с углекислым калием-натрием, как указано при определении хрома. Сплав выщелачивают водой, подогревают и фильтруют; фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой, нагревают и бросают в раствор маленькие кусочки блестящей листовой меди. Через некоторое время на пластинках меди появляется красивая окись молибдена темносинего цвета.

Вольфрамовая кислота также дает темносиний осадок, появляющийся только через длительный промежуток времени.

При содержании в руде следов молибдена рекомендуется следующий метод испытания. Пробу руды нагревают с крепкой серной кислотой в фарфоровом тигле до выделения белых паров последней. По охлаждении прибавляют к раствору небольшое количество алкоголя, при этом молибденовая кислота окрашивает раствор в синий цвет, исчезающий при нагревании. При разбавлении раствора водой окраска исчезает совершенно и уже не появляется при нагревании.

Ванадий

5 *г* хорошо растертой пробы руды сплавляют с 20 *г* углекислого калия-натрия и 3 *г* селитры сначала на бунзеновской горелке, а затем на паяльной лампе. Сплав охлаждают, выщелачивают водой и фильтруют. В том случае, если фильтрат окрашен в зеленый цвет, что указывает на присутствие марганца, последний восстанавливают добавлением нескольких капель алкоголя.

Раствор подкисляют серной кислотой, нагревают до температуры 60—70° и пропускают сероводород до насыщения; осадок оставляют стоять в течение 24 часов в теплом месте.

Осадок отфильтровывают (фильтрат окрашен в синий цвет от присутствия ванадия), фильтрат выпаривают до удаления большей части серной кислоты и растворяют остаток в 3—4 $см^3$ воды. Прозрачный раствор сливают в пробирку и прибавляют несколько куб. сантиметров перекиси водорода (перекись водорода необходимо прибавлять по каплям, избегая избытка). Раствор в присутствии ванадия окрашивается в темнокрасный цвет.

Если ванадий необходимо определить в присутствии хрома, то раствор, к которому прибавлена перекись водорода, взбалтывают с эфиром. При этом хром дает синее окрашивание в верхней части раствора, в то время как ванадий окрашивает нижнюю часть раствора в темнокрасный цвет.

Фосфор

Пробу руды растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. раствор подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, выпаривают досуха и остаток обрабатывают азотной кислотой. Раствор разбавляют небольшим количеством воды и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют аммиаком, добавляя последний в небольшом избытке, и получившуюся муть растворяют несколькими каплями азотной кислоты.

К раствору добавляют 15—20 $см^3$ молибденовокислого аммония, хорошо взбалтывают и выдерживают в течение 2—3 час. на песчаной бане при температуре не выше 50°.

При температуре выше 50° выпадает молибденовая кислота: помимо молибденовой кислоты может выпасть и мышьяковая кислота.

При большом содержании фосфора осадок от молибденово-кислого аммония выпадает сейчас же.

Если руда содержит титановую кислоту, то последняя выпадает вместе с фосфорной кислотой; в этом случае небольшое количество руды сплавляют с безводной содой, сплав выщелачивают водой, осадок вместе с титановой кислотой отфильтровывают, и из фильтрата определяют фосфорную кислоту по вышеуказанному.

Титан

Если руда содержит титана больше 0,5%, то последний может быть определен сплавлением небольшой пробы руды в перле фосфорнокислого натрия: Для этой цели берут немного руды, смешивают с фосфорнокислым натрием и сплавляют на восстановительном пламени, при этом перл окрашивается в красно-коричневый цвет.

При небольшом содержании титана пробу сплавляют в платиновом тигле с 15-кратным количеством кислого сернокислого калия в течение 30 мин. при темнокрасном калении. Сплав по охлаждении растворяют в фарфоровой ступке при растирании с большим количеством холодной воды, раствор переводят в стакан, прибавляют несколько капель серной кислоты концентрации 1 : 1 и несколько куб. сантиметров перекиси водорода. В присутствии титана раствор окрашивается в желтый цвет, до желто-коричневого. Для того чтобы избежать аналогичной окраски от соли окиси железа, к раствору добавляют небольшое количество фосфорной кислоты. Если в руде присутствуют хром, ванадий и молибден, которые могут замаскировать окраску, то после обработки сплава водой к последнему прибавляют раствор соды до появления мути от $Ti(OH)_4$, муть растворяют в нескольких каплях серной кислоты, разбавляют раствор водой и кипятят в течение получаса; при этом выпадает метатитановая кислота. Кристаллический осадок метатитановой кислоты отфильтровывают. промывают водой, сжигают и снова испытывают, как указано выше, сплавлением в перле с фосфорнонатриевой солью. Чистая титановая кислота окрашивает перл в восстановительном пламени в фиолетовый цвет.

Барий и стронций

Пробу руды растворяют в соляной кислоте, выпаривают в фарфоровой чашке до малого объема, разбавляют водой и, не отфильтровывая, нагревают до кипения, добавляют несколько куб. сантиметров серной кислоты, дают осадку осесть и фильтруют. Осадок промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и 1 ч. осадка испытывают на определение бария, помещая часть осадка в ушко платиновой проволоки и вставляя в пламя бунзеновской горелки. В присутствии бария пламя окрашивается в желто-зеленый цвет, а от стронция — в пурпурно-красный цвет.

Чтобы отличить, находятся ли эти металлы в виде нерастворимых сульфатов или в растворимой форме, солянокислый раствор отфильтровывают, не прибавляя к последнему серной кислоты, и осадок испытывают, как указано выше, на окрашивание пламени.

Количественный анализ руды

Определение железа по способу Циммермана-Рейнгардта

Принцип. Способ основан на том, что хлорное железо при температуре кипения легко восстанавливается хлористым оловом до хлористого железа по реакции:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

В сернокислой среде реакция протекает по следующему уравнению:

$$10FeCO_4 + 2KMn_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_4O.$$

Закись марганца является передатчиком кислорода от первичного окисла закисной соли железа. Окисные соли железа, окрашивая раствор в желтый цвет, затрудняют титрование, а поэтому в раствор вводят фосфорную кислоту, в присутствии которой раствор становится бесцветным.

Применение хлористого олова как восстановителя удобно в том отношении, что неизбежный избыток его легко обезвредить для дальнейшего титрования прибавлением хлористой ртути, которая переводит хлористое олово в хлорное (каломель):

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

Однако рекомендуется вводить в раствор возможно меньший избыток хлористого олова. Осадок каломели должен быть небольшим, белым, с шелковистым блеском. Серый цвет осадка указывает или на то, что раствор при прибавлении сулемы был недостаточно охлажден, или на то, что был дан слишком большой избыток хлористого олова. Хлористое олово реагирует с сулемой не моментально, и в разбавленных растворах эта реакция идет не сполна, а потому сулему следует добавлять к концентрированному раствору, несколько минут подождать, а затем разбавлять раствор.

Производство определения. Навеску руды 0,5—1 *г*[1] растворяют при нагревании в колбе Эрленмейера в 25 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19).

При растворении нагревают вначале умеренно, а затем несколько сильнее, не доводя, однако, до кипения, так как хлорное железо при сильном кипячении частично улетучивается.

После растворения навески к раствору прибавляют 25 *см*³ горячей воды[2], нагревают до кипения и, не фильтруя, прибавляют по каплям раствор хлористого олова, пока испытуемый раствор не примет светложелтой окраски. Затем раствор снова доводят до кипения и прибавляют несколько капель раствора хлористого олова до полного обесцвечивания раствора, что служит признаком конца реакции восстановления.

После этого раствор охлаждают, прибавляют 25 *см*³ сулемы, дают постоять 1—2 мин. и сливают в 1½-*л* фарфоровую чашку, ополаскивая колбу водой; затем к раствору приливают 60 *см*³ смеси Рейнгардта, разбавляют водой до 1 *л* и титруют перманганатом до розового окрашивания.

Розовая окраска не должна пропадать некоторое время, затем она исчезает вследствие действия перманганата на хлористую ртуть.

На результаты титрования значительное влияние оказывает быстрота приливания перманганата, а потому титрование нужно вести так же, как и при установке титра.

Определение марганца по способу Фольгарда Вольфа

Принцип. Хлористый марганец в нейтральном или слабо щелочном растворе окисляется перманганатом до перекиси марганца по реакции:

$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2KCl + 5MnO_2 + 2ZnCl_2$$

Производство определения. Для ускорения работы необходимо предварительной пробой установить приблизительное содержание марганца и затем пробу титровать окончательно. Для этого лучше всего брать большое количество руды, раствор разбавлять до определенного объема и брать для титрования нужные количества.

В покрытой маленькой воронкой колбе Эрленмейера растворяют руду в соляной кислоте (уд. вес 1,19), если при этом осадок не чисто белый, прибавляют несколько капель плавиковой кислоты; после охлаждения раствор сливают, не фильтруя, в измерительную колбу на 500 *см*³, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Для каждой операции берут пипеткой 100 *см*³ в большую эрленмейеровскую колбу около 1½ *л* вместимостью.

---

[1] Если руда содержит органические вещества, то для разрушения последних перед растворением руду необходимо слабо прокалить при доступе воздуха в фарфоровом тигле, причем тигель вначале следует накрыть крышкой, чтобы предохранить от разбрызгивания.

[2] Если кислота сильно выпарена, то при разбавлении водой добавляют 15—20 *см*³ HCl (1,124). Избыток соляной кислоты необходим, чтобы избежать выделения основных солей олова и чтобы яснее виден был конец реакции восстановления.

Гос. публичная научно-техническая библиотека СССР

Навеску берут в зависимости от содержания марганца в руде. При анализе марганцовой руды берут 0,5—1 *г* и растворяют в 25 *см*³ соляной кислоты; при анализе железной руды, содержащей марганец, навеску берут 3—5 *г* и растворяют в 50—80 *см*³ соляной кислоты. Находящийся в колбе раствор нагревают до кипения, окисляют могущую быть в растворе закись железа несколькими каплями азотной кислоты и кипятят до удаления запаха хлора. После этого разбавляют раствор марганцовой руды приблизительно 300 *см*³ воды, а раствор железной руды — приблизительно 500 *см*³ воды, нагревают почти до 50° и прибавляют постепенно взмученную в воде окись цинка (стр. 84) при постоянном помешивании, пока не выпадет гидроокись железа в виде крупных хлопьев и жидкость после оседания осадка не станет бесцветной. Осадок гидроокиси должен быть темнокоричневый, если же он светлый, и жидкость над осадком мутно-молочного цвета, это указывает на то, что прибавлено слишком много окиси цинка.

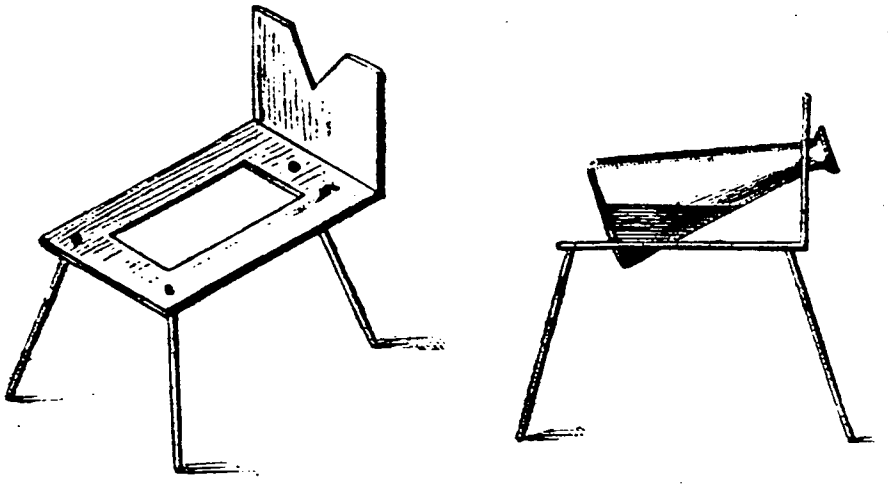

Рис. 6. Подставка для титрования по Вольфу.

В этом случае осторожно, при помешивании, необходимо прибавить несколько капель соляной кислоты, пока жидкость не сделается прозрачной, иначе трудно определить конец реакции при титровании.

На дне колбы должен остаться незначительный осадок окиси цинка. После этого, не фильтруя, доводят раствор до кипения, прибавляют для предварительной пробы 1—2 *см*³ перманганата, хорошо взбалтывают и ставят колбу наклонно на подставку (рис. 6). Осадку дают отстояться, чтобы можно было видеть, окрасилась ли жидкость в розовый цвет. Если окраска не появилась, то раствор снова нагревают до кипения, прибавляют опять перманганат и так продолжают до тех пор, пока не появится окрашивание жидкости. Если предварительная проба показала, что розовое окрашивание отчетливо появляется при прибавлении примерно 12 *см*³, но при 10 *см*³ жидкость над осадком еще не окрашивается, то берут вторую пробу в 100 *см*³ из мерной колбы, осаждают, как указано выше, соли окиси железа окисью цинка и титруют перманганатом, прибавляя сразу 10 *см*³; хорошо взбалтывают, осадку дают отстояться, чтобы убедиться в отсутствии окрашивания, нагревают раствор опять до кипения и прибавляют несколько капель перманганата. Титрование продолжают до тех пор, пока жидкость не окрасится в слаборозовый цвет. Окраска не должна пропадать некоторое время. В присутствии хрома и кобальта титрование дает повышенные результаты. Влияние хрома полностью устраняется, если отфильтровать осадок окиси железа, влияние же кобальта отфильтрованием устраняется только отчасти. Во всяком случае, при точных анализах фильтрование осадка рекомендуется. Употребляемые при этом фильтры должны быть испытаны на содержание веществ, которые могут восстанавливать перманганат.

В случае надобности фильтры предварительно нужно промывать

горячей водой. Часто случается, что при титровании дают избыток перманганата, в этом случае его можно оттитровать обратно мышьяковистой кислотой или раствором сернокислого марганца.

Фосфорная кислота

Принцип. Ортофосфорная кислота осаждается молибденовокислым аммонием из азотнокислого раствора в виде желтого осадка состава:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$$

Находящаяся в осадке фосфорная кислота может быть определена весовым или объемным способом.

Весовой способ

Определение в руде, не содержащей мышьяка и титана

Производство определения. В фарфоровой чашке растворяют 1—2 *г* руды приблизительно в 25 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и выпаривают раствор досуха. Сухую массу нагревают при 130° в продолжение 20—30 мин., при этом кремневая кислота переходит в нерастворимое состояние. После охлаждения содержимое чашки обливают приблизительно 15 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и, накрыв чашку стеклом, нагревают в продолжение 10 мин. на кипящей водяной бане для растворения образующихся при нагревании и нерастворимых в воде основных солей. При продолжительном нагревании отчасти может раствориться и кремневая кислота. После этого разбавляют раствор 50 *см*³ воды и, охладив, отфильтровывают кремневую кислоту, так как она также дает осадок с раствором молибдена. Осадок на фильтре промывают сначала холодной водой (при промывании сразу горячей водой образуются основные соли железа, которые трудно отмываются), содержащей соляную кислоту, пока в трубке воронки раствор станет бесцветным, затем несколько раз обмывают края горячей соляной кислотой (уд. вес 1,12) и, наконец, промывают чистой холодной водой. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку и выпаривают до малого объема. При выпаривании следует чашку на водяной бане поднимать по мере выпаривания жидкости так, чтобы пары воды не омывали внешней поверхности чашки выше уровня раствора внутри чашки, иначе могут образоваться основные соли железа, которые трудно растворимы в азотной кислоте. После выпаривания чашку ставят на сетку, покрывают часовым стеклом, нагревают почти до кипения, удаляют пламя, прибавляют 5—7 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1.4) для окисления закиси железа, кипятят до удаления окислов азота, выпаривают, пока возможно, на водяной бане, растворяют хлорное железо в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), прибавляют аммиака до появления незначительного исчезающего осадка, растворяют последний в небольшом количестве азотной кислоты и, наконец, прибавляют, в зависимости от содержания фосфора, 50—75 *см*³ нагретого не выше 50—55° молибденового раствора, (приготовление — см. стр. 26). По истечении приблизительно 3 мин.

прибавляют к раствору твердого азотнокислого аммония (на каждые 10 *см*³ прибавленного молибденового раствора 2 *г* соли), помешивают до растворения соли, нагревают до 50—55° (если же нагревать выше 60°, то вместе с осадком выделится молибденовая кислота) и, дав постоять 45 мин. в теплом месте, фильтруют (рекомендуется проверить на полноту осаждения).

Осадок промывают до полного удаления железа водой, содержащей 2% азотной кислоты (уд. вес 1,2) и 5% азотнокислого аммония. Осадок может быть обработан дальше различными способами.

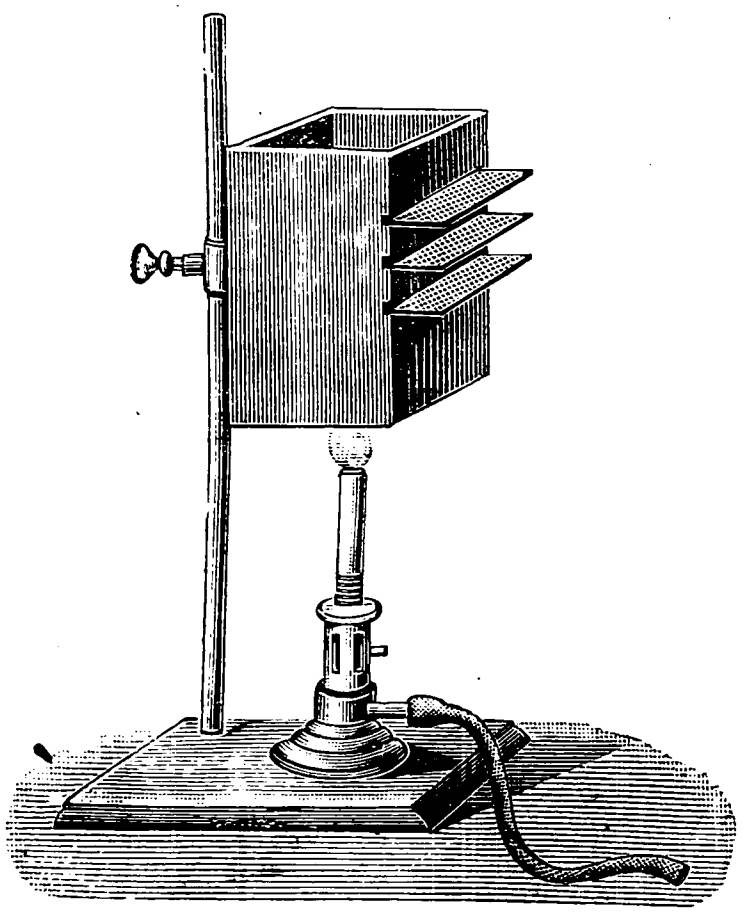

Рис. 7. Башня Финкенера.

По Финкенеру осадок обрабатывается следующим образом. Под воронку ставят взвешенный достаточно объемистый фарфоровый тигель, растворяют осадок на фильтре в немного подогретом аммиаке и выпаривают раствор на водяной бане приблизительно до 10 *см*³, чтобы удалить избыток аммиака, иначе при прибавлении в дальнейшем азотной кислоты образуется слишком много аммонийных солей, удаление которых потребует много времени. После этого вторично выделяют осадок фосфорномолибденовокислого аммония несколькими каплями азотной кислоты, выпаривают досуха, ставят тигель на башню Финкенера (рис. 7) и, постепенно увеличивая температуру удалением второй железной сетки, выпаривают до удаления паров азотнокислого аммония.

Чтобы быть уверенным в полном удалении аммониевых солей, тигель накрывают холодным часовым стеклом и наблюдают, чтобы в течение ¼ мин. не появилось никакого налета от аммониевых солей. Еще горячий тигель (температура не ниже 100°) ставят в эксикатор с серной кислотой и через полчаса взвешивают гигроскопическую соль в закрытом тигле. Желтая соль имеет следующий состав: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Она содержит 3,76% P_2O_5, или 1,64% P.

Если же тигель был слишком нагрет, то осадок может быть сине-зеленого цвета от частичного восстановления молибденовой кислоты. Слабое окрашивание не влияет на результаты. Если желтый осадок слишком велик, то его трудно растворить в таком малом количестве аммиака, чтобы раствор поместился в тигель.

В этом случае осадок смывают насколько возможно малым количеством воды во взвешенный тигель, выпаривают досуха в башне Финкенера и поступают, как указано выше.

Часть осадка, оставшуюся на фильтре и в чашке, растворяют в аммиаке, раствор переводят во второй взвешенный тигель и поступают, как указано выше. В некоторых металлургических лабораториях осадок не снимают с фильтра, но сжигают фильтр вместе

с осадком при низкой температуре по предложению Мейнеке следующим образом. Фильтр конусом вверх кладется в фарфоровый тигель и обугливается при возможно низкой температуре, после чего медленно озоляется при постоянном повертывании тигля, полузакрытого фарфоровой крышкой.

Часто озоляют фильтр и в муфелях, но не выше 500°, осадок при этом получается синий и содержит 1,722% P. Если руда содержит ванадиевую кислоту, то раствор над осадком имеет красно-желтый цвет, потому что часть ванадия выпадает вместе с фосфором. В этом случае поступают следующим образом. Промытый осадок, осажденный без прибавления азотнокислого аммония, растворяют в разбавленном аммиаке, собирают раствор и промывные воды в стакане в 150 $см^3$ и, если раствор имеет большой объем, упаривают примерно до 20 $см^3$. При выпаривании от времени до времени прибавляют несколько капель аммиака, для того чтобы раствор все время был бесцветным. К охлажденному слабо аммиачному раствору прибавляют 5—6 $г$ чистого кристаллического хлористого аммония, сильно взбалтывают, чтобы получить насыщенный раствор; при этом малое количество хлористого аммония должно остаться нерастворенным.

Если содержание ванадиевой кислоты достаточно, то жидкость при быстром растворении хлористого аммония становится мутно-молочной от выделения мелкого хлопьевидного осадка метаванадиевокислого аммония. Осадок полностью выпадает в течение 6 час.

Осадок отфильтровывается и промывается раствором хлористого аммония (250 $г$ NH_4Cl в 1 $л$ H_2O) до тех пор, пока промывная вода с молибденовым раствором не показывает больше реакции на фосфор. Фильтрат слабо подкисляют азотной кислотой и фосфорную кислоту осаждают молибденовым раствором. От присутствия большого количества хлористого аммония желтый осадок содержит некоторый избыток молибденовой кислоты. Поэтому осадок растворяют в разбавленном аммиаке и осаждают фосфорную кислоту магнезиальной солью по способу Иоргенсена (стр. 149).

При малом содержании фосфора целесообразно промытый осадок растворить в азотной кислоте и выделить фосфорную кислоту молибденовым раствором (стр. 150).

Определение в мышьяковистых рудах

С предварительным осаждением мышьяка. Выпавший от молибденового раствора желтый осадок, содержащий фосфорную и мышьяковую кислоты, промывают, растворяют в аммиаке, прибавляют по каплям к охлажденному раствору магнезиальную смесь до полного выделения осадка и перемешивают стеклянной палочкой, не задевая стенок стакана. После этого постепенно прибавляют при перемешивании $^1/_3$ первоначального объема раствора аммиака (уд. вес 0,96).

После 12-часового стояния (лучше всего под стеклянным колпаком) осадок отфильтровывают и промывают раствором смеси из 1 ч. аммиака (уд. вес 0,96) и 3 ч. воды [1].

[1] Промывание разбавленным аммиаком необходимо потому, что осадок разлагается водой. После того как соли уже отмыты, осадок частично растворим в промывной воде, а потому нужно избегать долгого промывания и чаще пробовать промывные воды на хлор.

Главную массу осадка переводят как можно меньшим количеством воды в стакан, растворяют в малом количестве соляной кислоты, пропускают раствор через фильтр для растворения приставшего к фильтру осадка и фильтр промывают водой. Солянокислый раствор нагревают до 70°, пропускают сероводород до охлаждения раствора; через несколько часов отфильтровывают выпавший сернистый мышьяк и промывают его сероводородной водой. Фильтрат нагревают до удаления сероводорода, выпаривают до малого объема и осаждают фосфорную кислоту, как описано выше. После промывки фильтр сушат, переносят главную массу осадка на черную глянцевую бумагу, остаток же на фильтре растворяют горячей разбавленной азотной кислотой во взвешенном фарфоровом тигле, выпаривают раствор на водяной бане, прокаливают вначале слабо, а потом сильнее, пока осадок не станет белым. К охлажденному в тигле осадку прибавляют главную массу и сильно прокаливают в течение $^1/_4$ часа.

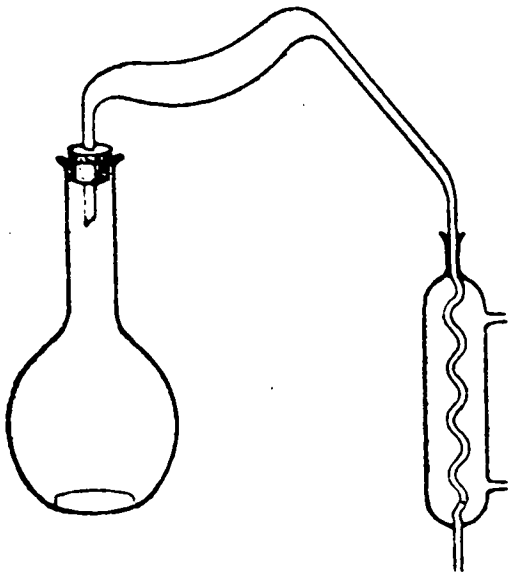

Рис. 8. Аппарат для отгонки мышьяка.

Растворение осадка следует предпочесть сжиганию фильтра, так как фильтр, пропитанный солями, трудно сжигается и остаток получается серого цвета.

Через полчаса осадок взвешивается в виде $Mg_2P_2O_7$ (пирофосфорнокислого магния), который содержит 63,79% P_2O_5 или 27,87% P. Мышьяковую кислоту предварительно восстанавливать не нужно.

Фосфорная кислота количественно остается в растворе; бромистое железо осаждению молибденовым раствором не мешает.

Производство определения. Солянокислый фильтрат после отделения кремневой кислоты, окисления железа и выпаривания азотной кислоты разбавляют водой [1] и осторожно прибавляют при

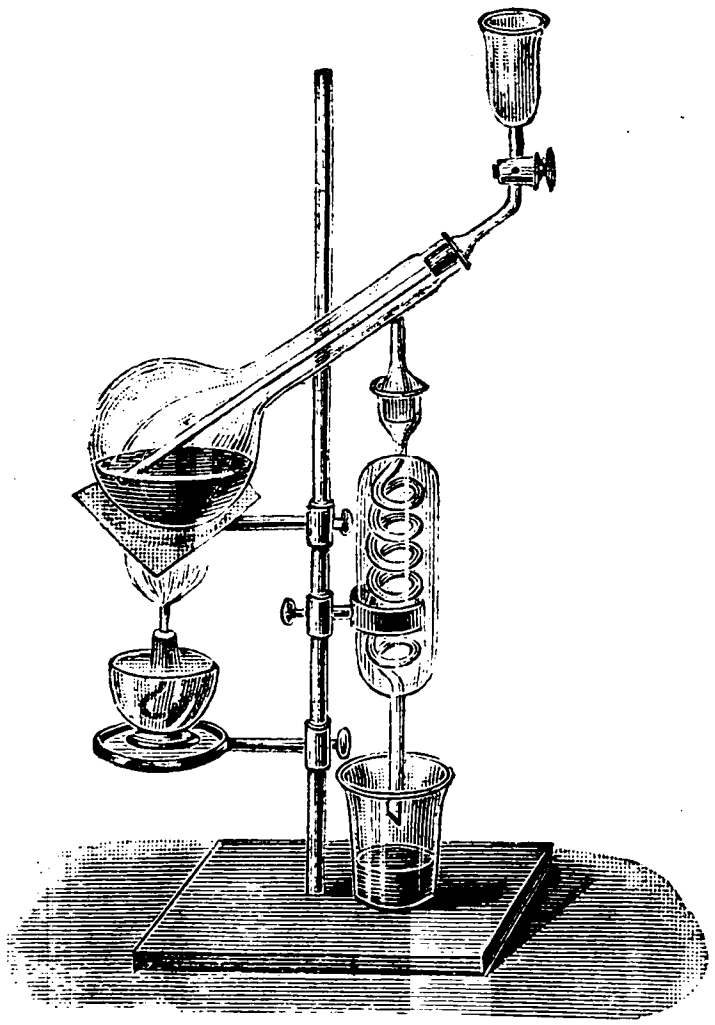

Рис. 9. Аппарат для отгонки мышьяка.

[1] Если к концентрированному раствору хлорного железа прибавить бромистоводородной кислоты, то могут произойти потери от разбрызгивания вследствие образования хлористоводородной кислоты. Бромистоводородная кислота (уд. вес 1,49) всегда содержит некоторое количество фосфорной кислоты, поэтому необходимо слепым опытом определить в ней содержание фосфорной кислоты путем выпаривания такого же количества, какое взято для анализа, и осаждения молибденовым раствором.

перемешивании 10—20 *см*³ бромистоводородной кислоты (уд. вес 1,49), содержащей 48% HBr.

Раствор выпаривают досуха на водяной бане, смачивают темно-красный осадок небольшим количеством азотной кислоты и осаждают фосфорную кислоту молибденовым раствором по способу Финкенера.

Определение в рудах, содержащих титан

Принцип. При растворении руды в соляной кислоте часть титановой кислоты переходит в раствор и выпадает вместе с фосфорной кислотой при осаждении молибденовым раствором. Поэтому до осаждения фосфорной кислоты титановая кислота должна быть отделена. Это достигается путем сплавления руды с углекислым натрием, причем получается нерастворимый в воде титановокислый натрий. Из фильтрата высаживается фосфорная кислота.

Производство определения. Навеску руды 1—2 *г* сплавляют с 6-кратным количеством углекислого натрия. После охлаждения сплав переводят в фарфоровую чашку, обливают водой и медленно нагревают до полного разложения. Нерастворенный осадок отфильтровывают и фильтр промывают теплой водой. Фильтрат подкисляют в фарфоровой чашке соляной кислотой, выпаривают досуха и отделяют кремневую кислоту (стр. 26). Осадок смачивают 1—2 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), прибавляют 30 *см*³ теплой воды, нагревают в закрытой чашке на водяной бане в течение ¼ часа, отфильтровывают кремневую кислоту и промывают водой. Фильтрат упаривают до малого объема и осаждают в прозрачном растворе фосфорную кислоту молибденовым раствором, как указано выше.

Титрование щелочью

Принцип. Желтый осадок растворяется в избытке щелочи. Избыток последней оттитровывается обратно кислотой с фенолфталеином.

Производство определения. Осаждают фосфорную кислоту, как указано выше, и фильтруют через слой массы из фильтровальной бумаги [1], промывают осадок и посуду, в которой было произведено осаждение, 2—3 раза 2% раствором азотной кислоты и под конец — малым количеством воды (стр. 91), пока промывная жидкость не показывает больше кислой реакции (проба красной конгуровой бумагой). После промывания переносят фильтровальную массу

---

[1] Фильтровальная масса приготовляется следующим образом. Фильтровальная бумага размельчается в мелкие куски (для этой цели не обязательна беззольная бумага), переносится в стакан, обмывается водой и кипятится при быстром перемешивании. При известном навыке бумага быстро размельчается до требуемой степени. Масса должна быть густой. При употреблении в воронку кладут кусок стеклянной ваты, придерживают пальцем и наливают наверх немного приготовленной массы. В другом стакане взбалтывают немного той же массы с большим количеством воды и переливают хорошо взболтанную массу в воронку. Струя воды в трубке воронки не должна прерываться. Фильтр должен быть настолько плотен, чтобы удерживать осадок, не замедляя фильтрования. Обыкновенно достаточна толщина слоя в 5 *мм*. Преимущество такого фильтра по сравнению с обыкновенным в том, что он удерживает мелкие частицы, кроме того гораздо легче идет просасывание, и требуется меньше промывной воды.

с осадком стеклянной палочкой обратно в колбу, в которой производилось осаждение, удаляют осадок, приставший к воронке, фильтровальной бумагой и прибавляют к осадку 25—30 *см*³ воды.

После этого из бюретки приливают титрованного раствора едкого натра до тех пор, пока желтый осадок при перемешивании полностью не растворится. Затем прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина (при этом жидкость окрашивается в интенсивнокрасный цвет) и оттитровывают избыток щелочи титрованным раствором серной или азотной кислоты до обесцвечивания раствора. По количеству щелочи, пошедшей на растворение, определяют содержание фосфора (стр. 91). Раствора, содержащего фосфор берут столько, чтобы содержание P_2O_5 было не более 0,05 *г;* в противном случае промывание продолжается дольше, и часть осадка растворяется в воде.

Сера

Принцип. Для доменного процесса безразлично, находится ли сера в руде в виде сульфида или сульфата, а потому всегда определяют общее количество серы, для чего всю серу окисляют в серную кислоту, а последнюю осаждают хлористым барием из солянокислого раствора в виде сернокислого бария и взвешивают.

Производство определения. В отсутствии титановой кислоты 3 *г* руды обливают в плоской фарфоровой чашке смесью из 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) предварительно нагрев смесь до начала выделения хлора, причем смесь принимает желто-красную окраску.[1] Чашку покрывают часовым стеклом и постепенно натревают на водяной бане до тех пор, пока большая часть хлора не будет удалена, затем смывают часовое стекло и выпаривают раствор досуха.

После охлаждения к остатку прибавляют около 15 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и еще раз выпаривают досуха для того, чтобы полностью удалить азотную кислоту и отделить кремнекислоту. После охлаждения опять прибавляют 15 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и выпаривают раствор примерно до объема 5 *см*³, чтобы не оставалось избытка кислоты, который затрудняет полное выпадение серной кислоты при осаждении хлористым барием. Затем, разбавив водой приблизительно до 50 см³, раствор фильтруют и хорошо промывают остаток на фильтре до удаления ионов хлора. Фильтрат разбавляют водой до 100—150 *см*³ и осаждают железо небольшим избытком аммиака. К кипящему раствору прибавляют кипящий же разбавленный раствор хлористого бария (10 *см*³ 10% раствора $BaCl_2$, разбавленного 15 *см*³ воды). К аммиачной жидкости, в которой во взвешенном состоянии находится гидроокись железа и сернокислый барий, прибавляют соляной кислоты до растворения гидроокиси, прибавляют несколько капель раствора хлористого бария для полного выпадения серной кислоты, ставят стакан на кипящую водяную баню и через 6 час. фильтруют. Осадок сернокислого бария промывают горячей водой до удаления ионов хлора. Фильтр с осадком, предварительно высушив, сжи-

[1] Для растворения и окисления руды можно также пользоваться солянокислым раствором брома.

гают в фарфоровом тигле. Сернокислый барий содержит 13,74% S, или 34,30% SO_3.

В присутствии титановой кислоты и большого количества нерастворимых сульфатов 2 *г* руды сплавляют сначала при умеренной температуре (при очень высокой температуре сульфаты могут улетучиться), а затем в продолжение 20—30 мин. при красном калении с 6—8 вес. ч. соды и 0,5 *г* натронной селитры [1]. Сплав выщелачивают горячей водой, фильтруют и промывают горячей водой; титан при этом остается в осадке в виде нерастворимого титановокислого натрия.

Фильтрат, предварительно подкислив соляной кислотой, выпаривают досуха, чтобы перевести кремневую кислоту в нерастворимое состояние, смачивают сухой остаток 15 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), упаривают примерно до 5 $см^3$, разбавляют водой до 100 $см^3$ и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой до 200 $см^3$, нагревают до кипения и определяют серную кислоту, как описано выше. Если фильтрат свободен от железа, то операция осаждения железа аммиаком опускается.

Кремневая кислота

Принцип. При растворении руды в кислотах кремневая кислота выделяется в виде нерастворимого остатка; она при этом почти никогда не бывает чистой, но содержит большие или меньшие количества окислов железа и марганца, окиси алюминия, а также отчасти титановую кислоту, окислы хрома и сернокислые соли бария и стронция. Поэтому остаток необходимо или обработать плавиковой кислотой и кремневую кислоту удалить в виде фтористого кремния SiF_4 и определить количество ее по разности, или же остаток сплавить со щелочью и выделить кремневую кислоту в чистом виде.

В производственных анализах кремнекислоту редко отделяют и определяют ее, как «нерастворимый остаток».

Производство определения. Навеску руды в 1—3 *г* обливают в стакане 15—30 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19); нагревают стакан, покрытый часовым стеклом, на песчаной бане до полного разложения руды, разбавляют 20—30 $см^3$ воды, фильтруют и промывают остаток вначале холодной водой, содержащей соляную кислоту, а затем чистой водой, пока промывные воды с азотнокислым серебром не показывают больше реакции на соляную кислоту. Влажный осадок переносят во взвешенный тигель, покрывают крышкой и нагревают, сначала очень осторожно, до обугливания фильтра. Затем снимают крышку и, поставив тигель наклонно, сжигают осадок, постепенно повышая температуру. Наконец, покрыв тигель крышкой, прокаливают его 10—15 мин. на сильном огне. После этого дают тиглю полчаса охладиться в эксикаторе и взвешивают остаток.

Если требуется определить кремневую кислоту в чистом виде, то руду обливают кислотой, в плоской фарфоровой чашке, как описано выше, и выпаривают досуха. Под конец выпаривания следует

---

[1] Обе соли не должны содержать серной кислоты. Следует предварительно испытать их пустой пробой.

жидкость непрерывно помешивать, образующуюся твердую массу растирать стеклянной палочкой, пока она не засохнет.

Чашку с сухим остатком ставят в сушильный шкаф и нагревают полчаса при 130°, кремневая кислота теряет при этом воду и переходит в нерастворимое состояние.

После охлаждения сухую массу смачивают 5—10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) [1], нагревают не больше как полчаса, накрыв чашку часовым стеклом (при длительном нагревании кремнекислота может раствориться), обрабатывают 100 *см*³ горячей воды и фильтруют. Осадок на фильтре промывают сначала холодной водой, содержащей соляную кислоту, до исчезновения желтой окраски промывных вод [2]. Затем края фильтра обмывают разбавленной горячей соляной кислотой и, наконец, окончательно промывают чистой холодной водой [3]. Фильтр сжигают в платиновом тигле и поступают, как описано выше. Полученная таким образом кремневая кислота никогда не бывает чиста. Чтобы испытать ее на чистоту, к прокаленной и взвешенной массе приливают 2—3 *см* воды, добавляют 2—3 капли концентрированной серной кислоты [4] и затем уже 5—6 *см*³ чистой плавиковой кислоты. Тигель нагревают на водяной бане до прекращения выделения паров; после этого тигель кладут наклонно на треугольник и постепенно нагревают, пока полностью не удалят свободную серную кислоту. Наконец, тигель прокаливают на сильном огне, взвешивают оставшиеся окислы, вычитают их вес из общего веса остатка и вычисляют таким образом количество чистой кремневой кислоты.

Если руда свободна от титановой кислоты, сернокислых солей бария и стронция, то остаток состоит из окислов железа, алюминия, марганца и сернокислого кальция.

Разложение остатка сплавлением с углекислым калием-натрием. Остаток смешивают с 5—6-кратным весовым количеством углекислого калия-натрия [5], всю массу хорошо перемешивают стеклянной палочкой, накрывают тигель крышкой и медленно нагревают, не доводя до красного каления. Через 5—10 мин. тигель нагревают с одной стороны до слабого каления и поворачивают пламя все время вокруг тигля так, чтобы была накалена только часть внешней стенки тигля; в это время масса начинает сплавляться, дно тигля, таким образом, не накаливается (если сразу начать нагревать

---

[1] Это необходимо для растворения образующихся при нагревании основных солей железа, алюминия и магния, не растворимых в воде.

[2] Если сразу промывать горячей водой, то легко образуются основные соли хлористого железа, не растворимые в воде, а трудно отмывающиеся при дальнейшей обработке соляной кислотой.

[3] Никогда не следует приливать плавиковую кислоту к сухой кремневой кислоте, так как масса при этом сильно пенится и могут быть потери.

[4] Серная кислота переводит окислы железа в его сернокислые соли, которые при прокаливании снова переходят в окислы. Без добавления серной кислоты образуется фтористое железо, летучее при прокаливании.

[5] Смесь обоих карбонатов берется потому, что она легче плавится, чем Na_2CO_3. Легче всего плавится такая смесь, которая взята в молекулярных весовых соотношениях, а именно 106 вес. ч. Na_2CO_3 и 138 вес. ч. K_2CO_3. Смесь должна сохраняться в хорошо закрытых банках, потому что K_2CO_3 притягивает влагу из воздуха. При сплавлении тигель немного портится и следы платины переходят в раствор. При объемном определении железа по способу Рейнгардта платина мешает. В этом случае лучше всего употреблять для сплавления безводный, чистый Na_2CO_3.

дно тигля, то выделяющийся в нижней части массы CO_2 может легко увлечь за собой часть находящейся вверху смеси; если же нагревать сбоку, то образуются каналы, по которым CO_2 легко удаляется). Когда масса кругом расплавилась, начинают нагревать со дна, понемногу увеличивая пламя, доводят до светлокрасного каления, пока масса не станет спокойно-жидкой. Еще раскаленный закрытый тигель ставят на железную подставку и дают остыть. Охлажденная таким образом масса легко удаляется из тигля. Сплавленную массу переводят в плоскую фарфоровую чашку, прибавляют около 50 $см^3$ горячей воды, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане до полного распадения сплава. Часть сплава, оставшуюся на стенках тигля, обрабатывают таким же образом, причем тигель накрывают крышкой, чтобы разложить остатки сплава и на крышке, и все содержимое тигля переводят в чашку. Если же масса не отстает от стенок тигля, то тигель вместе с крышкой кладут в полукруглую чашку и прибавляют столько горячей воды, чтобы покрыт был почти весь тигель. Время от времени тигель поворачивают для того, чтобы он весь соприкасался с жидкостью. Покрытую чашку ставят на водяную баню до полного выщелачивания оставшегося сплава. Тигель и крышку вынимают стеклянной палочкой и ополаскивают водой. В обоих случаях чашку снимают с водяной бани, не снимая часового стекла, и прибавляют понемногу соляной кислоты до прекращения выделения газов[1]. После этого чашку опять нагревают на водяной бане до полного удаления угольной кислоты (жидкость должна иметь сильно кислую реакцию). Часовое стекло обмывают водой, раствор выпаривают досуха и остаток обрабатывают, как указано выше.

Если руда содержит сернокислый барий, стронций и кальций, то два первые остаются полностью, а сернокислый кальций — частично вместе с кремневой кислотой. В этом случае кремневую кислоту удаляют фтористоводородной кислотой, остаток же сплавляют с калий-натрий-карбонатом, как указано выше, и выщелачивают сплав 100 $см^3$ горячей воды. После охлаждения раствор фильтруют, промывают осадок водой, к которой прибавлено немного нейтрального углекислого аммония. Фильтр вместе с осадком опять переводят в чашку, кипятят в течение 15—20 мин. с 200—300 $см^3$ раствора, состоящего из 1 ч. углекислого калия и 6 ч. сернокислого калия, растворенных в 60 ч. воды, и после отстаивания фильтруют. Осадок, состоящий из сернокислого бария и углекислого кальция и стронция, промывают холодной водой с прибавлением небольшого количества нейтрального углекислого аммония. Осадок на фильтре осторожно обрабатывают теплой разбавленной азотной кислотой и промывают фильтр горячей водой.

В фильтрате будут находиться нитраты стронция и кальция, в то время как на фильтре остается сернокислый барий, который прокаливается в фарфоровом тигле и взвешивается.

---

[1] Если массу предварительно не обработать водой, а сразу прибавить соляной кислоты, то сплав покрывается пленкой кремневой кислоты, которая предохраняет внутреннюю часть сплава от действия соляной кислоты, и разложение идет медленно.

Нитраты выпаривают при постоянном перемешивании в фарфоровой чаше досуха, по охлаждении прибавляют 20 *см*³ абсолютного алкоголя (следует к алкоголю прибавить $^1/_3$ эфира по объему — в такой смеси азотнокислый стронций абсолютно не растворим) и перемешивают в течение 15 мин. (при сильном перемешивании азотнокислый кальций быстрее растворяется). Раствор фильтруют, промывают осадок как можно меньшим количеством абсолютного алкоголя, просушивают, переводят главную массу с фильтра в фарфоровый тигель, растворяют остаток на фильтре горячей водой в этот же тигель, выпаривают досуха, вначале осторожно, а потом сильно, и взвешивают в виде SrO. Кальций определяют или по разности, или же фильтрат после стронция осторожно выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и высаживают кальций щавелевокислым аммонием.

Глинозем

Принцип. Если к нейтральному раствору солей алюминия, содержащему хлористое железо, прибавить избыток гипосульфита и прокипятить, то минеральные кислоты связываются, а алюминий выпадает в виде гидроокиси:

$$2AlCl_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 6HCl$$
$$6HCl + 3Na_2S_2O_3 = 6NaCl + 3H_2O + 3SO_2 + 3S$$

В присутствии фосфорной кислоты алюминий выпадает в виде фосфата. Окисные соли железа восстанавливаются до закисных и не выпадают.

Производство определения. 1 *г* руды растворяют, как указано на стр. 25 в соляной кислоте и отделяют кремневую кислоту. В фильтрате железо окисляют несколькими каплями азотной кислоты, раствор выпаривают и остаток растворяют в соляной кислоте. Раствор разбавляют в литровой колбе Эрленмейера 400—500 *см*³ воды и нейтрализуют аммиаком до тех пор, пока раствор не примет темно-красного цвета, но заметного осадка при этом не должно появиться (до появления мути). Затем прабавляют 4 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,12) и 2 *г* фосфорнокислого натрия, растворенного в 20 *см*³ воды, хорошо перемешивают до тех пор, пока выпавший вначале осадок полностью не исчезнет и раствор не станет опять прозрачным. После этого к раствору прибавляют 20 *г* гипосульфита, растворенных в 50 *см*³ воды и 15 *см*³ уксусной кислоты (уд. вес 1,04), кипятят в течение 15 мин. до исчезновения запаха SO_2, отфильтровывают как можно быстрее и хорошо промывают горячей водой (осадок очень плотный, хорошо фильтруется и промывается). Осадок просушивают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде $AlPO_4$. При прокаливании температуру поднимают очень медленно, так как фосфорнокислый алюминий быстро плавится и мешает озолению фильтра. Раствор не должен содержать бария, стронция и титана.

Мышьяк

Принцип (метод Фишера). Мышьяк, находящийся в растворе в виде трехокиси, оттоняется соляной кислотой в виде треххлористого мышьяка. Если присутствует мышьяковая кислота, то она должна

быть предварительно восстановлена. Восстанавливают обычно закисными солями железа и меди. Перегнанный треххлористый мышьяк можно определить или титрованием иодом в щелочном растворе, или же весовым способом в виде сульфида.

Производство определения. Всыпают в круглую колбу вместимостью в 500 $см^3$ 5 $г$ руды и 3 $г$ бертолетовой соли, прибавляют 80 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и оставляют на холоду некоторое время. После этого медленно нагревают на водяной бане до кипения, до исчезновения запаха хлора [1]. Выпавшие хлориды переводят в раствор прибавлением небольшого количества соляной кислоты. После охлаждения в колбу прибавляют еще 200 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 50 $см^3$ насыщенного, свободного от мышьяка раствора хлористого железа или 25—30 $г$ полухлористой меди [2]. Колбу закрывают резиновой пробкой, через которую проходит изогнутая трубка [3]. Трубка соединяется с холодильником Либиха, под который ставится объемистый стакан. Жидкость перегоняют до малого объема. Мышьяк полностью перегоняется в виде треххлористого. Жидкость в стакане разбавляют холодной дестиллированной прокипяченной водой и прибавляют углекислый аммоний [4] до слабой кислой реакции. После этого прибавляют 4 $г$ бикарбоната. Подготовленный таким образом раствор титруется раствором иода в присутствии крахмала, как индикатора, до синего окрашивания [5].

Если мышьяк находится в солянокислом растворе в виде мышьяковистой кислоты, то он может легко быть определен по способу Гиори.

Принцип. Если к солянокислому раствору прибавить раствор бромноватокислого калия, то мышьяковистая кислота окисляется в мышьяковую:

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 3As_2O_5 + 2HBr + 2KCl$$

Как только вся мышьяковистая кислота окислилась в мышьяковую, то следующая капля раствора бромноватокислого калия выделяет свободный бром:

$$KBrO_3 + 5HBr + HCl = 3Br_2 + KCl + 3H_2O$$

Если к первоначальному кислому раствору прибавить несколько капель раствора метилоранжа (1 : 1000), раствор остается красным до

---

[1] Мышьяк окисляется при этом в пятихлористый, что необходимо для того, чтобы треххлористый мышьяк не улетучивался при нагревании. В то же самое время сера, находящаяся в руде в виде сульфида, окисляется в серную кислоту, что предохраняет от образования во время перегонки сероводорода и от выпадения мышьяка в приемнике в виде трехсернистого.

[2] Еще лучше брать для восстановления гидразинбромид, или смесь 3 $г$ сернокислого гидразина и 1 $г$ бромистого калия, так как при этом в оставшемся растворе могут быть произведены и другие определения.

[3] Трубка должна иметь уткообразную форму, показанную на рис. 8. Такой аппарат очень удобен тем, что дешев и кроме того предохраняет к концу дестилляции от перехода в дестиллат хлористого железа.

[4] Сначала кусками, затем в виде порошка, под конец насыщенным раствором. Если углекислого аммония было прибавлено слишком много, то раствор слабо подкисляют несколькими каплями соляной кислоты. При нейтрализации аммиаком раствор сильно нагревается и его нужно все время охлаждать.

[5] Для перегонки можно пользоваться аппаратом, изображенным на рис. 9.

тех пор, пока присутствует мышьяковистая кислота; как только окисление закончилось, то следующая капля раствора бромноватокислого калия выделяет свободный бром, который и обесцвечивает индикатор. Переход окраски ясно заметен.

Производство определения. К полученному от перегонки в стакане солянокислому раствору мышьяковистой кислоты после умеренного разбавления прокипяченной холодной дестиллированной водой прибавляют несколько капель метилоранжа и титруют на холоду $N/10$ раствором бромноватокислого калия при постоянном перемешивании до обесцвечивания.

Раствор бромноватокислого калия приготовляется следующим образом: 2,7837 *г* бромноватокислого калия, высушенного при 100° до постоянного веса, растворяют в 1 *л* воды. Один $см^3$ этого раствора соответствует 3,748 *мг As*. Весовой способ определения мышьяка не рекомендуется, так как отнимает слишком много времени.

Для определения мышьяка весовым способом через солянокислый раствор пропускают сероводород до насыщения. Избыток сероводорода удаляют пропусканием через раствор утлекислоты, фильтруют через просушенный при 105° и взвешенный фильтр (или через тигель Гуча) стр. 263), промывают прокипяченной горячей водой водой, сушат осадок с фильтром до постоянного веса и взвешивают в виде As_2S_3, который содержит 60,91% As.

Хром

Титрование марганцовокислым калием

Принцип. Так как хромовые руды в кислотах не растворимы, то их необходимо разлагать сплавлением с углекислыми щелочами или с перекисью натрия, хром при этом переходит в щелочные соли хромовой кислоты. (Окись хрома в щелочном растворе окисляется перекисью водорода. В кислом же растворе хроматы восстанавливаются перекисью водорода до окиси хрома).

Находящаяся в растворе хромовая кислота восстанавливается определенным количеством закисной соли железа в окись хрома, причем закисные соли железа переходят в окисные. Избыток взятой закисной соли железа обратно оттитровывается марганцевокислым калием.

Разница между объемами израсходованного перманганата соответствует количеству закисной соли железа, окисленному хромовой (стр. 112).

Производство определения. Лучше всего и быстрее руда разлагается с помощью перекиси натрия. Для этой цели в толстостенном фарфоровом тигле емкостью около 25 $см^3$ [1] смешивают 0,2 *г* руды с 4 *г* перекиси натрия или 1 *г* железной руды с 8 *г* перекиси

[1] Фарфоровый тигель при этом сильно разрушается, но может выдержать 4—5 оплавлений. Никелевые тигли разрушаются меньше, но имеют тот недостаток, что раствор окрашивается солями никеля, которые мешают при титровании.

натрия, перемешивают стеклянной палочкой (руда должна быть измельчена как можно тоньше) и нагревают в течение 10—20 мин. в закрытом тигле на маленьком огне, пока смесь не расплавится [1].

После того как руда полностью сплавится, хром находится в сплаве в виде растворимого хромовокислого натрия. После охлаждения тигель вместе с крышкой помещают в стакан, обливают приблизительно 200 *см*³ горячей воды и нагревают до кипения, пока сплав полностью не разложится. Если же сплав не прокипятить до полного разложения, то может остаться перекись натрия, вследствие чего при дальнейшем подкислении серной кислотой образуется перекись водорода и от действия кислорода хромовая кислота восстанавливается до окиси хрома по реакции:

$$2H_2CrO_4 + H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 4O$$

Тогда раствор вместо желтого цвета принимает вначале синий, а затем зеленый цвет. После этого осторожно при перемешивании прибавляют 10 *см*³ серной кислоты (1 : 1) при навеске 0,2 *г* и 20 *см*³ при навеске 1 *г* и дают раствору охладиться [2]. Оба раствора соединяют вместе. Тигель и крышку вынимают из раствора и ополаскивают водой.

Одновременно отвешивают около 28 *г* соли Мора, растворяют в смеси 700 *см*³ воды и 150 *см*³ концентрированной серной кислоты и разбавляют до 1 *л*. Из этого раствора берут пипеткой 25 *см*³ в стакан, разбавляют 200 *см*³ воды и титруют раствором марганцевокислого калия до розового окрашивания. К охлажденному раствору, содержащему хромовую кислоту, прибавляют из бюретки раствора соли Мора (50 *см*³ при железных рудах и 75—100 *см*³ при хромовых), ститрованного с марганцевокислым калием, хорошо перемешивают и оттитровывают раствор марганцевокислым калием, пока зеленый цвет раствора не перейдет в ясно розовый цвет, не изменяющийся несколько секунд.

Так как зеленый цвет раствора мешает определить конец реакции, то раствор сильно разбавляют (750—1000 *см*³). К концу титрования желто-зеленый раствор, образовавшийся от окисной соли железа, мешает заметить конец реакции; поэтому, чтобы получить раствор зеленого цвета, перед титрованием прибавляют фосфорную кислоту, как и при титровании железа.

Разница между объемом перманганата, пошедшего на титрование раствора, и объемом пошедшего на титрование раствора сернокислого железа указывает количество окиси железа, окисленного хромовой кислотой.

Титр марганцевокислого калия по железу, помноженный на 0,31, дает титр по хрому (вычисление см. стр. 112 и 258).

---

[1] Сильно нагревать нельзя, так как тигель может проплавиться. Если же работают в старом тигле и есть опасение, что он может проплавиться, то можно его вставить в другой тигель, большего размера, и последний подогревать.

[2] При этом нерастворенной остается только кремневая кислота. Если же заметен черный остаток, то его отфильтровывают промывкой несколько раз водой, фильтр озоляют и сплавляют с перекисью натрия, как указано выше.

Титрование гипосульфитом

Принцип. Если к раствору хромовой кислоты прибавить раствор иодистого калия и немного подкислить соляной или серной кислотой, то хромовая кислота освобождает на холоду эквивалентное количество иода, хромовая же кислота восстанавливается в окисные соли хрома зеленого цвета. Выделившийся иод оттитровывают титрованным раствором гипосульфита.

Производство определения. Разложение руды производится, как указано в предыдущем методе. После полного разложения сплава горячей водой отфильтровывают гидроокислы железа [1] и выпаривают фильтрат в фарфоровой чашке почти досуха [2]. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды, смывают раствор малым количеством воды в стакан или колбу, прибавляют 15—20 $см^3$ 10% раствора иодистого калия, подкисляют разбавленной соляной кислотой, разбавляют приблизительно 500 $см^3$ воды и титруют выделившийся иод гипосульфитом (стр. 114). Вычисление и установка титра см. стр. 114 и 262.

Ванадий

Титрование ванадиевой кислоты закисной солью сернокислого железа (метод Линдемана)

Принцип. В холодном слабо сернокислом растворе V_2O_5 восстанавливается солью Мора до V_2O_4, причем соли закиси железа окисляются до солей окиси:

$$V_2O_5 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = V_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Титрование ведется в присутствии железосинеродистого калия как индикатора.

Из этого уравнения видно, что 55,84 ч. железа соответствуют 51,0 ч. ванадия. Этот способ имеет то преимущество, что хром, даже в больших количествах, не мешает, так как последний при обработке сероводородом остается в растворе в виде хлористого хрома и дальше не окисляется, а четырехокись ванадия в солянокислом растворе окисляется дальше.

Производство определения. В платиновом тигле или в малой железной чашке смешивают 5—10 *г* хорошо измельченного порошка руды с 4—5-кратным количеством углекислого калия-натрия с прибавлением небольшого количества селитры и нагревают, вначале медленно, на бунзеновской горелке, а потом в течение получаса на сильном огне. Зеленый сплав, содержащий марганец, обрабатывают горячей водой до полного разложения, прибавляют несколько капель алкоголя для восстановления манганата и фильтруют. Осадок промывают горячей водой до тех пор, пока промывная вода не показывает больше щелочной реакции. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, нагревают до 70—60° и пропускают сероводород до насыщения. Дав

---

[1] Если железо не отфильтровать, то при дальнейшем подкислении соляной кислотой образуется хлорное железо, которое также освобождает иод при прибавлении иодистого калия.

[2] Тредвелл находит выпаривание необходимым, чтобы быть уверенным в полном разрушении перекиси натрия.

раствору постоять в теплом месте 24 часа, фильтруют, удаляют кипячением из синеокрашенного раствора сероводород, выпаривают до малого объема и окисляют прибавлением нескольких кристаллов бертолетовой соли тетроокись ванадия до ванадиевой кислоты. Дальнейшим выпариванием удаляют хлор, раствор охлаждают и прибавляют малый избыток аммиака, чтобы связать оставшиеся следы хлора. После этого слабо подкисляют серной кислотой, переводят раствор в измерительную колбу емкостью 300 $см^3$ и добавляют водой до метки. Хорошо перемешав, отбирают пипеткой 100 $см^3$ раствора и прибавляют при помешивании из бюретки столько раствора сернокислого железа, пока капля испытуемого раствора с раствором красной кровяной соли на фарфоровой крышке не даст синего окрашивания. Первые 100 $см^3$ раствора титруются для приблизительного установления расхода сернокислого железа с тем, чтобы вторично оттитровать точно.

Титрование марганцовокислым калием по способу Кампань

Принцип. Отделяют ванадиевую кислоту от железа обработкой эфиром по способу Роте, восстанавливая ванадиеву кислоту многократным выпариванием с соляной кислотой, удаляют последнюю серной кислотой и окисляют V_2O_4 хамелеоном до V_2O_5:

$$V_2O_5 + 2HCl = V_2O_4 + H_2O + 2Cl$$

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Производство определения. 5—10 $г$ руды растворяют в соляной кислоте в плоской фарфоровой чашке, окисляют железо небольшим количеством азотной кислоты и выпаривают раствор для отделения кремневой кислоты (стр. 25). Фильтрат выпаривают до малого объема и отделяют железо посредством извлечения эфиром (стр. 39). Свободный от железа раствор обрабатывают как указано ниже.

Вычисления:

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

т. е.

$$5(102 + 64) + \ldots$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + \ldots$$

т. е.

$$10(55{,}84 + 32 + 64) + \ldots.$$

Таким образом 558,4 вес. ч. железа соответствуют 510 вес. ч. ванадия, оба требуют для окисления одинакового количества перманганата. Следовательно, 1 вес. ч. железа соответствует $\frac{510}{558{,}4} = 0{,}913$ вес. ч. ванадия и, чтобы получить титр на ванадий, нужно титр перманганата по железу умножить на 0,913.

Дальше, 558,4 вес. ч. железа соответствуют 910 вес. ч. ванадиевой кислоты V_2O_5, или 1 вес. ч. железа соответствует $\frac{1}{558{,}4} = 1{,}63$ вес. ч. ванадиевой кислоты, и следовательно, чтобы получить титр ванадиевой кислоты, нужно титр перманганата по железу умножить на 1,63.

Титановая кислота

Принцип. Железная руда, содержащая титан, прокаливанием в струе водорода восстанавливается до металлического железа; последнее растворяется в разбавленной серной кислоте, а остаток, состоящий из титановой и кремневой кислот, обрабатывается фтористоводородной кислотой для удаления кремневой кислоты. Титановую кислоту сплавлением с кислым сернокислым калием переводят в растворимое состояние. Титан в растворе определяется весовым или колориметрическим способом.

Производство определения. В стеклянную трубку из тугоплавкого стекла вносят в одной или двух взвешенных фарфоровых лодочках навеску руды (5—6 *г* бедной и 1—4 *г* богатой титаном руды) и нагревают в токе водорода в печи для сжигания.

Перед нагреванием удаляют из трубки воздух, пропуская предварительно ток водорода. Водород, получаемый в аппарате Киппа, перед поступлением его в трубку пропускают через концентрированную серную кислоту. После того как воздух удален из трубки, ее начинают постепенно подогревать и, доведя до температуры красного каления, прокаливают в течение часа. Через некоторое время вследствие восстановления в задней части трубки начинают появляться капли воды, которые время от времени удаляют, подогревая эту часть трубки пламенем горелки. Когда капли воды больше не конденсируются, восстановление можно считать законченным. Навеску руды охлаждают вместе с печью, не прекращая тока водорода (если восстановленное железо вынуть из печки, не охладив, то оно опять окислится).

Восстановленную руду переносят в стакан, обливают разбавленной серной кислотой (1 : 40) и кипятят до прекращения выделения водорода. После этого остаток, состоящий, главным образом, из титановой и кремневой кислот, фильтруют и промывают горячей водой до исчезновения реакции на железо. Фильтр с осадком, еще влажный, сжигают в платиновом тигле. Кремний удаляют плавиковой кислотой; после удаления последней прибавляют в тигель 5—6 *г* кислого сернокислого калия и, покрыв тигель крышкой, постепенно нагревают на открытом пламени до слабо красного каления в течение получаса (при сильном прокаливании испарится слишком много серной кислоты, и сульфаты могут перейти в нерастворимые окислы).

Охлажденный сплав переводят в фарфоровую чашку, осторожно измельчают сплав и растворяют при непрерывном помешивании и растирании в слабо подкисленной серной кислотой холодной воде[1]. После растворения к прозрачному раствору прибавляют немного аммиака для нейтрализации избытка кислоты и пропускают сероводород до насыщения[2]. После этого жидкость нагревают до кипения в колбе Эрленмейера, покрытой во избежание слишком быстрого испарения маленькой воронкой, и кипятят около 1 часа, пополняя колбу по мере испарения жидкости сероводородной водой.

---

[1] Тредвелл рекомендует пропускать через раствор воздух, чтобы привести жидкость в движение, отчего растворение происходит быстрее.

[2] При этом окисные соли железа восстанавливаются, а платина (из тигля) и медь выпадают в осадок. Если в растворе окажутся окисные соли железа, то при дальнейшем кипячении выпавшая титановая кислота будет содержать железо.

Осадок, состоящий из титановой кислоты, сернистой меди и сернистой платины, отфильтровывают и промывают сероводородной водой, слабо подкисленной серной кислотой.

Промыв таким образом осадок, закрывают трубку воронки пробкой, наполняют доверху фильтр свежеприготовленной хлорной водой и покрывают воронку часовым стеклом. По прошествии 10 мин. пробку удаляют и промывают осадок горячей водой, слабо подкисленной серной кислотой, до полного удаления хлора (при промывании чистой водой титановая кислота проходит через фильтр).

При обработке хлорной водой сернистая медь и сернистая платина, а также выпавшее вместе с ними незначительное количество железа переходят в раствор, на фильтре же остается чистая титановая кислота. Фильтр сжигают в платиновом тигле, прибавляют немного углекислого аммония и опять прокаливают. Титановая кислота прочно удерживает серную кислоту (предварительное отфильтровывание сернистой меди и платины перед кипячением ведет к большим потерям, так как сульфиды уносят с собой значительное количество титановой кислоты).

Если руда содержит больше чем 0,1% фосфорной кислоты, то последняя выпадает вместе с титановой. В этом случае осадок после удаления кремневой кислоты сплавляют с безводной содой [1], обрабатывают сплав водой, причем фосфорная кислота идет в раствор, и сплавляют оставшуюся титановую кислоту с бисульфатом калия.

Определение титановой кислоты без предварительного восстановления железа по Арнольду

Принцип. Если при растворении руды добавить немного фосфорнокислого аммония в том случае, если руда не содержит достаточно фосфорной кислоты, то титановая кислота остается полностью в осадке, титан переводится в раствор последующим сплавлением с кислым сернокислым калием и выщелачиванием сплава водой и определяется, как описано выше.

Производство определения. Ко взвешенной пробе прибавляют 1 *г* растворенного в воде фосфорнокислого аммония, разлагают руду соляной кислотой и поступают, как описано на стр. 25, при отделении кремневой кислоты. Хорошо промытый осадок прокаливают вместе с фильтром в платиновом тигле, сплавляют с 10-кратным количеством углекислого натрия, выщелачивают сплав горячей водой, фильтруют и промывают осадок горячей водой, пока промывные воды не показывают больше щелочной реакции. Осадок опять прокаливают вместе с фильтром в платиновом тигле, после охлаждения прибавляют 14-кратное количество бисульфата калия и сплавляют в течение получаса при темнокрасном калении; при этом не должно быть заметно неразложившихся частиц. Охлажденный сплав растворяют в смеси 1 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), в 50 $см^3$ сернистой кислоты и воды, фильтруют и промывают водой. К фильтрату осторожно прибавляют аммиака, пока раствор не станет почти нейтральным, при-

[1] Но не с углекислым калием, так как титановокислый калий растворим в воде.

бавляют 20 *г* растворенного в небольшом количестве воды уксуснокислого натрия, $^1/_6$ ч. по объему концентрированной уксусной кислоты и кипятят несколько минут. Выпавшую титановую кислоту фильтруют после отстаивания, промывают водой, слабо подкисленной уксусной кислотой, фильтр с осадком высушивают, прокаливают и взвешивают.

Колориметрическое определение титановой кислоты

Принцип. Кислый раствор титановой кислоты при действии перекиси водорода окрашивается в желтый до красного цвет вследствие образования трехокиси титана. В присутствии молибдена, ванадия и хрома способ неприменим.

Производство определения. Вначале руду обрабатывают подобно тому, как описано в двух предыдущих способах. Сплав с бисульфатом калия растворяют в холодной воде, слабо подкисленной серной кислотой[1]. Прозрачный раствор смывают в измерительную колбу емкостью 250 $см^3$, если руда содержит мало титановой кислоты, и в колбу на 500 $см^3$, если руда богата титановой кислотой. После этого добавляют до метки водой, содержащей серную кислоту (5% H_2SO_4) и хорошо перемешивают раствор. Из этого раствора отбирают 5—20 $см^3$ жидкости в маленький измерительный цилиндр с делениями в 0.1 $см^3$, прибавляют несколько куб. сантиметров перекиси водорода, свободной от фтористого водорода, и перемешивают многократным взбалтыванием. Интенсивность окраски раствора сравнивают с окраской точно отмеренного количества нормального раствора титановой кислоты, обработанной также перекисью водорода. Этот способ применим только для определения малого количества титановой кислоты. При сравнении интенсивно окрашенных растворов получаются ненадежные результаты.

Установка нормального раствора титановой кислоты

В платиновом тигле сплавляют 0,5 *г* чистой титановой кислоты с 5—6 *г* углекислого калия. После охлаждения сплав растворяют при нагревании в стакане в 200 $см^3$ 30% серной кислоты.

После охлаждения раствор переводят в измерительную колбу на 500 $см^3$, разбавляют до метки 30% серной кислотой и хорошо перемешивают. 1 $см^3$ такого раствора содержит 0,001 *г* TiO_2.

1 $см^3$ приготовленного таким образом раствора переносят в измерительный цилиндр, прибавляют несколько куб. сантиметров перекиси водорода, 7—8 $см^3$ воды и хорошо перемешивают. С этим раствором сравнивают испытуемый раствор. Если раствор руды окрашен в более темный цвет, то его разбавляют водой до одинакового с нормальным раствором цвета. Если же нормальный раствор имеет слабую окраску, то для его приготовления берут 2—3 $см^3$ или более. Для сравнения интенсивности окраски употребляют деревянный штатив, такой же, как при колориметрическом определении углерода по

[1] Раствор должен содержать не меньше 5% H_2SO_4 избыток последней не мешает реакции. Если же растворяют сплав в воде с меньшим чем 5% содержанием H_2SO_4, то получаются пониженные результаты.

Эггерцу (стр. 183). Чтобы избежать ошибок при сравнении окрасок, меняют цилиндры попеременно слева направо.

Свинец

10 *г* руды растворяют в 60—70 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) в фарфоровой чашке с прибавлением насыщенного раствора хлористого железа и упаривают как можно больше. При этом мышьяк улетучивается в виде треххлористого мышьяка.

К сиропообразной массе прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), разбавляют водой и нагревают, покрывая чашку часовым стеклом, до полного растворения.

Все содержимое чашки, не фильтруя, переводят в стакан и, умеренно разбавив раствор, пропускают сероводород до насыщения. Осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, слабо подкисленной соляной кислотой, смывают его в фарфоровую чашку, выпаривают воду и еще влажный осадок сульфидов окисляют соляной кислотой (уд. вес 1,19) при нагревании с прибавлением бертолетовой соли. Раствор сливают через прежний фильтр, чтобы окислить часть осадка, оставшегося на фильтре. Фильтр промывают кипящей горячей водой, к которой прибавлен уксуснокислый аммоний, чтобы растворить оставшийся на фильтре сернокислый свинец, который мог образоваться во время окисления сульфидов. К фильтрату прибавляют 5—10 $см^3$ серной кислоты (1 : 1), выпаривают воду на водяной бане и, наконец, нагревают чашку на башне Финкенера до выделения белых паров серной кислоты. По охлаждении осторожно разбавляют водой и фильтруют. Осадок промывают водой, слабо подкисленной серной кислотой (5 $см^3$ серной кислоты на 100 $см^3$), и удаляют серную кислоту, промывая алкоголем. Фильтр сушат в воздушной бане, снимают с фильтра главную массу сернокислого свинца, фильтр озоляют отдельно [1], прибавляют главную массу осадка, прокаливают и взвешивают в виде сернокислого свинца, содержащего 68,31% Pb.

Медь

Принцип. Если к раствору сернокислой меди прибавить гипосульфита, то образуется двойная соль:

$$3Cu_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 8H_2O$$

При нагревании этой соли $Cu_2S_2O_3$ распадается на полусернистую медь и серную кислоту:

$$Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4$$

а полусернистая медь при прокаливании переходит в окись меди и в таком же виде взвешивается.

---

[1] Сжигание осадка сернокислого свинца должно происходить при очень низкой температуре в фарфоровом тигле. Если при этом образуются корольки металлического свинца, то в тигель прибавляют несколько капель азотной кислоты (уд. вес 1,2), нагревают до растворения металла, прибавляют потом несколько концентрированной серной кислоты, осторожно нагревают на голом огне до удаления паров серной кислоты и сильно прокаливают.

Производство определения. Для определения пользуются фильтратом от сернокислого свинца (стр. 37). К фильтрату прибавляют несколько капель соляной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют водный раствор гипосульфита до тех пор, пока не закончится образование черного осадка (на каждую 0,1 *г* меди дается 1 *г* гипосульфита; избыток последнего не вредит), и затем кипятят некоторое время до оседания осадка [1].

Осадок сернистой меди отфильтровывают, промывают горячей водой, фильтр с осадком высушивают, отдельно озоляют фильтр в фарфоровом тигле, прибавляют главную массу осадка, нагревают сначала на маленьком огне, чтобы сернистые соединения не плавились, потом прокаливают сильнее при достаточном доступе воздуха. Сернистая медь при этом переходит в окись меди, временно образовавшаяся сернокислая медь при сильном калении теряет полностью серную кислоту и также переходит в окись меди. Осадок взвешивают, вторично сильно прокаливают до постоянного веса. Количество окиси меди, помноженное на 0,7989, дает содержание меди.

Некоторые малые количества олова, сурьмы и мышьяка, которые также могли быть осаждены вместе с медью, полностью улетучиваются во время озоления фильтра.

Большой избыток соляной кислоты требует ненужное расходование гипосульфита в то время, как малое количество соляной кислоты действует благоприятно.

Однако разобранный выше метод не всегда дает точные результаты, поэтому рекомендуется прокаленный осадок окиси меди растворить в азотной кислоте и медь определить электролизом или иодометрически.

Никель и кобальт

Принцип. Из солянокислого раствора руды отделяют железо эфиром по способу Роте, медь отделяют из умеренно кислого раствора, а цинк — из слабо кислого раствора посредством сероводорода. После этого высаживают марганец, никель и кобальт сернистым аммонием.

При обработке сульфидов слабой соляной кислотой сернистый марганец переходит в раствор, а сернистый никель и кобальт прокаливанием переводят в окиси.

Производство определения. 5 *г* тонко измельченной руды прокаливают в фарфоровом тигле для удаления главной массы мышьяка в виде мышьяковистой кислоты [2].

Прокаленную руду переводят в фарфоровую чашку, прибавляют 75 $см^3$ царской водки (1 ч. азотной кислоты уд. вес 1,4 и 3 ч. соляной кислоты уд. вес 1,19), после растворения выпаривают как можно больше, прибавляют 30 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), опять вы-

---

[1] Долго кипятить не рекомендуется, ибо олово, сурьма и мышьяк, которые находятся в растворе в виде сернистых соединений, при полном удалении сернистой кислоты частично выпадают.

[2] Никель и кобальт встречаются в рудах в виде мышьяковистых соединений.

паривают и повторяют эту операцию несколько раз, пока вся азотная кислота не будет удалена [1].

Раствор, не фильтруя, смывают в стакан и пропускают сероводород до насыщения. Осадок сульфидов мышьяка, сурьмы, меди и свинца отфильтровывают и промывают сероводородной водой, слабо подкисленной соляной кислотой. Фильтрат выпаривают до удаления запаха сероводорода, выпавшую серу отфильтровывают, промывают чистой водой, выпаривают до малого объема, окисляют железо несколькими каплями азотной кислоты (уд. вес 1,2) и пробуют на полноту окисления железа красной кровяной солью.

После этого азотную кислоту удаляют выпариванием несколько раз с соляной кислотой, как указано выше. После последнего добавления соляной кислоты выпаривают настолько, чтобы выделились кристаллы хлористого железа; последние растворяют несколькими каплями соляной кислоты, жидкость охлаждают и переводят чисто солянокислый концентрированный раствор в аппарат Роте [2] (рис. 10). Чашку несколько раз ополаскивают слабой соляной кислотой (20%); при этом надо следить, чтобы количество раствора не превышало 60 $см^3$. Для промывки чашки необходимо всего только 15—20 $см^3$ соляной кислоты. Наливают приблизительно 2 $см^3$ в чашку, поворачиванием последней промывают и переводят раствор в аппарат. Эту операцию повторяют до тех пор, пока соляная кислота не окрашивается больше в желтый цвет от хлористого железа. После этого в аппарат наливают дымящийся раствор эфира с соляной кислотой (приготовление см. стр. 261), а именно: на каждый грамм железа, находящийся в растворе, берут 5 $см^3$ дымящегося раствора и, наконец, 50 $см^3$ чистого эфира.

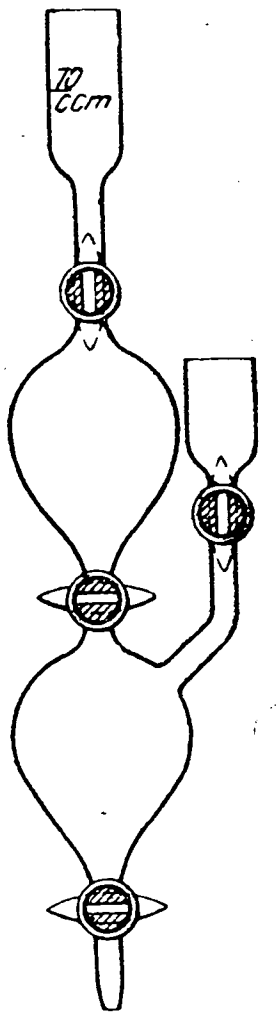

Рис. 10. Аппарат Роте.

Раствор охлаждают [3] струей воды, сильно взбалтывают и оставляют аппарат стоять несколько минут в покое. При этом образуются два слоя: верхний — оливково-зеленого цвета, содержащий раствор железа, и нижний слой — желтоватого цвета, содержащий другие металлы (алюминий, никель, кобальт, марганец и частично железо). Нижний раствор спускают во вторую половину шарообразной части аппарата и прибавляют к эфирному раствору несколько куб. сантиметров разбавленной эфирносоляной смеси (приготовление см. стр. 262), чтобы удалить остатки солей, особенно кобальта. Опять сильно взбалтывают и нижнюю часть солянокислого раствора спускают во вторую шарообразную часть аппарата; эту операцию повторяют еще 2 раза.

Таким образом можно быть уверенным, что в эфирной вытяжке

---

[1] С прибавлением соляной кислоты не должно чувствоваться запаха хлора. Можно пробовать также иодокрахмальной бумагой.

[2] Удобен также аппарат другого типа, изображенного на рис. 11.

[3] Без предварительного охлаждения раствор сильно нагревается и частично железо может восстановиться до хлористого железа, которое не отделяется эфиром.

находится только одно железо. В нижнюю часть аппарата вводят через кран, приделанный сбоку, 50 *см*³ чистого эфира и сильно взбалтывают уже без охлаждения.

При этом опять получаются два слоя жидкости: в верхнем, эфирном, слое находятся оставшиеся частицы железа, в нижнем же, солянокислом, слое — остальные металлы. Солянокислую вытяжку спускают в фарфоровую чашку, покрывают часовым стеклом и оставляют стоять на горячей водяной бане. После испарения эфира часовое стекло снимают и жидкость выпаривают досуха. Осадок смачивают несколькими каплями соляной кислоты, разбавляют немного водой, прибавляют приблизительно 30 *см*³ насыщенного раствора сероводородной воды и нагревают закрытую чашку до тех пор, пока сернистая медь не осядет. После этого прибавляют еще 10 *см*³ сероводородной воды и фильтруют. Сернистую медь промывают сероводородной водой, слабо подкисленной соляной кислотой, и фильтрат выпаривают досуха. Осадок смачивают несколькими каплями соляной кислоты, разбавляют немного водой, переводят раствор в стакан, разбавляют приблизительно до 100 *см*³, делают раствор слабо аммиачным, прибавляют сернистый аммоний и нагревают до кипения [1].

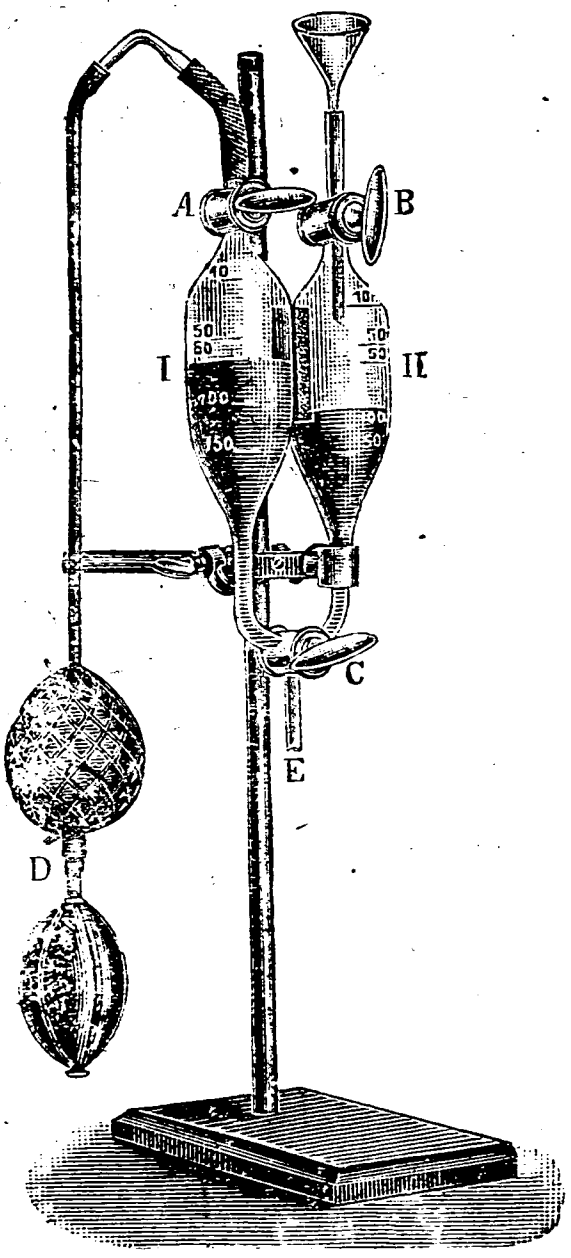

Рис. 11. Аппарат Роте.

После этого удаляют пламя, слабо подкисляют 10% раствором соляной кислоты и быстро фильтруют. Осадок промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой [2].

Осадок вместе с фильтром сушат и озоляют в фарфоровом тигле, сначала при низкой температуре, наконец, сильно при достаточном доступе воздуха и взвешивают в виде окиси никеля и окиси кобальта ($NiO + CoO$).

Если же руда содержит много никеля и кобальта вместе с большим содержанием марганца, то осадок после отфильтрования сернистой меди растворяют в соляной кислоте, разбавляют приблизительно 50 *см*³ воды, добавляют избыток едкого натра и бромной воды и нагревают до кипения. Жидкость при этом должна быть все время щелочной. Весь никель, кобальт и марганец в виде темнокоричневого осадка отфильтровывают после отстаивания, не снимая остатков со стенок чашки, промывают чашку, фильтруют и промывают до исчезновения щелочной реакции. Осадок переводят малым количеством воды

[1] По осаждении жидкость над осадком должна быть желтого цвета от сернистого аммония.

[2] Цинк, марганец, никель, кобальт осаждаются сернистым аммонием в виде сульфидов; при подкислении соляной кислотой сернистый марганец и сернистый цинк растворяются.

в эту же чашку, остаток на фильтре растворяют несколькими каплями теплой сернистой кислоты, с прибавлением серной с тем расчетом, чтобы при вторичном прибавлении сернистой и серной кислот весь осадок перешел в раствор. Раствор выпаривают на водяной бане, прокаливают на башне Финкенера до выделения паров серной кислоты и после охлаждения растворяют еще влажный осадок в малом количестве воды [1]; затем переводят раствор в стакан, дают избыток аммиака, прибавляют 5—10 $см^3$ насыщенного раствора сернокислого аммония и высаживают никель и кобальт электролизом при комнатной температуре и при токе 2,8—3,3 V и 0,5—1,5 A на каждые 100 $см^2$ поверхности катода; при этом марганец выделяется в виде бурого гидрата ($MnO_2 \cdot H_2O$), который плавает в растворе в виде хлопьев и частично покрывает спираль.

Так как большое содержание марганца затрудняет выделение никеля, то через несколько часов, когда электролизом большая часть никеля и кобальта выделилась, конус снимают, промывают, сушат в алкоголе, удаляют алкоголь, вставляя конус в нагретую платиновую чашку, и после охлаждения взвешивают никель плюс кобальт. Оставшуюся в стакане жидкость, в которой содержится еще часть никеля и кобальта, подкисляют соляной кислотой и нагревают до растворения марганца; делают раствор аммиачным, прибавляют сернистый аммоний и поступают, аналогично указанному выше.

Если количество сульфидов велико, то их не переводят в окисное соединение, но растворяют в царской водке, выпаривают серной кислотой, как выше указано, и высаживают никель и кобальт электролизом теперь из раствора, уже не содержащего марганца. Чтобы удостовериться в полноте выделения, берут пипеткой несколько куб. сантиметров раствора, переводят в пробирку, прибавляют немного сероводородной воды и кипятят. Если выделение полное, раствор не должен окраситься в коричневый цвет; можно также пробовать диметилглиоксимом. Если проба показывает неполноту выделения никеля и кобальта, то электролиз продолжают. Незначительный осадок сернистого никеля и кобальта в пробирке отфильтровывают, промывают сероводородной водой, сушат, озоляют и взвешивают осадок в виде окислов. Отделение никеля и кобальта требуется в редких случаях. Если же это необходимо, то металлический никель и кобальт на конусе растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор до малого объема и никель осаждают из слабо аммиачного раствора диметилглиоксимом. Кобальт же определяют по разности (см. электролитическое выделение никеля, и осаждение никеля диметилглиоксимом).

Сурьма и олово

Принцип. Из солянокислого раствора руды отделяют железо эфирной вытяжкой. Свинец отделяют серной кислотой. В фильтрате же от свинца определяют медь, олово и сурьму высаждением

---

[1] Если остаток не будет содержать достаточного количества серной кислоты, то прибавляют несколько куб. сантиметров серной кислоты (1 : 1) и нагревают некоторое время.

сероводородом. Растворяют сульфиды олова и сурьмы сернистым натрием и отделяют олово и сурьму железом.

Производство определения. 10 *г* тонко растертого порошка руды растворяют в фарфоровой чашке в 75 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19). К кипящему раствору прибавляют по каплям азотной кислоты для окисления закиси железа, могущего быть в руде. (Чтобы удостовериться в полноте окисления, пробуют красной кровяной солью), разбавляют приблизительно 75 *см*³ воды, раствор охлаждают, фильтруют и промывают осадок холодной водой, содержащей соляную кислоту (стр. 35). Фильтрат упаривают до появления корки хлорного железа и растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Холодный раствор обрабатывают эфиром по методу Роте (стр. 39). К свободному от железа раствору прибавляют 5 *см*³ серной кислоты (1 : 1) и упаривают на водяной бане до удаления эфира и соляной кислоты. После удаления эфира чашку нагревают до обильного выделения паров серной кислоты; к охлажденному осадку, который содержит еще избыток серной кислоты, дают 50 *см*³ воды, нагревают некоторое время на водяной бане, отфильтровывают сернокислый свинец и промывают водой, подкисленной слабой серной кислотой (стр. 11). В фильтрат пропускают в течение 20 мин. сероводород, после чего нагревают до кипения и вновь пропускают сероводород до насыщения и охлаждения раствора. После того как осадок осел, отфильтровывают его через маленький фильтр и промывают сероводородной водой до тех пор, пока капля раствора при выпаривании на платиновой крышке не даст больше весомого осадка.

Закрыв трубку воронки пробкой, наполняют фильтр насыщенным на холоду раствором углекислого аммония так, чтобы весь осадок был покрыт раствором [1].

Через полчаса открывают пробку, промывают несколько раз раствором углекислого аммония. Оставшийся осадок сульфидов от меди, олова и сурьмы переводят возможно малым количеством воды в фарфоровую чашку, прибавляют 10—15 *см*³ холодного насыщенного раствора сернистого натрия и нагревают 15 мин. при умеренной температуре.

Затем раствор снова пропускают через этот же фильтр и промывают водой, содержащей сернистый натрий; на фильтре остается сернистая медь. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, чтобы выпали сульфиды сурьмы и олова. После осаждения сливают жидкость через фильтр, чтобы как можно меньше осадка попало на фильтр; ставят стакан, содержащий сульфиды, под воронку, растворяют находящееся на фильтре малое количество сульфидов в небольшом количестве горячей соляной кислоты (уд. вес 1,124), приливая последнюю по каплям, и промывают фильтр водой, содержащей $^1/_3$ объема соляной кислоты. В стакан прибавляют немного бертолетовой соли [2]

---

[1] Этим переводят в раствор остатки сернистого мышьяка, главная масса которого улетучилась уже при растворении.

[2] Если окисляют бромом вместо бертолетовой соли, тогда в раствор перед выпариванием прибавляют 1—2 *г* хлористого калия, для того чтобы предохранить хлористое олово от улетучивания, так как калийная соль оловянной кислоты нелетуча.

и дымящейся соляной кислоты (уд. вес 1,19), кипятят до полного разрушения сульфидов и упаривают до 25 *см*³, не отфильтровывая серу. Затем фильтруют в эрленмейеровскую колбу, промывают водой, слабо подкисленной соляной кислотой, и прибавляют избыток металлического железа [1]. Колбу закрывают маленькой воронкой и нагревают в течение получаса на кипящей водяной бане до тех пор, пока малое количество железа останется нерастворенным. Затем фильтруют через фильтр, на который кладется немного металлического железа, промывают сначала водой, подкисленной соляной кислотой, и потом кипяченой холодной водой.

Металлическая сурьма остается на фильтре, а хлористое олово — в растворе [2]. Сурьму смывают небольшим количеством воды в фарфоровую чашку и растворяют в соляной кислоте с прибавлением небольшого количества бертолетовой соли и виннокаменной кислоты [3].

$$2SbCl_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeCl_2$$

$$SnCl_4 + Fe = SnCl_2 + FeCl_2.$$

Раствор фильтруют через тот же фильтр для того, чтобы растворить прилипшие к фильтру остатки, промывают водой, подкисленной соляной кислотой; затем раствор сильно разбавляют и осаждают сурьму сероводородом (пропускают сероводород на холоду в течение 20 мин.). После этого раствор медленно подогревают до кипения, не прекращая пропускания сероводорода, в течение 15 мин., удаляют пламя и дают осадку осесть. Затем фильтруют и промывают осадок декантацией горячим слабым раствором уксусной кислоты, насыщенной сероводородом. Переносят осадок на фильтре, промывают до полного удаления соляной кислоты той же промывной жидкостью, что и раньше, и, наконец, 3—4 раза горячей водой. Сначала жидкость проходит через фильтр совершенно прозрачной, но после того как вся кислота удалена фильтрат показывает слабый оттенок оранжевого цвета от следов сернистой сурьмы, — это и доказывает конец промывания. Если количество хлористой сурьмы мало, то его растворяют на фильтре несколькими каплями желтого сернистого аммиака в маленькую фарфоровую чашку, промывают фильтр водой, выпаривают, покрывают чашку часовым стеклом и приливают каплями из пипетки дымящейся азотной кислоты. Сернистая сурьма сейчас же окисляется без выделения серы.

После незначительного нагревания раствор переводят малым количеством воды во взвешенный фарфоровый тигель, выпаривают на водяной бане, осторожно удаляют серную кислоту на голом огне (лучше всего на башне Финкенера). Осадок сильно прокаливают и взвешивают в виде Sb_2O_4; содержание Sb равно 78,98%.

Прокаливание пятиокиси сурьмы производят в открытом тигле. Тигель вставляют в кружок, вырезанный из асбеста, во избежание восстановления сурьмы от газового пламени до летучей трехокисной сурьмы. Температура при прокаливании не должна быть выше 800°.

---

[1] Лучше всего употреблять химически чистое железо, но в отсутствии последнего употребляют стальную стружку или проволоку, свободную от меди.

[2] Виннокаменная кислота необходима для переведения всей массы сурьмы и раствор.

При высшей же температуре сурьма переходит из четырехокисной в трехокисную с выделением кислорода.

Так как четырехокись сурьмы гигроскопична, ее взвешивают в закрытом тигле. Если количество сернистой сурьмы велико, то главную массу переводят во взвешенный объемистый фарфоровый тигель, выпаривают почти досуха, покрывают тигель часовым стеклом с отверстием в середине, наливают на стекло дымящей азотной кислоты (уд. вес 1,52) и окисляют таким образом при низкой температуре сернистую сурьму. По окончании бурной реакции прибавляют еще азотной кислоты до полного окисления серы, ставят тигель на водяную баню, медленно нагревают до кипения и немного упаривают жидкость. Часть, остающуюся на фильтре, обрабатывают, как указано выше, сернистым аммонием, переводят также содержимое чашки в тигель, выпаривают на водяной бане, нагревают на башне Финкенера до удаления серной кислоты, прокаливают и взвешивают.

К фильтрату, содержащему все олово, прибавляют аммиак до слабо кислой реакции (нейтрализуют неполностью), разбавляют водой и пропускают сероводород до насыщения; при этом олово выпадает в виде сернистого олова. Оставляют стоять стакан с осадком в течение 12 час. до исчезновения запаха сероводорода, так как сернистое олово частично растворимо в сероводородной воде.

После этого фильтруют, промывают кипяченой холодной водой, в которой растворен 1 *г* сернокислого аммония (последний прибавляется для того, чтобы осадок не проходил через фильтр; кроме того, фильтр должен быть хорошо промыт соляной кислотой, чтобы при дальнейшем прокаливании олово не улетучивалось в виде хлористого олова).

После просушки главную массу осадка снимают с фильтра, озоляют фильтр в фарфоровом тигле, смачивают осторожно несколькими каплями азотной кислоты, выпаривают и переносят в тигель всю главную массу осадка. После этого тигель с осадком нагревают сначала медленно при закрытой крышке, а потом в открытом тигле до исчезновения запаха сернистой кислоты и, наконец, прокаливают.

По охлаждении прибавляют маленький кристаллик углекислого аммония[1], затем накрывают крышкой, и снова прокаливают, вначале медленно, а в конце сильно, с доступом воздуха, до постоянного веса. По охлаждении в эксикаторе осадок взвешивают в виде двуокиси олова. При пересчете на олово умножают на фактор 0,7881.

Определение закиси железа в присутствии окиси

Принцип. В одной пробе руды определяют общее количество железа, а в другой — только закисное железо, растворяя руду без доступа воздуха и оттитровывая закись железа. Окисное железо определяют по разности.

---

[1] При прокаливании сернистого олова могут образоваться сульфаты, которые не разлагаются одним прокаливанием, при прибавлении же углекислого аммония образуется легко улетучивающийся сернокислый аммоний.

Производство определения. В колбу вместимостью 150—200 *см*³ навешивают 1 *г* руды, прибавляют немного двууглекислого натрия (выделяющаяся из соды углекислота вытесняет воздух из колбы и предупреждает окисление железа) и 30 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19); быстро закрывают колбу пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, дважды согнутая под прямым углом. Свободный конец трубки опускают почти до дна стакана с раствором двууглекислого натрия. Колбу нагревают на слабом огне, не доводя жидкость до кипения, пока вся руда не разложится. После этого раствор охлаждают. Раствор двууглекислого натрия при этом втягивается в колбу, отчего выделяется углекислота, которая вытесняет раствор обратно в стакан. Это продолжается до тех пор, пока давление в обоих сосудах не уравновесится. Таким образом раствор охлаждается без доступа воздуха. После охлаждения раствор переводят в большую фарфоровую чашку, промывают колбу несколько раз холодной водой, прибавляют 60 *см*³

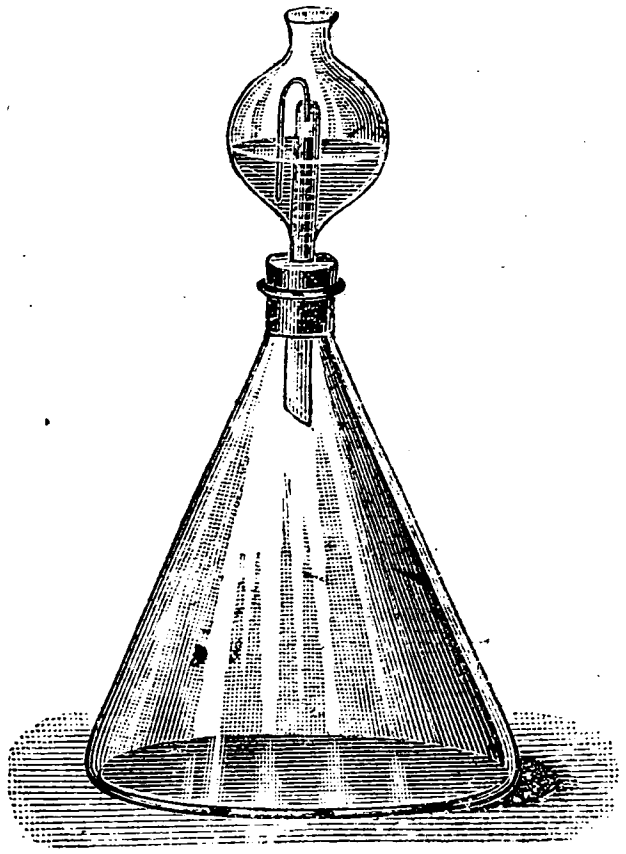

Рис. 12. Прибор для растворения без доступа воздуха.

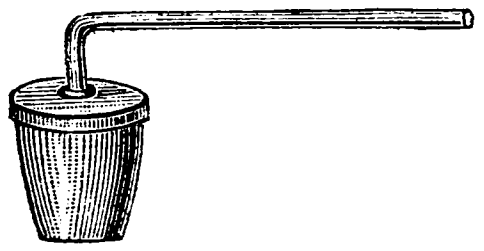

Рис. 12-а. Тигель Розе.

раствора сернокислого марганца (стр. 261), разбавляют холодной водой до 1 *л* и титруют марганцевокислым калием до розового окрашивания. Израсходованное количество куб. сантиметров перманганата умножают на титр по железу и получают содержание железа, а умножая количество последнего на 1,2865, получают содержание FeO. Вторую навеску в 1 *г* растворяют в соляной кислоте и определяют общее количество железа (стр. 16).

Для растворения навески без доступа воздуха можно пользоваться колбой с надставкой Контат-Гекеля (Contat-Goekel), в которую налит раствор двууглекислого натрия (рис. 12).

Руды, плохо растворимые в соляной кислоте, растворяют в серной кислоте (1:1) и титруют хамелеоном без прибавления сернокислого марганца.

Цинк

Принцип. Из сернокислого раствора руды выделяют сероводородом все металлы, выпадающие в кислом растворе, а из фильтрата выделяют цинк сероводородом в виде сульфида из слабо сернокислого

раствора. Цинк взвешивают в виде сульфида или определяют в виде окиси.

Производство определения. 5—10 *г* хорошо измельченной руды растворяют в 50—70 *см*³ царской водки в фарфоровой чашке и нагревают до полного разложения руды; прибавляют затем 15—30 *см*³ серной кислоты (1 : 1), нагревают сначала на водяной бане до прекращения выделения паров кислоты и, наконец, на башне Финкенера до выделения паров серной кислоты. После охлаждения к остатку прибавляют 75—100 *см*³ воды (стр. 11), переводят раствор в стакан и, не отфильтровывая осадка, пропускают сероводород до насыщения. Осадок, состоящий из сульфидов мышьяка, свинца, меди, сурьмы и олова, фильтруют и промывают сероводородной водой, слабо подкисленной серной кислотой. Из фильтрата удаляют сероводород кипячением, по охлаждении в раствор бросают полоску контуровой бумаги (лакмусовая бумага применена в данном случае быть не может, так как нейтральными растворами сернокислого цинка она окрашивается в красный цвет) и осторожно нейтрализуют разбавленным аммиаком до тех пор, пока бумага не окрасится в слабофиолетовый цвет (если при этом раствор разогревается его охлаждают холодной водой). После этого прибавляют к раствору 1 *см*³ нормального раствора серной кислоты, разбавляют водой до 400 *см*³ (100 *см*³ раствора не должны содержать более 0,1 *г* цинка) и пропускают в течение 1—1½ часа сероводород [1].

Раствор с осадком оставляют стоять 12 час. и после фильтруют через плотный фильтр. Осадок промывают сероводородной водой, к которой прибавлено немного сернокислого аммония [2].

Так как сернистый цинк легко проходит через фильтр, то сначала пропускают жидкость через фильтр, не переводя на фильтр осадок, а затем под воронку ставят другой стакан. Появляющаяся через некоторое время муть образуется от серы, которая выпадает от действия воздуха на сероводород. Фильтр сушат, озоляют во взвешенном тигле Розе при низкой температуре, по охлаждении прибавляют такое же количество серы (сера не должна при сжигании оставлять осадка); накрывают тигель крышкой, медленно пропускают через фарфоровую трубку водород до удаления из тигля воздуха (10 мин.) и медленно нагревают до красного каления, пока не сгорит вся сера (над крышкой не должно быть заметно синего пламени и не должен чувствоваться запах SO_2). Затем пламя уменьшают, наконец, гасят и охлаждают тигель в струе водорода. После того как пламя погашено, на один момент закрывают ток водорода, чтобы потушить пламя вну-

---

[1] Если осаждение цинка начинается только через 15 мин. и позже, это значит, что раствор содержит много свободной кислоты, и тогда сернистый цинк прочно садится на стенки стакана в виде радужной пленки, которая трудно снимается.

[2] 5 *г* сернокислого аммония растворяют в 330 *см*³ воды. Сернокислый цинк, осажденный из кислого раствора, легче фильтруется и промывается, чем осажденный из щелочного раствора, так как в первом случае труднее образует коллоидальные растворы. Сернокислый раствор предпочтительнее перед солянокислым, так как остающиеся в осадке сернистого цинка незначительное количество хлористого аммония способствует образованию $ZnCl_2$, который улетучивается при прокаливании в струе водорода.

три тигля. Осадок взвешивают в виде сернистого цинка, который содержит 67,09% Zn.

Небольшие количества сернистого цинка нагреванием при возможно низкой температуре можно перевести в ZnO с содержанием 80,34% Zn.

Выделению сернистого цинка из слабого сернокислого раствора присутствие железа, марганца, никеля и кобальта не мешает, так как эти металлы не выпадают в виде сульфидов вместе с сернокислым цинком.

Угольная кислота

Принцип. Содержащаяся в руде угольная кислота освобождается обработкой руды кислотами и определяется или по уменьшению в весе руды, или по привесу калиаппарата, которым углекислота предварительно улавливается.

Производство определения. В большинстве случаев бывает достаточно определить углекислоту аппаратом Фрезениуса; количество ее при этом вычисляется по потере в весе руды при обработке серной кислотой.

По Ледебуру определение производят следующим образом. Аппарат состоит из двух маленьких колб *A* и *B* (рис. 13), из которых одна *A* вместимостью приблизительно в 50, другая *B* приблизительно 40 *см*³. Обе колбы снабжены резиновыми пробками с двумя отверстиями и соединены между собою стеклянной трубкой.

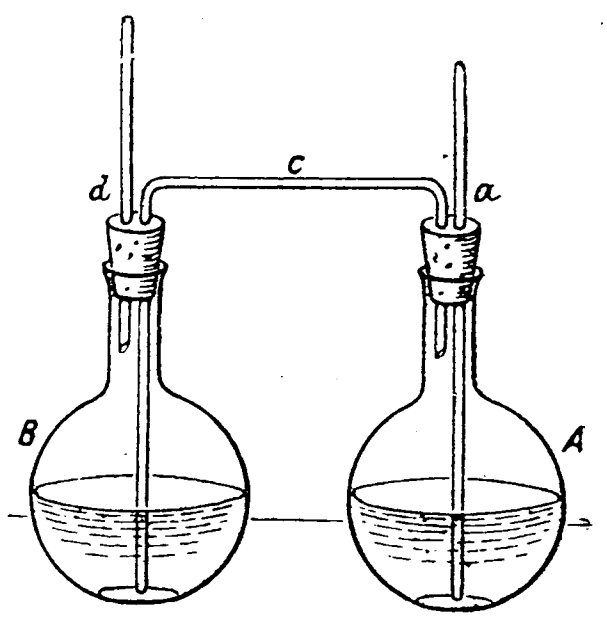

Рис. 13. Аппарат для определения углекислоты.

Кроме того в каждую колбу вставлено еще по одной стеклянной трубке. В колбу *A* насыпают взвешенную руду и наполняют наполовину прокипяченной (свободной от воздуха) дестиллированной водой, колбу же *B* также наполовину наполняют концентрированной серной кислотой (кислоту наливают через воронку, чтобы не намочить горло колбы). Верхний конец стеклянной трубки *a* закрывают маленьким кусочком резиновой трубки, в верхний конец которой вставляют стеклянную короткую палочку. В колбу *A* вносят 1 *г* руды и приблизительно 15 *см*³ прокипяченной воды, колбу же *B* наполняют наполовину концентрированной серной кислотой, закрывают колбы пробками с находящимися на них стеклянными трубками и взвешивают аппарат. Чтобы убедиться в герметичности аппарата, осторожно всасывают через трубку *d* так, чтобы несколько пузырьков воздуха перешли из *A* в *B*.

Если после всасывания в левом колене трубки *C* серная кислота несколько поднимется и остается в таком положении, значит, аппарат не пропускает. Если аппарат в порядке, то через несколько секунд всасывают через трубку *D* сильнее, так, чтобы некоторое количество серной кислоты перелилось в колбу *A*. При этом начинается

разложение руды, и освобождающаяся угольная кислота выделяется через находящуюся в колбе *B* серную кислоту, увлекаемая же ею влага задерживается. Когда выделение угольной кислоты окончилось, в колбу *A* всасывают снова некоторое количество серной кислоты и продолжают так до полного выделения угольной кислоты. Нужно при этом следить, чтобы в колбе *B* оставалось достаточное количество серной кислоты, чтобы увлекаемая угольной кислотой влага задерживалась. После того нагревают колбу *A* на слабом пламени до начала кипения, при этом в большинстве случаев наблюдается выделение угольной кислоты. Кипятят до тех пор, пока прекратится выделение пузырьков газа в колбе *B*.

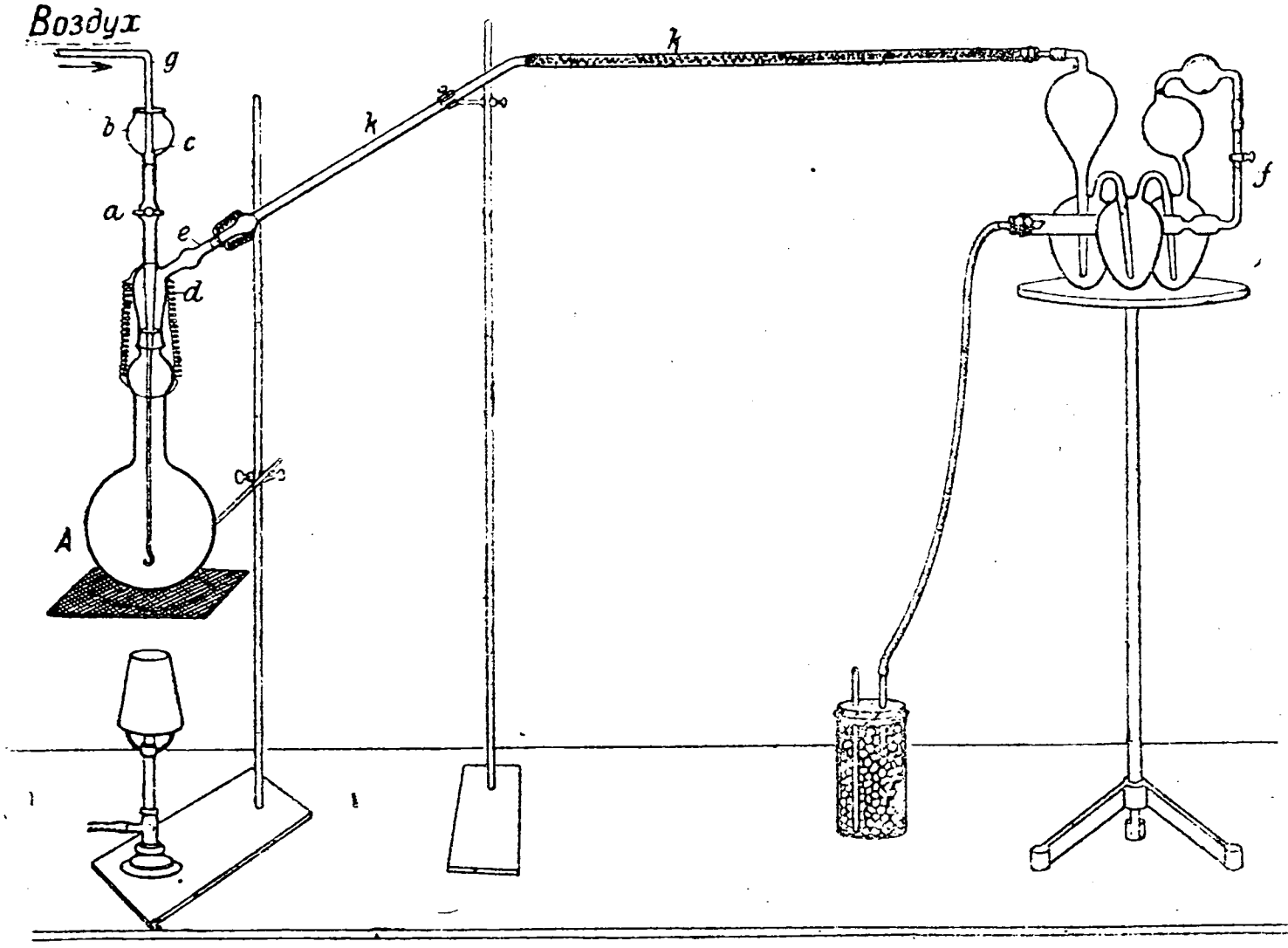

Рис. 14. Аппарат Финкенера для определения угольной кислоты.

После этого удаляют резиновый запор с трубки *A*, соединяют последнюю резиновой трубкой с хлоркальциевой трубкой и прекращают нагревание. Вследствие охлаждения в колбу *A* поступает воздух, просушенный в хлоркальциевой трубке. В то же время трубку *d* запирают резиновой трубкой, в которую вставлена стеклянная палочка. Когда жидкость охладится и в колбе *A* не наблюдается больше выделения пузырьков газа, всасывают непродолжительное время через трубку *d*, чтобы окончательно удалить еще оставшуюся углекислоту, запирают опять трубку *a* и взвешивают аппарат. Потеря в весе соответствует содержанию угольной кислоты.

Для точных определений пользуются аппаратом Финкенера, изображенным на рис. 14. Выделяющуюся углекислоту улавливают калиаппаратом и количество ее определяют по привесу.

В колбу *A* вместимостью 100 *см*^{3} насыпают 1—3 *г* руды и укрепляют посредством пружинного запора на колбе прошлифованную во-

ронку с трубкой для поступления воздуха и с боковым отводом. Трубка для притока воздуха загнута внизу во избежание засорения ее рудой.

Кроме того она снабжена краном *a*, служащим для того, чтобы находящаяся в воронке *b* кислота не поднималась, когда требуется вынуть пришлифованную трубку *c*.

К боковому отводу присоединена пришлифованная трубка *K*, изогнутая вверх на длине приблизительно 30 $см^3$ под углом 135°, а затем идущая на такой же длине горизонтально. К ней присоединен резиновой трубкой калиаппарат. В горизонтальной своей части трубка *K* наполнена зерненым нейтральным, свободным от воды, хлористым кальцием. Вверху изогнутой части трубки кладут свернутый кусок пропускной бумаги длиной около 15 *см*, чтобы предохранить хлористый кальций от сильного смачивания. После того как аппарат установлен, открывают кран *a* и наливают через воронку в колбу *A* воды столько, чтобы нижнее отверстие трубки воронки покрылось водой, вставляют в воронку пришлифованную трубку *D* и пропускают через аппарат из газометра воздух, свободный от углекислоты (воздух очищают от углекислоты, пропуская его через едкий кали), с такой скоростью, чтобы можно было спокойно считать проходящие через воду пузырьки.

После 20—25 мин., когда весь содержащий углекислоту воздух вышел из аппарата, пробуют герметичность аппарата, запирая свободный конец горизонтальной трубки. Когда в этом убедятся, присоединяют калиаппарат, не прекращая тока воздуха. Закрывают кран *a*, вынимают трубку *D*, наливают в воронку нужное количество кислоты, закрывают опять трубку и открывают кран *a* настолько, чтобы кислота перетекала медленно в колбу и чтобы через калиаппарат через секунду проходил один пузырек газа. Если кислоты в воронке недостаточно, то закрывают опять кран *a* и поступают, как указано выше, до тех пор, пока колба не наполнится кислотой до половины.

Если выделение углекислоты идет слишком сильно, то прибавление кислоты в колбу приостанавливают, пока не приостановится бурное выделение газа. О ходе реакции можно судить по быстроте выделения пузырьков газа в калиаппарате. Во все время операции через аппарат пропускают ток воздуха. Если при обыкновенной температуре выделение пузырьков прекращается, то нагревают колбу на малом огне, не доводя, однако, жидкость до кипения. И только когда в первом сосуде калиаппарата незаметно больше поглощения углекислоты, жидкость нагревают до кипения, чтобы удалить остатки угольной кислоты. Кипение жидкости нужно регулировать, чтобы фильтровальная бумага, находящаяся в пустой части трубки *K*, увлажнялась не больше как наполовину. Наконец нагревание прекращают и пропускают в течение 20 мин. ток воздуха через весь аппарат, чтобы окончательно удалить последние остатки углекислоты. После этого калиаппарат отъединяют, закрывают и после получаса взвешивают. Увеличение в весе соответствует количеству CO_2. Перед взвешиванием на один момент открывают пробку аппарата, чтобы уравновесить давление. Вся операция продолжается 1½—2½ часа. Для растворения в большинстве случаев употребляют разбавленную соляную кислоту уд. вес

1,10, для руд же, содержащих свинец, берут разбавленную азотную уд. вес 1,07 (при такой концентрации кислот газы при нагревании не улетучиваются), так как получающиеся при употреблении соляной кислоты хлориды свинца обволакивают вещество и мешают дальнейшему растворению.

Если же руда содержит сульфиды, то к раствору прибавляют раствора сулемы, чтобы связать сероводород в виде сернистой ртути. Если при растворении руды в соляной кислоте выделяется хлор, то для разложения берут разбавленную серную кислоту.

Если употребляют соляную кислоту, то прибавляют какую-нибудь соль-восстановитель, например хлористое железо или хлористое олово.

Определение воды и органических веществ

Воду и органические вещества обыкновенно определяют вместе. Взвешивают 1 *г* руды в объемистом фарфоровом тигле. Вначале закрытый тигель нагревают медленно, а затем в наклонном положении сильно прокаливают и по охлаждении в эксикаторе взвешивают, закрыв тигель крышкой, и так поступают до постоянного веса. По потере в весе вычисляют количество воды плюс органические вещества. Если же руда содержит угольную кислоту или закисное железо, то этот способ неприменим, так как часть углекислоты удаляется, и закисное железо окисляется.

В этом случае поступают следующим образом. 5 *г* безводной буры сплавляют в закрытом платиновом тигле до прекращения выделения пузырьков воздуха. Тигель охлаждают и взвешивают вместе с крышкой. Тигель опять нагревают до сплавления, закрыв крышкой, чтобы не было потерь от разбрызгивания буры; снимают крышку, всыпают в сплав навеску руды 0,5—1 *г*, опять закрывают и нагревают несколько минут при частом повертывании тигля до прекращения выделения пузырьков. Закрытый тигель охлаждают и взвешивают. Потеря в весе дает количество углекислоты и воды.

Если углекислота была определена, то этим определяется количество воды. Органические вещества в такой руде можно определить сжиганием в струе кислорода, улавливая воду в хлоркальциевой трубке, а углекислоту, образующуюся при сгорании органических веществ, — в калиаппарате. Количество же угольной кислоты, содержащееся в руде, определяется в отдельной навеске и вычитается из общего количества, полученного сжиганием. Гигроскопическую воду определяют высушиванием 2 *г* тонкого порошка руды на часовом стекле в течение 2 час. при 110° до постоянного веса. Взвешивание производят, накрыв часовое стекло другим стеклом после охлаждения в эксикаторе.

Барий и стронций

5 *г* руды растворяют в 60 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) в плоской фарфоровой чашке. После растворения прибавляют 15 $см^3$ серной кислоты (1 : 1), выпаривают вначале на водяной бане, затем на башне Финкенера до удаления паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 75—100 $см^3$ водной сернистой кислоты и, закрыв

чашку, нагревают до удаления сернистой кислоты. После этого прибавляют воды и продолжают нагревать до перехода в раствор растворимых сульфатов. Затем фильтруют и промывают осадок водой, содержащей серную кислоту (1 *см*³ H_2SO_4 в 100 *см*³ воды) до удаления железа. Еще влажный фильтр сжигают в платиновом тигле, удаляют кремневую кислоту выпариванием с плавиковой кислотой (стр. 26) и сплавляют остаток с 5—6-кратным количеством углекислого калия-натрия. Охлажденный сплав переносят в платиновую чашку, обливают приблизительно 100 *см*³ горячей воды и кипятят до полного разложения сплава, затем фильтруют и карбонаты обрабатывают дальше, как указано на стр. 27). Если присутствуют только барий и стронций, то стронций определяют в виде карбоната, фильтрат же, содержащий сернистый барий, нейтрализуют аммиаком, нагревают до 50° и прибавляют нейтрального углекислого аммония. После продолжительного стояния при обыкновенной температуре выпавший углекислый стронций фильтруют, промывают водой, содержащей углекислый аммоний, высушивают осадок, прокаливают при темнокрасном калении и взвешивают в виде $SrCO_3$.

Кальций и магний

Принцип. Раствор после отделения кремневой кислоты нейтрализуют содой, высаживают раствором уксуснокислого натрия и кипятят. Выпадают железо, алюминий и титановая кислота в виде основных уксуснокислых солей. Кроме того осадок содержит всю фосфорную кислоту.

В фильтрате осаждают марганец бромом, а в фильтрате после отделения марганца определяют кальций и магний.

Производство определения. В плоской фарфоровой чашке растворяют 5 *г* руды в 50—60 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19). После растворения окисляют соли закиси железа прибавлением нескольких капель азотной кислоты, выпаривают досуха, отделяют кремневую кислоту, фильтруют и промывают (стр. 25). Фильтрат переносят в измерительную колбу емкостью на 500 *см*³ и разбавляют водой до метки. Для определения сульфатов берут 100 *см*³ раствора (стр. 24), для определения фосфора 100 *см*³ (стр. 29) и для определения кальция и магния берут 300 *см*³. К раствору прибавляют раствор соды [1] до тех пор, пока при продолжительном перемешивании не будет оставаться достаточный осадок. Тогда прибавляют по каплям при частом помешивании соляной кислоты (уд. вес 1,124), разбавленной одинаковым объемом воды, до растворения осадка; раствор при этом должен стать прозрачным. Разбавляют так, чтобы в 500 *см*³ содержалось приблизительно 1 *г* железа (предварительно определяют содержание железа титрованием). К коричнево-красной жидкости прибавляют раствора уксуснокислого натрия, быстро нагревают до кипения, дают раствору покипеть 1 мин. [2].

---

[1] 10 *г* кристаллической соды растворяют в 100 *см*³ воды. Лучше всего всегда употреблять свежеприготовленный раствор, так как раствор соды при долгом стоянии растворяет из стекла незначительные количества кремневой кислоты.

[2] При долгом кипячении осадок становится слизистым и плохо фильтруется; при этом образуются основные уксуснокислые соли железа и свободная уксусная кислота.

Затем нагревание прекращают, дают осадку осесть [1] и фильтруют, сливая жидкость через быстро фильтрующий фильтр; осадок же промывают сначала в стакане декантацией горячей водой, к которой прибавляют немного уксуснокислого натрия, а затем на фильтре, пока промывные воды не показывают больше реакции на соляную кислоту. Промывание осадка можно ускорить, если промывать струей воды из промывалки, наблюдая при этом, чтобы осадок все время был покрыт водой. Однако осадок еще нельзя прокаливать и взвешивать, так как он содержит соли натрия. Поэтому его снимают возможно тщательнее с фильтра шпателем и переводят в стакан. Воронку с фильтром ставят над стаканом, растворяют оставшуюся на фильтре часть осадка горячей соляной кислотой, промывают фильтр водой, а затем прибавляют в стакан столько соляной кислоты, чтобы весь осадок растворился. Полученный раствор фильтруют через маленький фильтр, чтобы удалить остатки фильтровальной бумаги и незначительное количество выпавшей кремневой кислоты. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке до тех пор, пока не образуется корка хлорного железа, которую затем растворяют несколькими каплями соляной кислоты. Из полученного раствора железо отделяют в аппарате Роте (стр. 39).

После отделения железа раствор, который может содержать титановую кислоту и окись алюминия (титановая кислота частично выпадает в виде хлопьев), переводят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха, растворяют сухой остаток приблизительно в 5 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,124) и разбавляют немного водой. После этого растворяют в фарфоровой, а еще лучше в платиновой чашке 5—6 *г* чистого едкого натра в 15—20 *см*^{3} воды, нагревают жидкость до кипения и вливают в нее по каплям раствор, содержащий титановую кислоту и окись алюминия.

Титановая кислота выпадает в осадок, алюминий же остается в растворе. После этого разбавляют приблизительно 100 *см*^{3} воды, охлаждают, фильтруют и осадок, содержащий титановую кислоту, загрязненную железом, промывают горячей водой, к которой прибавляют немного азотнокислого аммония. Просушенный осадок сжигают, сплавляют с кислым сернокислым калием и определяют в сернокислом растворе титановую кислоту колориметрически, как указано выше.

Щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой, доводят до кипения и, прекратив нагревание, дают по каплям аммиака до появления запаха [2]. Затем жидкость опять доводят до кипения и прибавляют по каплям разбавленную уксусную кислоту, пока раствор не станет нейтральным [3]. После того как осадок осядет, его отфильтровывают, промывают кипящей водой; высушив осадок, его сжигают и взвешивают в виде Al_2O_3. Если количество гидроокиси алюминия весьма мало, то перед прибавлением аммиака в раствор дают не-

[1] При правильной работе жидкость над осадком прозрачна и бесцветна. Если же заметна желтоватая окраска, то нейтрализация была неполной или было дано много уксусной кислоты.

[2] При этом может случиться ,что находящийся над жидкостью воздух пахнет аммиаком, в то время как жидкость еще не аммиачная. Поэтому необходимо тщательно перемешивать жидкость при прибавлении аммиака.

[3] Так как гидроокись алюминия отчасти растворима в аммиаке.

сколько куб. сантиметров раствора хлорного железа с определенным содержанием железа, а затем уже высаживают аммиаком, как описано, растворяют 71,40 *г* чистой Fe_2O_3 в соляной кислоте и разбавляют до 1 *л*; железо определяют титрованием).

Из веса прокаленного осадка $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ вычитают количество железа. При таком способе алюминий выпадает полностью.

Если руда не содержит титановой кислоты и содержит только немного фосфорной кислоты (самое большое 0,1%), то алюминий можно определить с достаточной точностью следующим образом. Раствор после отделения железа в аппарате Роте выпаривают досуха, растворяют сухой остаток несколькими каплями соляной кислоты (уд. вес 1,19), разбавляют водой и высаживают алюминий аммиаком, как описано выше. Осадок вместе с гидроокисью алюминия содержит также и гидроокись железа. После прокаливания и взвешивания осадка определяют железо (стр. 16) и вычитают из общего веса.

Если руда содержит много фосфорной кислоты, то остаток после выпаривания эфира растворяют в соляной кислоте и поступают дальше, как при анализе руд, содержащих титан. Щелочный раствор подкисляют соляной кислотой, дают к кипящему раствору 2 $см^3$ насыщенного раствора фосфорнокислого натрия и после прибавления аммиака высаживают алюминий в виде фосфата. Фильтрат после отделения алюминия выпаривают приблизительно до 200 $см^3$ [1].

Прозрачный раствор нагревают почти до кипения и прибавляют бромной воды до тех пор, пока жидкость над выпавшим коричнево-черным осадком больше не мутится от дальнейшего прибавления бромной воды.

Если жидкость окрасится в красный цвет вследствие образования солей марганцевой кислоты, что указывает на полноту окисления, то прибавляют к раствору несколько капель алкоголя, чтобы раскислить марганцевую кислоту до перекиси марганца.

Как только осадок отсядет, его отфильтровывают и промывают горячей водой. Осадок не представляет чистого манганита, но загрязнен кальцием и магнием. Чтобы его очистить, осадок охлаждают на фильтре и промывают холодной разбавленной соляной кислотой [2]. Фильтрат после отделения марганца выпаривают примерно до 100 $см^3$, дают 10 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,121) [3], а затем аммиака до слабо щелочной реакции [4], нагревают до кипения и прибавляют по каплям щавелевокислого аммония, пока еще образуется осадок, наконец, дают небольшой избыток щавелевокислого аммония, кипятят

---

[1] Если фильтрат слишком кислый от избытка уксусной кислоты, то он может содержать часть железа, которое будет выпадать при выпаривании по мере испарения уксусной кислоты. В этом случае фильтрат следует выпарить до малого объема, выпавший осадок отфильтровать и прибавить к главному осадку.

[2] Соли кальция и магния при этом растворяются, марганец же полностью остается на фильтре. Промывные воды часто окрашены от бромидов в желтый цвет; окраска исчезает при выпаривании раствора.

[3] Если раствор не будет содержать хлористого аммония, то вместе с кальцием выпадет также и магний.

[4] Не следует прибавлять вначале щавелевокислый аммоний до прибавления аммиака. Если раствор содержит мало аммонийных солей, то выпадает гидроокись магния. Ошибку можно поправить, растворив осадок в соляной кислоте и прибавив аммиака.

1 мин., дают осадку постоять 4 часа в теплом месте, после чего фильтруют. В указанных условиях кальций выпадает в виде тонкокристаллического осадка щавелевокислого кальция. Осадок промывают горячей водой, высушивают и прокаливают в платиновом тигле, сначала при низкой температуре до озоления фильтра, затем сильно, поставив тигель наклонно (в течение 10 мин.). После охлаждения тигля в эксикаторе (CaO притягивает воду и углекислоту) осадок взвешивают в виде CaO.

Полный анализ хромовой руды

Если требуется определить только хром, то поступают, как указано на стр. 30.

Хромовая руда содержит 30—62% Cr_2O_3; 18—39% FeO до 18% MgO; до 13% Al_2O_3; до 11% SiO_2, кроме того иногда кальций, марганец и никель. Хотя хромовая руда и не силикат, она все-таки в кислотах нерастворима и должна быть разложена сплавлением. Существует много способов анализа; здесь указаны только два способа, которые очень хорошо себя зарекомендовали. Тредвелл предлагает следующий способ. Навеску 0,5 *г* тонко истертого порошка руды сплавляют в открытом платиновом тигле с 4 *г* чистого углекислого натрия в течение 2 час. на сильном огне. По охлаждении сплав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой [1], выпаривают в фарфоровой чашке досуха, подкисляют соляной кислотой, разбавляют водой, отфильтровывают кремневую кислоту, прокаливают и взвешивают (стр. 25). Кремневую кислоту пробуют на чистоту обработкой серной и плавиковой кислотой. Фильтрат от кремневой кислоты насыщают в горячем виде сероводородом и отфильтровывают серу и сернистую платину (которая могла получиться из тигля). Фильтрат переводят в эрленмейеровскую колбу, прибавляют 10 *см*^{3} хлористого аммония, потом аммиака, свободного от углекислоты, до слабо щелочной реакции и, наконец, немного свежеприготовленного бесцветного сернистого аммония.

Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на ночь.

Осадок отфильтровывают, промывают 2 раза водой, к которой прибавлено несколько капель сернистого аммония, растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение сернистым аммонием.

Из фильтрата после выпаривания определяют кальций и магний, как указано на стр. 51. Осадок сульфидов растворяют в разбавленной соляной кислоте, отфильтровывают, нерастворившиеся сернистый никель и кобальт высушивают, прокаливают в тигле Розе при доступе воздуха, затем в струе водорода и взвешивают в виде металлов. Отделения никеля и кобальта друг от друга ввиду их малого количества можно не производить.

Фильтрат от сернистого никеля и кобальта кипятят до удаления сероводорода, окисляют соляной кислотой и бертолетовой солью и отделяют железо, алюминий и хром от марганца углекислым барием.

Для этой цели к слабо кислому раствору прибавляют по каплям

---

[1] Если при обработке соляной кислотой остается темночерный осадок несплавленной руды, то его отфильтровывают и вторично сплавляют с содой.

раствор углекислого натрия до появления неисчезающей мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты. Затем прибавляют взмученного в воде чистого углекислого бария [1] столько, чтобы на дне колбы после взбалтывания оставался небольшой его избыток.

Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять несколько часов, взбалтывая время от времени. Раствор фильтруют, промывают 3—4 раза декантацией холодной водой, наконец, смывают осадок на фильтр и промывают холодной водой.

В осадке находятся железо, алюминий, хром и избыток углекислого бария, а в фильтрате — марганец. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, переводят раствор в эрленмейеровскую колбу, кипятят до полного удаления угольной кислоты, нейтрализуют аммиаком и прибавляют по каплям свежеприготовленного бесцветного сернистого аммония в избытке (до явственного запаха).

Колбу наполняют кипяченой водой, закрывают пробкой и оставляют стоять 12 час.

После этого прозрачную жидкость сливают через плотный фильтр, не взбалтывая осадка; промывают осадок декантацией раствором сернистого аммония (5 *г* уксуснокислого аммония + 2 *см*^{3} сернистого аммония + 100 *см*^{3} воды), переводят осадок на фильтр и промывают водой, содержащей сернистый аммоний. Если осадок проходит через фильтр, то мутный фильтрат перефильтровывают.

Осадок, содержащий железо в виде сульфида, алюминий и хром в виде гидроокиси, сушат и прокаливают при низкой температуре. Окиси сплавляют в платиновом тигле с углекислым натрием и небольшим количеством селитры. Сплав выщелачивают горячей водой, фильтруют и осадок промывают горячей водой. Осадок, содержащий железо, растворяют в соляной кислоте. Раствор насыщают аммиаком, отфильтровывают гидрат окиси железа, промывают, прокаливают и взвешивают в виде Fe_2O_3.

В фильтрате после сплавления хром находится в виде Na_2CrO_4, алюминий — в виде алюмината натрия $Al(ONa)_3$. Фильтрат аккуратно нейтрализуют азотной кислотой, избегая избытка, нагревают до кипения и прибавляют по каплям аммиака, все время перемешивая до отчетливого запаха. Опять нагревают до кипения, прибавляют по каплям разбавленной уксусной кислоты до нейтральной реакции (в избытке же аммиака частично глинозем растворим), остаток отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, прокаливают и взвешивают в виде Al_2O_3. Фильтрат от глинозема упаривают, прибавляют немного соляной кислоты и алкоголя и нагревают; при этом хроматы восстанавливаются. Красный или желтый цвет раствора переходит в зеленый или фиолетовый. Алкоголь удаляют кипячением, осаждают хром аммиаком точно так же, как и Al (стр. 52) [2], промывают гидрат окиси хрома горячей водой, в которую прибавлено немного азотно-кислого аммония, сушат, прокаливают вначале в закрытом платиновом тигле и взвешивают в виде Cr_2O_3. Осадок обыкновенно окрашен в зеленый цвет. В фильтрате после осаждения угле-

[1] Углекислый барий не должен содержать других углекислых щелочей.

[2] Следует к концу кипения прибавить немного сернистого аммония для полного выделения хрома, частично перешедшего в раствор.

кислым барием определяют марганец следующим образом: переводят раствор в эрленмейеровскую колбу емкостью 100 *см*³, прибавляют 2 *г* хлористого аммония и бесцветного сернистого аммония в избытке, добавляют колбу холодной прокипяченной водой почти доверху и оставляют стоять в течение 24 час. или, еще лучше, дольше. В течение этого времени красный осадок (мясного цвета) хорошо оседает. Прозрачную жидкость сливают через плотный фильтр, не взбалтывая осадка, декантируют осадок 3 раза 2% раствором азотнокислого аммония, к которому прибавлено 1 *см*³ сернистого аммония, осадок переводят на фильтр и промывают водой, содержащей сернистый аммоний. Осадок с фильтром сушат, фильтр озоляют отдельно в маленьком фарфоровом тигле, прибавляют по охлаждении главную массу осадка, нагревают сначала слабо, на маленьком огне, пока главная масса серы не сгорит, затем пламя усиливают, сильно прокаливают до постоянного веса и взвешивают в виде Mn_3O_4 [1].

Дюпаре и Лейба предлагают следующий способ анализа хромовой руды. Навеску руды 0,2—0,3 *г* в виде очень тонко истолченного порошка смешивают с 5—6 *г* чистой соды и нагревают в закрытом платиновом тигле в течение 8 час.; к концу при полуоткрытом тигле нагревают сильнее. Когда разложение закончилось, тигель помещают в фарфоровую чашку с водой и оставляют стоять в течение нескольких часов. После выщелачивания сплава тигель вынимают, раствор подкисляют соляной кислотой, нагревают на водяной бане для растворения окиси железа, выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой, вторично выпаривают и повторяют выпаривание 3 раза, чтобы полностью выделить кремневую кислоту. Осадок растворяют в соляной кислоте, разбавляют водой, фильтруют, прокаливают и взвешивают кремневую кислоту, как указано на стр. 25. К фильтрату прибавляют небольшой избыток аммиака и нагревают на водяной бане до удаления запаха аммиака. Осадок, содержащий гидроокиси хрома, железа и алюминия, фильтруют, промывают горячей водой, сушат, прокаливают в платиновом тигле и взвешивают. В фильтрате после гидрата окисей определяют кальций и магний по стр. 51. Прокаленные окиси растирают в тонкий порошок и определенную часть осадка сплавляют с содой.

Сплав обрабатывают водой. При этом железо остается в виде нерастворенной окиси, в то время как хром и алюминий — в виде Na_2CrO_4 и $Al(ONa)_3$ переходят в раствор; осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в соляной кислоте и осаждают железо аммиаком. Фильтрат, содержащий хром и алюминий, аккуратно нейтрализуют азотной кислотой, добавляют малый избыток аммиака, удаляют избыток кипячением, фильтруют, растворяют осадок в соляной кислоте и повторяют осаждение, как указано выше. Осадок промывают водой, содержащей углекислый натрий, в конце чистой водой, сушат, прокаливают и взвешивают; при этом глинозем получается совершенно белый. Фильтрат после отделения глинозема соединяют, упаривают и осаждают хром, как указано выше на стр. 55).

---

[1] Малое количество (до 0,2 *г*) очень легко переводится таким образом в Mn_3O_4. При большом же количестве Mn_3O_4 содержит еще неразложившийся сернокислый марганец. В этом случае осадок прокаливают с добавлением серы в тигле Розе в струе водорода.

АНАЛИЗ ШЛАКА

Растворение

В зависимости от того, растворяются ли шлаки в соляной кислоте полностью или частично, имеется два способа разложения шлака. Сильно основные шлаки обрабатываются соляной кислотой (уд. вес 1,19) в фарфоровой чашке, затем отделяют кремнекислоту, как указано при определении в рудах. Из фильтрата от кремнекислоты определяют отдельные элементы из отдельной пробы. Шлаки, которые частично растворяются в соляной кислоте, сплавляют с углекислым калием-натрием и после охлаждения сплав выщелачивают соляной кислотой.

Никогда не следует сразу прибавлять соляной кислоты, потому что соляная кислота разрушает верхний слой сплава и выделившаяся при этом кремневая кислота образует пленку, которая мешает дальнейшему выщелачиванию. Поэтому вначале обливают сплав водой, а затем уже добавляют в избытке соляной кислоты и отделяют кремнекислоту выпариванием. В некоторых случаях шлак вначале обрабатывают соляной кислотой, фильтруют, а остаток сплавляют углекислым калием-натрием. Если определение кремнекислоты не требуется, то обрабатывают шлаки серной кислотой и фтористоводородной, удаляют таким образом кремнекислоту выпариванием и определяют отдельные элементы по известным методам.

Качественное исследование

Качественное исследование шлака производится, как описано при испытании руд, но значительно проще, так как руды содержат мышьяк, олово и другие элементы, эти же элементы совершенно отсутствуют в шлаках или же находятся в таких минимальных количествах, что их определять не приходится.

Главную составную часть шлака составляет кремнекислота, закись и окись железа, содержащиеся в большем или меньшем количестве, а также окись алюминия, закись марганца, окись кальция и магния и щелочи. Сера находится в виде сульфида, основные же шлаки, которые долгое время находились на воздухе, содержат серу в виде сульфата. Доменные шлаки редко содержат много фосфора, основные же мартеновские шлаки, а также сварочные могут содержать значительное количество фосфора. В больших количествах фосфор содержится в томасовских шлаках.

В некоторых случаях шлаки содержат хром, ванадий, титан и другие элементы.

Определение железа

Определение одного железа без определения других элементов производится лишь в шлаках, богатых железом.

0,5 *г* шлака растворяют в 10—15 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) в эрленмейеровской колбе до тех пор, пока остаток не станет бесцветным, а затем определяют железо объемным путем титрованием марганцевокислым калием по способу Рейнгардта (стр. 16).

Если же после обработки соляной кислотой все же остается окрашенный остаток, то прибавляют фтористоводородную кислоту и кипятят некоторое время. Если же и это не приводит к нужным результатам, то остаток отфильтровывают, промывают его до удаления соляной кислоты, озоляют фильтр и сплавляют с 5—6-кратным количеством калия-натрия. Охлажденную сплавленную массу помещают в фарфоровую чашку, прибавляют горячей воды, а затем соляной кислоты до сильно кислой реакции, соединяют оба раствора вместе (сплав легко вынимается из тигля при выдавливании, но тигель нужно предварительно охладить в холодной воде) и определяют железо.

Определение марганца

В некоторых шлаках, как, например, в доменных, после выплавки зеркального чугуна и ферромарганца требуется определить только один марганец. Эти шлаки могут содержать до 30% марганца.

Производство определения. Навеску 1—2 *г* шлака растворяют в 15—25 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) в эрленмейеровской колбе, окисляют железо некоторым количеством бертолетовой соли (0,1) или азотной кислотой, кипятят раствор до удаления хлора. После окисления железа переводят весь раствор в измерительную колбу на 500 *см*³ и берут определенную часть для определения марганца по способу Фольгарда-Вольфа (стр. 17).

Определение серы

Во всех только что полученных шлаках сера содержится в виде сульфидов, при растворении которых в соляной кислоте выделяется сероводород. В таких случаях шлаки полностью разлагаются соляной кислотой, выделившийся при этом сероводород поглощают уксуснокислым кадмием или уксуснокислым цинком и определяют серу по способу Шульте (стр. 96). Если же шлаки долгое время находились на воздухе, то часть сульфидов переходит в сульфаты, и при определении серы вышеуказанным способом получаются пониженные результаты. В таких случаях пробу необходимо сплавить и из раствора высадить серную кислоту хлористым барием.

Осаждение серы в виде сернистого кадмия

Для определения серы этим методом употребляется прибор, указанный на стр. 96. Приемником служит колба на 150—200 *см*³, наполненная 50 *см*³ уксуснокислого кадмия. Навеску же для шлаков до-

менных печей берут от 1 до 2 *г*, для других же шлаков — от 3 до 5 *г*.

Производство определения. Тонко растертый порошок шлака помещают в колбу, обливают 30—40 *см*³ воды, пропускают через весь аппарат в течение 5 мин. углекислый газ и нагревают до кипения. Этой операцией достигают того, что шлак находится в жидкости во взвешенном состоянии и не оседает на дно. После этого прибавляют от 25 до 100 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и определяют серу, как в железе.

Осаждение серы в виде сернокислого бария

Навеску 2—3 *г* тонко растертого шлака смешивают в платиновом тигле с двойным количеством свободного от сульфата углекислого калия-натрия и 1½ *г* селитры, нагревают в течение 25 мин. медленно, а затем до красного каления.

Охлажденную сплавленную массу переводят в плоскую фарфоровую чашку, обливают горячей водой, медленно нагревают чашку, закрытую часовым стеклом, до разложения всей массы. Если жидкость окрашена в зеленый цвет от присутствия марганца, то для восстановления последнего прибавляют несколько капель спирта, фильтруют и промывают осадок горячей водой. Фильтрат выпаривают досуха для отделения кремнекислоты (стр. 25). Осадок смачивают 5 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и 50 *см*³ воды, нагревают короткое время на водяной бане и отфильтровывают кремнекислоту. Фильтрат разбавляют до 150—200 *см*³ и осаждают серную кислоту хлористым барием (стр. 24).

Определение фосфора в шлаках

Навеску от 2 до 5 *г* шлака обливают в фарфоровой чашке 30—75 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), после полного растворения выпаривают до суха и отделяют кремнекислоту (стр. 25). Для этого осадок смачивают 5 *см*³ соляной кислоты, окисляют железо азотной кислотой; вторично выпаривают с 25 *см*³ азотной кислоты, отфильтровывают кремнекислоту. Осадок промывают водой и осаждают в фильтрате фосфорную кислоту молибденовокислым аммонием (стр. 19). При шлаках, богатых фосфорной кислотой берут часть фильтрата.

Определение общего содержания фосфорной кислоты в томасовских шлаках (метод Вагнера)

Навеску шлака 5 *г* всыпают в совершенно сухую эрленмейеровскую колбу (для того, чтобы шлак не прилипал к стенкам сосуда), емкостью 200 *см*³, обливают небольшим количеством воды, а затем прибавляют 25 *см*³ концентрированной серной кислоты. Колбу сильно взбалтывают для того, чтобы предохранить от прилипания частиц шлака ко дну сосуда, и медленно нагревают при частом перемешивании на асбестовой сетке. Нагревание заканчивают по появлении белых паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, осторожно прибавляют 20—30 *см*³ холодной воды при постоянном перемешивании. При этом жидкость сильно разогревается. Раствор охлаждают, переводят в измерительную колбу

на 250 *см*³. Колбу наполняют водой на ¾ объема и хорошо перемешивают. Раствор в колбе охлаждают под краном до нормальной температуры, прибавляют воды до метки и хорошо взбалтывают отфильтровывают в сухой стакан. Отбирают пипеткой 50 *см*³ совершенно прозрачного фильтрата в стакан на 250 *см*³ и прибавляют точно 100 *см*³ лимоннoаммониевой соли [1]. Хорошо перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, прибавляют 35 *см*³ магнезиальной смеси и оставляют стоять в течение 45 мин. После этого осадок отфильтровывают и промывают по меньше мере раз 12 водой с аммиаком, в конце 2 раза спиртом. Фильтр с осадком озоляют в фарфоровом тигле и взвешивают осадок в виде пирофосфорнокислого магния.

Если осадок не совсем белый, то после охлаждения смачивают остаток несколькими каплями 10% азотнокислого аммония, сушат на водяной бане и прокаливают.

Определение фосфорной кислоты магнезиальной смесью

50 *см*³ фильтрата от кремнекислоты переводят в стакан и прибавляют 80—100 *см*³ молибденового раствора и нагревают на водяной бане, нагретой до 65°. Через 10 мин. стакан снимают и охлаждают. После этого фильтруют и хорошо промывают осадок 1% раствором азотной кислоты до тех пор, пока не будет отмыт молибден (проба раствором танина 1 ч. танина и 300 *см*³ воды). Осадок растворяют в 100 *см*³ и 2% раствором аммиака. К аммиачному раствору при частом перемешивании по каплям прибавляют 15 *см*³ раствора магнезиальной смеси, стакан покрывают часовым стеклом и оставляют стоять на 2 часа. Фосфорномагнезиально-аммониевую соль отфильтровывают через бензольный фильтр, промывают 2% раствором аммиака. сжигают на слабом огне до озоления фильтра 30—40 мин. и наконец, при высокой температуре.

Осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Необходимо, чтобы желтый осадок при растворении 2% раствором аммиака быстро растворялся и жидкость была совершенно прозрачной. В случае же если раствор становится прозрачным не сразу, что указывает на присутствие в осадке кремневой кислоты, то поступают следующим образом. Осаждают аммиачный раствор магнезиальной смесью, как указано выше, собирают осадок на фильтре, ставят тот же стакан, где производилось осаждение, под воронку и промывают фильтр 100 *см*³ 0,5% раствором соляной кислоты. К фильтрату по каплям при постоянном перемешивании прибавляют 20 *см*³ смеси из 1 ч. магнезиального раствора и 2 ч. 25% раствора аммиака и далее поступают, как указано выше.

Определение закиси железа

В основных шлаках, растворимых в кислоте, закись железа определяют, как в руде (стр. 16). Кислые же шлаки, которые растворяются в кислоте полностью, должны быть разложены другим способом. Плавиковой кислотой разлагать нельзя, так как последняя

[1] 500 *г* лимонной кислоты, 2,8 *г* воды и 2,2 *л* аммиака (уд. вес 0,91). Лимонная кислота препятствует выпадению гидроокиси железа и алюминия.

всегда содержит органические вещества, которые восстанавливают марганцевокислый калий. Поэтому, по Финкенеру, для этой цели употребляют фтористый аммоний или фтористый калий, которые легко могут быть получены в чистом виде. Навеску 0,5 *г* тонко растертого шлака обливают в платиновой чашке водой и прибавляют 3—4 *г* фтористого аммония или калия.

Для более быстрого растворения фтористого аммония раствор слегка нагревают, прибавляют 25—30 $см^3$ серной кислоты (1 : 1) и нагревают чашку при постоянном перемешивании платиновым шпателем до разложения навески. Эту операцию необходимо производить под тягой. Раствор охлаждают, разбавляют водой и титруют сернокислую закись железа марганцевокислым калием (стр. 16). Смеси Рейнгардта прибавлять не следует. Фосфорная кислота излишня, так как фтористое железо само бесцветно, марганец же в присутствии фтористоводородной кислоты мешает титрованию железа. Этого вредного действия солей марганца можно избежать прибавлением 1—2 *г* сернокислого калия.

Определение металлического железа в присутствии окиси и закиси железа

В шлаках немагнитных, как, например, томасовских, бессемеровских и доменных, железо можно отделить магнитом, но при магнитных шлаках, где этого сделать нельзя, как, например, сварочных, поступают следующим образом. Хорошо растертый порошок шлака нагревают с определенным количеством раствора сернокислой меди, содержание меди в котором известно. Металлическое железо выделяет эквивалентное количество меди, которую определяют или непосредственным взвешиванием, или из разности по количеству оставшейся меди в фильтрате. Таким образом определяется содержание металлического железа.

Вторую пробу шлака нагревают с разбавленной серной кислотой, выделившийся водород улавливают и определяют. При этом выделяется только часть водорода, вторая же часть восстанавливает находящееся окисное железо в закись.

Посредством титрования перманганатом определяют общее количество закисного железа, образовавшегося из металлического железа, закиси железа, находящейся ранее в шлаках и восстановленной окиси.

Количество металлического железа перечисляют на закись железа и отсчитывают, сколько водорода должно выделить металлическое железо; вычитают количество водорода, которое получили в начале опыта, и из разности вычисляют, сколько закиси получилось от восстановленной окиси. Это количество закиси вычитают из суммарного количества закиси и находят содержание закиси, находившейся ранее в шлаке. Если в третьей пробе определить общее количество железа, то легко определить содержание закиси в шлаке, вычитая металлическое железо и окись.

Определение окиси алюминия

К фильтрату от кремнекислоты прибавляют аммиака: эту операцию необходимо производить тщательно, избегая избытка аммиака.

Вначале аммиак прибавляют до тех пор, пока осадок начнет исчезать медленно, затем аммиачный раствор нагревают до кипения и прибавляют аммиак по каплям до появления мути (опалесценции), при этом раствор не должен быть щелочным и запах аммиака не должен чувствоваться. К почти нейтральному раствору добавляют 25 *см*³ 25% раствора уксуснокислого аммония. Железо и аммоний образуют средние уксуснокислые соли, растворимые в воде, которые при кипячении с достаточным количеством воды переходят в основные, нерастворимые в воде:

$$AlCl_3 + 3CH_3COONH_4 \leftrightarrows 3NH_4Cl + Al(CH_3COO)_3$$
$$FeCl_3 + 3CH_3COONH_4 \rightleftarrows 3NH_4Cl + Fe(CH_3COO)_3$$

при нагревании:

$$Al(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightleftarrows AlCH_3COO(OH)_2 + 2CH_3COOH$$
$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightleftarrows FeCH_3COO(OH)_2 + 2CH_3COOH$$

или

$$Fe(CH_3COO)_3 + 3H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_3 + 3CH_3COOH$$

Состав получающегося осадка сложный, для железа преимущественно получается гидрат окиси. Раствор нагревают почти до кипения, оставляют стоять, пока осадок не осядет, фильтруют прозрачную жидкость через 11-*см* фильтр, осадок декантацией смывают на фильтр и промывают горячей водой. Промытый осадок растворяют небольшим количеством горячей разбавленной соляной кислоты (1 : 1). Фильтруют в колбу, где производилось осаждение, фильтр промывают горячей водой, разбавляют до 300 *см*³, осторожно нейтрализуют аммиаком, нагревают до кипения, снимают с огня и прибавляют аммиака по каплям до появления мути. Раствор снова нагревают до кипения, прибавляют 25 *см*³ 25% раствора уксуснокислого аммония, нагревают почти до кипения, пока гидроокиси не осядут и жидкость не станет прозрачной. Фильтруют осадок через тот же фильтр, в котором производилось первый раз фильтрование, и фильтрат соединяют с первым. Фильтрат сохраняют для дальнейшего определения марганца, кальция и других элементов. Осадок растворяют в небольшом количестве горячей соляной кислоты (1 : 1) в колбе, где производилось осаждение, промывают фильтр горячей водой, пока не исчезнет окраска железа; раствор разбавляют до 300 *см*³ и прибавляют 15 *см*³ 15% раствора фосфорнонатриевой соли, затем добавляют аммиака до появления опалесценции, прибавляют по каплям соляной кислоты, пока раствор не станет прозрачным, и нагревают до кипения. К кипящему раствору прибавляют 20 *см*³ 25% раствора гипосульфита и 8 *см*³ концентрированной уксусной кислоты и кипятят в течение 25 мин. до отседания осадка $AlPO_4$, при этом происходит следующая реакция:

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

Осадку дают отстояться и затем фильтруют через 11 *см* беззольный фильтр, применяя фильтровальную кашицу; осадок промывают по крайней мере раз пять горячей водой и сжигают в фарфоровом тигле, сначала при низкой температуре до сжигания фильтра и, наконец, при

высокой в течение 30 мин. Тигель с осадком охлаждают и взвешивают в виде $AlPO_4$. Вес осадка, умноженный на 41,84, деленный на навеску, дает процентное содержание окиси алюминия Al_2O_3. Осадок должен быть совершенно белого цвета, темная окраска осадка указывает на присутствие железа. В этом случае осадок растворяют в соляной кислоте и вторично осаждают алюминий в виде фосфорнокислого, как описано выше.

Определение щелочей

Ввиду того что при разложении шлаков, не растворимых в кислотах, кремнекислота всегда содержит некоторое количество щелочи, кремнекислоту удаляют прибавлением плавиковой кислоты. Определение ведется следующим образом. 2—3 *г* тонко растертого шлака смешивают в платиновой чашке с водой до получения тестообразной массы, прибавляют серной кислоты (1 : 1) (на каждый грамм вещества 1 $см^3$ кислоты) и затем прибавляют плавиковой кислоты. Спустя некоторое время после начала реакции, нагревают в платиновой чашке при постоянном перемешивании. Конец реакции узнается по исчезновению характерного треска. Обыкновенно разложение происходит очень быстро, если же разложение не закончится в продолжение четверти часа, то прибавляют еще немного плавиковой кислоты, закрывают чашку картонной крышкой и оставляют стоять на ночь. После этого раствор выпаривают на водяной бане и нагревают на башне Финкенера до выделения густых белых паров серной кислоты. Это необходимо для удаления фтористоводородной кислоты, но полного удаления серной кислоты не рекомендуется, так как очень легко образуются труднорастворимые основные соли. Раствор охлаждают, прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), перемешивают, выпаривают почти досуха и прибавляют через некоторое время 400 $см^3$ воды. Если шлак содержит очень много извести, то воды прибавляют еще в большем количестве, при этом сернокислый барий остается нерастворенным. Раствор переводят в эрленмейеровскую колбу, нейтрализуют аммиаком до слабо щелочной реакции, прибавляют сернистого аммония в избытке и воды и герметически закрывают пробку. После 12-часового стояния осадок, содержащий железо, глинозем, хром, титан и фосфорную кислоту, отфильтровывают, промывают водой, содержащей сернистый аммоний. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, кипятят до удаления сероводорода, делают раствор слабоаммиачным и осаждают в горячем виде кальций щавелевокислым аммонием.

После 6—7-часового стояния раствор фильтруют, промывают осадок щавелевокислого кальция водой, фильтрат упаривают в платиновой чашке досуха, остаток аммонийных солей прокаливают на башне Финкенера, а затем на голом огне. Прокаливание на голом огне следует производить очень аккуратно. После охлаждения остаток смачивают водой, выпаривают до малого объема на водяной бане, охлаждают, прибавляют 20—30 $см^3$ раствора Шафгота (230 *г* углекислого аммония, растворяют в 180 $см^3$ аммиака (уд. вес 0,91) и разбавляют до 1 *л* водой) и перемешивают несколько минут; после 24-часового стояния осадок отфильтровывают. Первый хлопьевидный осадок состоит из углекислого магния, который впоследствии переходит в раствор: оса-

док, выпавший после, состоит из углекислomагниевоаммониевой соли. Осадок должен стоять под стеклянным колоколом. Затем осадок промывают раствором Шафгота до тех пор, пока несколько капель фильтрата не дают больше на платиновой чашке весомого осадка. Если присутствует много щелочи, то некоторое количество ее остается в остатке. В этом случае прибавляют соляную кислоту, выпаривают досуха и повторяют осаждение. Фильтрат нагревают на водяной бане, в закрытой фарфоровой чашке. Так как углекислый аммоний при 60° разлагается, выделяя углекислый газ, то, как только это произошло, снимают горелку с водяной бани и повышают температуру только после удаления углекислого газа. Часовое стекло смывают, выпаривают досуха, до удаления аммониевых солей, остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и малым количеством воды, фильтруют содержимое чашки в платиновый тигель, прибавляют несколько капель серной кислоты (1 : 1), выпаривают раствор на водяной бане, нагревают тигель на башне Финкенера до удаления избытка серной кислоты и прокаливают на полном огне.

Так как сульфаты жадно удерживают серную кислоту, в тигель прибавляют кусочки углекислого аммония и прокаливают до удаления аммонийных солей; эта операция повторяется несколько раз, до получения постоянного веса. Остаток содержит сернокислый калий и сернокислый натрий. Если хотят отделить калий от натрия, то сульфаты растворяют в воде, раствор переводят в фарфоровую чашку, выпаривают до получения на 1 *г* навески 15 *см*³ раствора и прибавляют через каждую минуту 1—1½ *см*³ платинохлористоводородной кислоты в достаточном количестве, а затем прибавляют к этому раствору 20-кратное количество раствора спирта и эфира (2 : 1). Хлористой платины прибавляют столько, чтобы связать не только калий, но и натрий. Так как натрий-сульфат требует платины больше, чем такое же количество калия-сульфата, то раствор хлористой платины дают с расчетом, считая, что в растворе находится один натрий-сульфат, т. е. на 1 *г* сульфата прибавляют 1,6 *г* платины.

Раствор оставляют стоять в течение 12 час. под колоколом, после этого фильтруют осадок, через фильтр, смоченный эфиром и спиртом. Фильтрат должен быть окрашен в желтый цвет. Если раствор бесцветный, то это показывает, что хлористой платины дано недостаточно. Осадок осторожно промывают эфирноспиртовым раствором, не перемешивая осадка, так как мелкие кристаллы легко проходят через фильтр, промывают до тех пор, пока промывные воды не будут бесцветными. Фильтр высушивают на воздухе, оставшийся в чашке осадок удаляют кусочками фильтровальной бумаги и прибавляют к главному осадку. Сухой фильтр переводят в тигель Розе, конусом вверх, и медленно нагревают в закрытом тигле при низкой температуре так, чтобы выделившиеся газы не воспламенялись. Осадок с фильтра не снимают. Во избежание потери через трубку, входящую в тигель Розе, пропускают водород до удаления воздуха, нагревают сначала на маленьком огне, потом сильнее, до тех пор пока дно не накалится до темнокрасного цвета. Нагревают таким образом до полного удаления паров соляной кислоты. После этого обугленный фильтр прокаливают при достаточном доступе воздуха и взвешивают платину. Вес платины, умноженный на 0,4826, дает вес K_2O, количество которой пересчиты-

вают на сернокислый калий; затем из суммы сернокислого калия и сернокислого натрия вычитают количество сернокислого калия и получают количество сернокислого натрия или же Na_2O.

Определение кальция

Фильтрат после отделения полуторных окислов концентрируют в колбе Эрленмейера на 600 *см*³ до 400—450 *см*³ и нейтрализуют аммиаком. Слабо аммиачный раствор нагревают до кипения и осаждают кальций щавелевокислым аммонием; при этом кальций выпадает в осадок в виде щавелевокислого кальция по реакции:

$$CaCl_2 + NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$

Раствор с осадком оставляют стоять в теплом месте до тех пор, пока осадок вполне не осядет. После этого отфильтровывают, промывают сначала горячей водой с небольшим количеством щавелевокислого аммония до полного удаления ионов хлора (проба с $AgNO_3$), затем чистой горячей водой до полного удаления щавелевокислого аммония. Промывные воды пробуют $KMnO_4$. Если осадок промыт хорошо, то несколько капель $N/10$ раствора $KMnO_4$ дадут розовую окраску.

Воронку с промытым осадком переносят на колбу, в которой производилось осаждение, прорывают отверстие на фильтре и осадок смывают горячей водой в колбу, фильтр промывают горячей серной кислотой для растворения приставшего к фильтру осадка, а затем снова промывают фильтр горячей водой, прибавляют в колбу 10 *см*³ серной кислоты (1 : 5) и взбалтывают до тех пор, пока осадок не растворится полностью:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = H_2C_2O_4 \downarrow + CaSO_4$$

Выделившуюся щавелевую кислоту оттитровывают хамелеоном:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 \downarrow + 3H_2SO_4 = KSO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

откуда вычисляют содержание CaO.

Определение магния

Фильтрат от кальция выпаривают до объема 200—250 *см*³. В горячий раствор прибавляют 20 *см*³ 10% раствора фосфорнокислой аммониевонатриевой соли при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. После осаждения в горячий раствор прибавляют $^1/_3$ аммиака по объему. Раствор перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять часа на 3—4. Процесс осаждения выражается реакцией:

$$MgCl_2 + NH_3 + NaNH_4HPO_4 = MgNH_4PO_4 + NaCl + NH_4Cl$$

Прозрачный раствор сливают через фильтр, осадок промывают декантацией водой, содержащей азотнокислый аммоний, или же раствором 2% аммиака. Затем осадок переносят на фильтр, промывают аммиачным раствором до тех пор, пока промывные воды не будут давать реакции на ионы хлора. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, высушивают и сжигают, вначале на слабом огне, а за-

тем при высокой температуре. При прокаливании $MgNH_4PO_4$ разлагается по следующей реакции:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Если вес прокаленного осадка B, то количество MgO определяется из пропорции:

$$Mg_2P_2O_7 — MgO$$

откуда

$$x = \frac{2MgO \cdot B}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}3621 \cdot B$$

Таким образом

$$\% \ MgO = 0{,}3621 \frac{B \cdot 100}{a},$$

где a — навеска.

Общий ход анализа шлака

Навеску 1—2 *г* шлака растворяют в фарфоровой чашке в соляной кислоте (уд. вес 1,19) [1] выпаривают досуха и отделяют кремнекислоту, как указано на стр. 25.

Шлаки, не растворимые в соляной кислоте, сплавляют с углекислым калий-натрием как на стр. 26.

При выпаривании раствора необходимо следить за тем, чтобы не происходило сильного нагрева чашки, так как при сильном накаливании может произойти потеря в железе вследствие летучести хлорного железа и вместе с тем при нагревании остатка выше 130° присутствующие хлориды железа и алюминия переходят в основные соли, а затем в окиси, трудно растворимые в соляной кислоте:

$$FeCl_3 + 2H_2O = 2HCl + Fe(OH)_2Cl$$

и далее

$$2Fe(OH)_2Cl = Fe_2O_3 + 2HCl + H_2O$$

Таким образом при сильном накаливании выпаренного осадка железо и алюминий при последующем растворении в соляной кислоте частично не растворяются и, примешиваясь к кремневой кислоте, загрязняют ее. Вместе с тем после сильного прокаливания сама кремневая кислота при растворении остатка частично переходит в раствор, так как метакремневая кислота при высокой температуре может вытеснить соляную кислоту и перевести хлориды в соли кремневой кислоты:

$$CaCl_2 + H_2SiO_3 = 2HCl + CaSiO_3$$

из которых при растворении затем в соляной кислоте кремневая кислота вытесняется соляной и переходит в раствор, вследствие чего происходит потеря при определении SiO_2.

---

[1] Для лучшего растворения шлака поступают следующим образом: пробу растирают в агатовой ступке возможно мельче. После взвешивания пробу в стакане смачивают небольшим количеством воды и замешивают в виде теста. После этого приливают HCl.

Реакции при спавлении следующие:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

При растворении Na_2SiO_3 в соляной кислоте выделяется ортокремневая кислота H_4SiO_4. При выпаривании она, теряя частицу воды, дает метакремневую кислоту H_2SiO_3, не растворимую в воде, но растворимую в кислотах. При выпаривании метакремневая кислота еще более теряет воду, давая ряд поликремневых кислот, трудно растворимых в кислотах. При прокаливании теряется последняя вода и получается SiO_2.

Фильтрат от кремнекислоты выпаривают до небольшого объема, окисляют закись железа азотной кислотой (уд. вес 1,4) и определяют алюминий, железо и фосфор ацетатным способом (стр. 51). Если шлаки содержат мало железа и много фосфорной кислоты, то прибавляют достаточное количество титрованного раствора хлористого железа; при этом фосфорная кислота выпадает полностью.

Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в соляной кислоте. Раствор делят на 3 части: в одной части определяют железо титрованием с хамелеоном по способу Рейнгардта, во второй части определяют алюминий в виде фосфорнокислого алюминия (стр. 8), в третьей части определяют фосфорную кислоту молибденовым способом (стр. 19).

Фильтрат от железа, алюминия и фосфора выпаривают до небольшого объема и на холоду прибавляют бромной воды до бурой окраски, а затем аммиака до явно щелочной реакции и нагревают до кипения. Марганец выпадает в виде чернобурых хлопьев перекиси марганца MnO_2H_2O, которую отфильтровывают и промывают горячей водой:

$$Mn(C_2H_3O_2)_2 + 2NaC_2H_3O_2 + Br_2 + 3H_2O = 2NaBr + 4C_2H_4O_2 + MnO_2 \cdot H_2O$$

Избытки же брома и аммиака реагируют между собой, образуя бромноватокислый аммоний:

$$2NH_4(OH) + Br_2 = NH_4Br + NH_4BrO + H_2O$$

Бромноватистокислый аммоний окисляет аммиак в воду, а азот выделяется:

$$3NH_4BrO + 2NH_3 = 3NH_4Br + N_2 + 3H_2O$$

Полученная перекись марганца может быть непосредственно прокаливанием переведена в Mn_3O_4 и взвешена, но так как при прокаливании получается не только Mn_3O_4, но и другие окислы марганца MnO_2 и Mn_2O_3, то лучше осадок перекиси марганца растворить в соляной кислоте и определить марганец по способу Фольгарда-Вольфа (стр. 17). В фильтрате от марганца определяют кальций и магний (стр. 51). Можно также определить марганец сразу в фильтрате после отделения кремнекислоты по способу Гампе, переведя солянокислый раствор в азотнокислый. После же отделения марганца определяют алюминий, фосфор, железо ацетатным способом, а затем определяют кальций и магний.

Для определения серы в шлаках берут 1—2 *г* мелко растертого шлака и сплавляют в платиновом тигле с двойным количеством углекислого калия-натрия и ½ *г* селитры. Отделяют кремнекислоту и осаждают серную кислоту хлористым барием (стр. 24).

АНАЛИЗ ЧУГУНА И СТАЛИ

Взятие средней пробы чугуна, стали и ферросплавов

Взятие средней пробы чугуна и стали представляет довольно большую трудность, главным образом, вследствие того, что сам металл в одном и том же куске или слитке имеет различный химический состав, например: серый чугун в быстро охлаждающихся частях богаче углеродом, в медленно охладившихся (в средине) богаче кремнием. Литое железо, или сталь, вследствие ликвации в верхней части слитка (в средине) имеет значительно большее содержание серы и фосфора.

Здесь, так же как и при взятии проб руд, проба чугуна или стали должна строго соответствовать по своему химическому составу всей массе металла.

Обычно чугун берут от каждой партии или прибывшего вагона в нескольких местах, причем стараясь это делать так, чтобы от каждой чушки было взято несколько кусков в различных ее частях.

Если чугун белый, то его необходимо измельчить в большой стальной ступке, и уже полученную по измельчении мелочь просеять через сито для придания пробе удобной для анализа формы. Серый чугун, наоборот, измельчать в стальной ступке не рекомендуется; стружку для анализа приготовляют на сверлильном станке, беря от каждого куска чугуна соответствующее количество стружки и измельчая последнюю в агатовой ступке.

Приготовленную таким образом пробу ссыпают в стеклянную баночку с притертой пробкой или железную коробочку и на последнюю наклеивают ярлык с указанием сорта чугуна, станции отправления, номера вагона и т. д.

Аналогичным способом берутся и приготовляются пробы ферромарганца, ферросилиция и других сплавов, применяя в каждом отдельном случае или метод измельчения в ступке, или сверление.

Совершенно особую область приготовления проб занимает сталь и железо.

В тех случаях, когда химическому исследованию подвергается только что выплавленная сталь, в химическую лабораторию поступает проба, взятая в процессе разливки стали (примерно в середине ее).

Взятую таким образом пробу отковывают на брусок прямоугольного или квадратного сечения, ставят на нем номер очередной плавки и номер печи и пересылают в химическую лабораторию.

Во всех случаях, однако, необходимо следить за тем, чтобы проба, которая измельчается в стальной ступке или сверлится на станке, была абсолютно сухой и не имела на поверхности никаких посторон-

них веществ, как то: шлака, жира и т. п. С этой целью станок в той части, на которой сверлится проба, и само сверло должны быть тщательно очищены от масла. Проба, покрытая сверху окалиной, взятию стружки для анализа не вредит. Обычно окалину удаляют, зачищая пробу металла в том месте, откуда берется стружка, наждачным кругом или сверлом [1]. Под пробу перед сверлением подкладывают чистую глянцевитую или обыкновенную бумагу. Количество стружки обычно берут таким, чтобы ее вполне хватило для проведения всего химического анализа, и затем стружку ссыпают в стеклянную баночку или железную коробочку.

При взятии стружки для анализа из специальных (высоколегированных) твердых сталей последние подвергают отжигу в нейтральной атмосфере (в электрической печи), натревая образец примерно до 900—1100°, давая выдержку при этой температуре и весьма медленно охлаждая для избежания закалки на воздухе.

Отожженная таким образом сталь легко сверлится.

При анализе стали Гадфильда и некоторых других указанные методы неприменимы, так как сталь Гадфильда не поддается ни сверлению, ни измельчению в ступке. В этом случае поступают следующим образом. Присланную для анализа пробу отковывают на тонкую пластинку с заостренными концами, которые отламывают при помощи кусачек небольшими кусочками. Взятая таким образом проба поступает для дальнейшего химического исследования. На некоторых металлургических заводах, в частности на заводе «Серп и молот», пробу для анализа марганцовистых сталей приготовляют на строгальном станке, применяя резцы высшей твердости — или победит, или типа стеллит.

Указанное выше сверление проб стали можно с успехом заменить взятием стружки на строгальном станке.

Существует весьма интересный метод приготовления проб для химического исследования при экспресс-анализе, который в металлургических заводах имеет уже теперь доминирующее значение.

Как только расплавится шихта в мартеновской печи, сейчас же берется проба металла «на лопату».

Ложку для взятия обычных проб металла из мартеновской печи ошлаковывают в ванне и берут соответствующее количество жидкого металла; этот последний наливают на заранее приготовленную лопату (обычно применяется грабарка, сухая и чистая), быстрым выдергиванием лопаты из-под льющейся струи металла из ложки получается тонкий блин. Взятая проба тут же закаливается в водяной ванне, подсушивается на вылитом из ложки остатке металла и измельчается в специальной стальной ступке; приготовленная таким образом проба отсылается в химическую экспресс-лабораторию.

Полученную пробу в лаборатории просеивают через сито с мелкими отверстиями и из полученного стального порошка берут навески для проведения анализа на те или иные элементы.

В тех случаях, когда в мартеновской печи изготовляется обыкновенное железо, перед концом плавки не удается брать пробу указан-

---

[1] Следует иметь в виду, что в пробу могут попасть частички металла от сверла, что часто вводит в заблуждение.

ным выше путем: тогда пробу берут в соответствующий стаканчик, раскисляя металл в ложке алюминием, и полученную пробу, не проковывая, прямо отсылают в химическую лабораторию.

Опыт показал, что взятие пробы, отлитой в специальный стаканчик, затем нормально охлажденной, из которой берется стружка для анализа на сверлильном станке, требует около 8—10 мин.; проба на лопату это время сокращает до 3—4 мин., т. е. в 2 с лишним раза.

Растворение

В большинстве случаев для растворения стали и чугуна применяют соляную кислоту (уд. вес 1,124) или азотную кислоту (уд. вес 1,2), беря на 1 *г* навески 10 *см*^{3} соответствующей кислоты.

Вследствие того что при растворении навески стали выделяется большое количество газов, кислоту прибавляют постепенно, применяя в некоторых случаях даже охлаждение в воде для уменьшения бурной реакции.

В тех же случаях, когда сталь в кислотах не растворяется, к последним добавляют бром или навеску стали сплавляют с углекислым натрием и магнезией, или с кислым сернокислым калием, или, наконец, с перекисью натрия (стр. 10).

Дальше в каждом отдельном случае указаны те или иные методы обработки навески сталей с целью перевода последних в растворимую форму.

Качественный анализ

Качественный анализ производится лишь на те элементы, которые не являются обычными примесями сталей и чугунов. Эти элементы могут явиться как случайная примесь к рудам, из которых выплавляется чугун, или, наконец, как специально добавленные при производстве легированных сортов сталей; к таким примесям относятся As, Sb, Sn, Cr, W, Mo, Ti, Ni, (Co), V и Al. Те же примеси, которые постоянно присутствуют во всех сталях и чугунах, как, например, C, Si, Mn, P, Cu и S, при качественном анализе не определяются.

Мышьяк, сурьма и олово

Принцип. При растворении стали и чугуна в соляной кислоте указанные металлы частично растворяются, частично остаются в нерастворимой форме. Если применять разведенную серную кислоту, то все металлы сероводородной группы остаются в нерастворимой форме и могут быть легко отделены.

Производство определения. В высокий узкий стакан емкостью на 500 *см*^{3} помещают 10 *г* анализируемого металла, обливают последний 100 *см*^{3} воды и прибавляют 20—25 *см*^{3} концентрированной серной кислоты. По окончании бурной реакции раствор кипятят до полного растворения навески (проба магнитом) [1].

---

[1] Пробуют магнитом таким образом: проводят магнитом по наружной стороне дна сосуда.

Получившийся остаток отфильтровывают, промывают прокипяченной холодной водой, фильтр вместе с осадком переносят обратно в стакан, прибавляют 3—4 *г* бертолетовой соли и постепенно 20—25 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124).

После окисления раствор разбавляют 30—40 *см*³ воды и кипятят до удаления запаха хлора. Остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой; фильтрат нагревают до кипения и пропускают сероводород до насыщения.

Для ускорения восстановления железа и мышьяка при пропускании сероводорода и для того, чтобы избежать выделения серы при этом, можно прибавить раствора гипофосфита натрия $NaH_2PO_2 + H_2O$. Эта соль восстанавливает железо и мышьяк в избытке кислоты очень быстро, предохраняя от разрушения в то же время сероводород.

Выпавший осадок сульфидов отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой, малым количеством воды осадок с фильтра смывают в маленькую фарфоровую чашку и обрабатывают 25 *см*³ насыщенного на холоду раствора сернистого натрия.

Раствор слегка нагревают на водяной бане и получившийся нерастворимый остаток отфильтровывают через тот же фильтр для растворения могущего остаться на фильтре небольшого количества сульфидов. Осадок на фильтре промывают слабым раствором сернистого натрия. На фильтре остается сернистая медь, в фильтрат же переходят сульфосоли. Из фильтрата осаждают снова сульфиды подкислением разбавленной серной кислотой и отделяют друг от друга, как указано выше (на стр. 41).

Вольфрам, хром, молибден, титан, никель и ванадий

Для определения указанных выше элементов навеску стали 5 *г* растворяют в фарфоровой чашке в 50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и окисляют соли закиси железа несколькими куб. сантиметрами азотной кислоты.

Раствор выпаривают досуха, растворяют остаток в соляной кислоте, выпаривают еще раз, снова растворяют в соляной кислоте, разбавляют 75 *см*³ воды, охлаждают и фильтруют. Осадок промывают холодной водой, подкисленной соляной кислотой (осадок содержит кремневую и вольфрамовую кислоту, что узнается по желтому цвету осадка).

Фильтр вместе с осадком переносят в фарфоровую чашечку и обрабатывают аммиаком при слабом натревании. Бесцветный раствор декантацией сливают в другую фарфоровую чашечку и добавляют в нее несколько капель хлористого олова. В присутствии вольфрама получается желтое окрашивание, если же раствор далее подкислить соляной кислотой и слегка нагреть, то получается красивое синее окрашивание.

Фильтрат после отделения кремневой и вольфрамовой кислот выпаривают до образования твердых частиц хлорного железа, растворяют последний в нескольких каплях соляной кислоты, раствор переводят в аппарат Роте и отделяют железо эфиром.

Освобожденный от железа солянокислый раствор выпаривают досуха, обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты, разбавляют холодной водой и фильтруют. На фильтре остается титановая кислота; последняя промывается холодной водой и прокаливается в фарфоровом тигле. Если прокаленный остаток испытать сплавлением с фосфорнокислой солью, то перл в присутствии титана окрашивается в горячем виде в желтый цвет, переходящий при охлаждении в фиолетовый.

Фильтрат после отделения титановой кислоты исследуют на присутствие Mo, V, Cr и Ni.

К части фильтрата прибавляют небольшое количество винной кислоты, аммиака до слабо щелочной реакции и далее диметилглиоксима (стр. 111) и кипятят. В присутствии никеля выпадает пурпурово-красный осадок.

Для определения молибдена часть фильтрата выпаривают в фарфоровой чашке с концентрированной серной кислотой. По охлаждении остаток окрашивается в синий цвет, при прибавлении к последнему небольшого количества алкоголя эта реакция особенно характерна.

Для определения ванадия прибавляют к части раствора перекиси водорода и взбалтывают. Раствор в случае присутствия ванадия окрашивается в коричнево-красный цвет. Определение ванадия в присутствии хрома см. стр. 14.

Для определения хрома часть раствора выпаривают досуха и остаток прокаливают. Если прокаленный остаток сплавить на платиновой пластинке с содой и селитрой, то сплав окрашивается в желтый цвет. Если сплав далее растворить в воде, подкислить уксусной кислотой и прибавить к последнему азотнокислого серебра, то выпадает красно-коричневый осадок двухромовокислого серебра.

Количественный анализ

Определение углерода в стали и чугуне

Введение. Углерод в сталях и чугунах может находиться в следующих состояниях:

1) свободный углерод в виде: а) графита, б) углерода отжига; 2) связанный углерод в виде: а) карбидного углерода, б) углерода, находящегося в твердом растворе (углерод закала).

Различные формы углерода могут быть определены химическим анализом. Определение различных форм углерода основано на их различном отношении к кислотам. Так, если растворить образец без доступа воздуха в холодной кислоте (например 10% серной), то углерод закала улетучивается в виде углеводорода. Прочие же формы углерода остаются в остатке в виде двух, отличных друг от друга порошков: одного не притягивающегося магнитом свободного углерода и другого магнитного карбида. Из них карбид растворяется в горячих крепких кислотах, свободный же углерод остается при этом в осадке.

Осадки отфильтровываются через асбестовые фильтры и сжигаются, полученная при этом углекислота взвешивается. Графит и углерод отжига друг от друга химически не отделимы.

Определение общего содержания углерода

Способ (Зернштрем) разложения хромовой смесью

Принцип. Железо растворяется в смеси хромовой и серной кислот. Большая часть углерода окисляется при этом в угольную кислоту, которую улавливают калиаппаратом или натронноизвестковой трубкой и взвешивают. Часть же углерода улетучивается в виде углеводородов, которые до поступления в поглотительные аппараты должны быть окислены в угольную кислоту. Это достигается тем, что образовавшиеся углеводороды пропускают над раскаленной окисью меди или же через накаленную платиновую капиллярную трубку в смеси с воздухом. Воздух, необходимый для сжигания, пропускают через весь аппарат во время хода анализа. Этот способ пригоден для анализа всех сортов железа, разлагаемых смесью кислот, а также для чугунов и ферромарганца. Если проба содержит много кремния, то выделяющаяся кремневая кислота обволакивает стружку и мешает разложению. В таких случаях нужно стараться, чтобы проба была хорошо измельчена.

Этот способ непригоден для феррохрома с большим содержанием хрома, высокопроцентного ферросилиция и для вольфрамовых сплавов.

Часто практикующееся прибавление сернокислой меди к смеси кислот для быстрого растворения навески и для уменьшения выделения углеводородов не только излишне, но особенно при анализе проб, содержащих много графита, может повести к ошибкам, так как при этом может образоваться сернистая кислота, которая также поглощается абсорбционными аппаратами.

Необходимые реактивы

1. *Насыщенный раствор хромовой кислоты.* 180 *г* хромовой кислоты растворяют в 200 *см*^{3} воды, переводят раствор в аппарат для определения углерода, прибавляют несколько куб. сантиметров концентрированной серной кислоты, соединяют с обратным холодильником и медленно кипятят в течение часа для разрушения органических веществ, находящихся в хромовой кислоте и в воде. Во время кипения пропускают через аппарат воздух, свободный от угольной кислоты. После этого охлаждают жидкость, не прекращая тока воздуха, и переводят ее в склянку с притертой пробкой.

Для сжигания графита применяют следующий раствор: 18 *г* хромовой кислоты растворяют в 60 *см*^{3} воды и смешивают раствор с 300 *см*^{3} концентрированной серной кислоты.

2. *Серная кислота* (1 : 1) 500 *см*^{3} концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) приливают тонкой струей к 500 *см*^{3} воды при постоянном помешивании. Лучше всего раствор приготовлять в большой фарфоровой чашке, охлаждаемой холодной водой. По охлаждении полученный раствор переводят в склянку с притертой пробкой.

3. *Едкий кали* (уд. вес 1,23) для поглощения угольной кислоты. Растворяют 1 ч. K(OH) в 2 ч. воды. Раствор сохраняют в склянке с резиновой пробкой.

Описание аппарата (рис. 15). *A* — газометр, из которого воздух поступает в колбу *C* под давлением воды через склянку *B*, наполненную раствором едкого кали (для освобождения от угольной

кислоты). Колба *C*, емкостью приблизительно 400 *см*³, снабжена воронкой с краном и пришлифованным холодильником. Трубка воронки проходит почти до дна колбы, однако его не касаясь. Конец трубки несколько согнут вверх для предохранения от засорения железной стружкой; конец трубки должен быть покрыт жидкостью, находящейся в колбе. Внутренний диаметр холодильника должен быть не менее 3 *мм* для того, чтобы таз не имел слишком большого сопротивления. Преимущество этого аппарата перед другими состоит в том, что кислота наливается из воронки под давлением, чем предо-

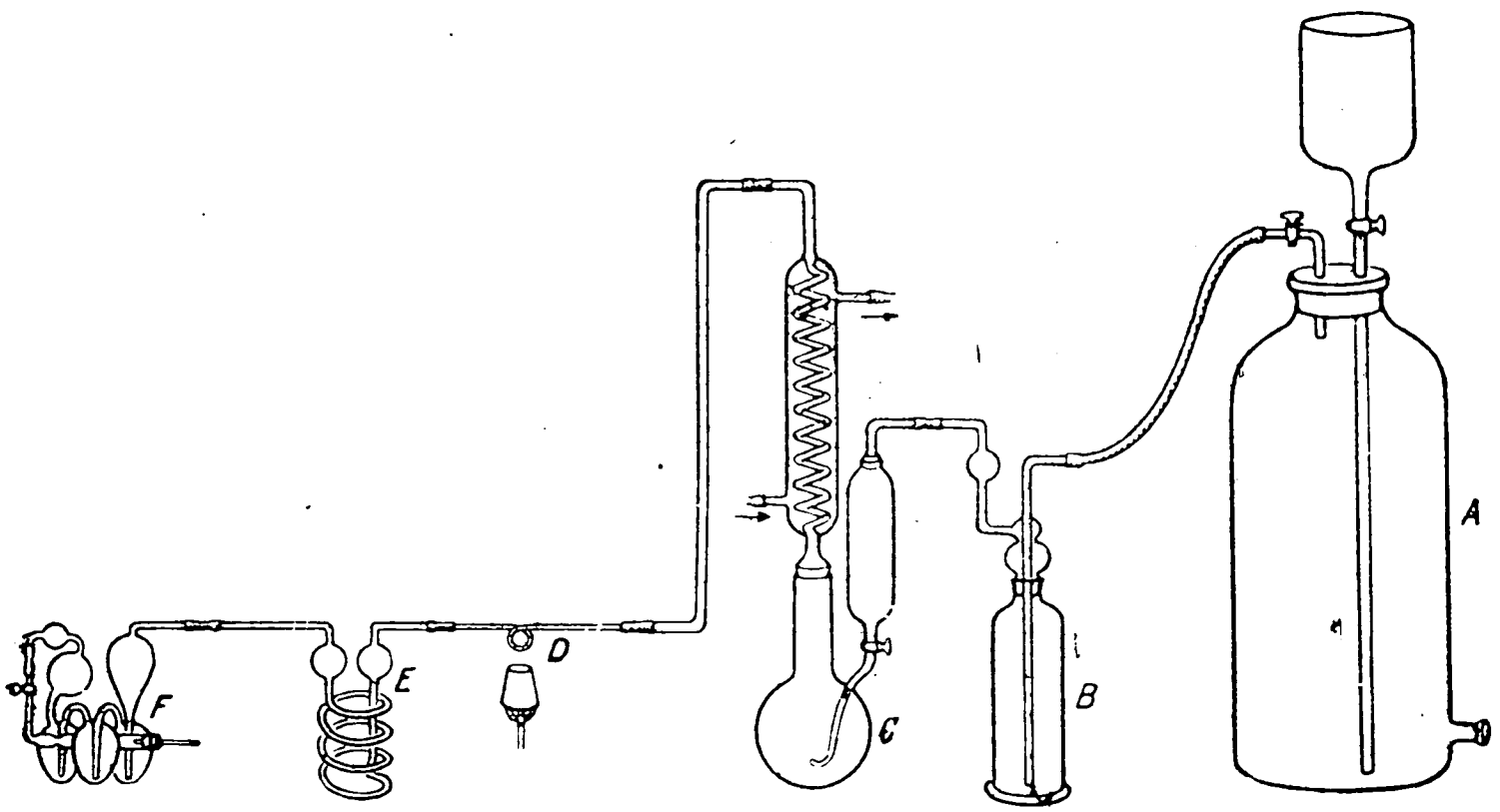

Рис. 15. Аппарат для определения углерода сжиганием в хромовой смеси.

храняется разбрызгивание при открывании крана. *D* — капиллярная платиновая трубка толщиною 0,5 *мм* и длиною 300 *мм*. Петля нагревается бунзеновской горелкой до красного каления. Вместо платиновой трубки целесообразно применять кварцевую трубку, наполненную окисью меди, так как платиновая трубка при долгом употреблении становится газопроницаемой. *E* — змеевик Винклера, наполненный концентрированной серной кислотой; назначение его — задерживать воду, образующуюся при сгорании углеводородов. Финкенер рекомендует для сушки вместо серной кислоты употреблять фосфорный ангидрид, так как серная кислота несколько поглощает угольную. *F* — калиаппарат Гейслера (рис. 16). Для того, чтобы наполнить аппарат, удаляют хлоркальциевую трубку *C*, на конец трубки *E* надевают резиновую трубку, конец трубки *A* опускают в едкий кали, который лучше всего налить в маленькую фарфоровую чашечку, и всасывают через резиновую трубку. Таким образом наполняют аппарат наполовину; после этого конец трубки *A* очищают фильтровальной бумагой, осторожно соединяют с калиаппаратом и присоединяют короткой трубкой хлоркалиаппарат *C*, назначение которого — поглощать влагу, которая могла быть увлечена током воз-

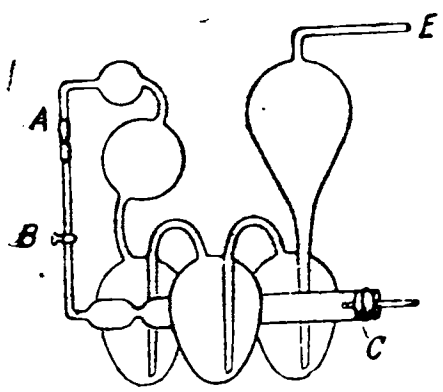

Рис. 16. Кали-аппарат Гейслера.

духа из раствора едкого кали. Наполнение хлоркальциевой трубки лучше всего производить следующим образом. В длинный конец трубки закладывают немного стеклянной ваты, которую проталкивают стеклянной палочкой в узкий конец трубки; после этого наполняют просеянным зерненым хлористым кальцием, затем опять кладут немного стеклянной ваты и закрывают пробкой, через которую проходит узкая стеклянная трубка. После этого конец хлоркальциевой трубки *B* соединяют резиновой трубкой с воздушно-водяным насосом, приводят насос в действие и противоположный конец тонкой стеклянной трубки закрывают корковой пробкой. В то же время в фарфоровой чашечке расплавляют сургуч с воском и обмазывают пробку и конец длинной трубочки. Сургуч под давлением наружного воздуха заполняет поры, и пробка становится непроницаемой для воздуха. Сургуч разглаживают натретой стеклянной палочкой, снимают насос и останавливают воду (но не наоборот). После работы оба отверстия калиаппарата закрывают резиновыми трубками со вдетыми в них стеклянными палочками.

Производство определения. При анализе чугуна берут навеску 1,5 *г* и для растворения употребляют 20 *см*³ хромовой кислоты и 50 *см*³ серной; для стали же берут навеску в 3 *г*, употребляют раствор: 20 *см*³ хромовой кислоты, 200 *см*³ серной. После того как аппарат собран, как указано на рисунке, вводят навеску в аппарат через воронку с длинной трубкой, присоединяют холодильник и пропускают через весь аппарат, не присоединяя калиаппарат, в течение 20 мин. не очень сильно ток воздуха, свободный от углекислоты (максимум 3 пузырька в секунду). В это время взвешивают калиаппарат, предварительно открыв на один момент кран для уравновешивания давления воздуха. После этого присоединяют калиаппарат, не прерывая тока воздуха, закрывают стеклянный кран калиаппарата и следят, не появляются ли пузырьки в промывалке *B*. Если пузырьки не заметны, то аппарат готов к работе. Тогда постепенно открывают кран калиаппарата, чтобы уничтожить избыточное давление, нагревают платиновую трубку и через воронку наливают нужное количество хромовой кислоты в аппарат, а потом серной; серную кислоту наливают после того, как вся хромовая кислота вышла из воронки, чтобы предохранить закупоривание трубки от могущей выделиться твердой хромовой кислоты. После того как вся серная кислота прилита, колбу взбалтывают, чтобы обе жидкости хорошо перемешались и выделившаяся на дне хромовая кислота растворилась. Если же этого не сделать, то при нагревании могут получаться толчки, и колба может треснуть. Жидкость в колбе кипятят 2½ часа, после чего нагревание прекращают и пропускают ток воздуха в течение 10 мин. После этого удаляют калиаппарат, надевают резиновый запор и, дав постоять 30 мин., на весах взвешивают. Перед взвешиванием на момент открывают кран, чтобы уравновесить давление воздуха. Во время кипения жидкости углерод окисляется и образующаяся угольная кислота поглощается калиаппаратом. В продолжение всего этого времени ток воздуха должен проходить через аппарат так, чтобы через калиаппарат проходило не больше 2—3 пузырьков в секунду. Если через аппарат проходит слишков сильный ток воздуха, то уменьшают пламя или время от времени гасят его.

Как только калиаппарат принят, нужно отнять платиновую трубку, чтобы в нее не засосало серную кислоту из сушильного аппарата.

Весовой метод определения углерода сожжением в струе кислорода

Для выполнения определения нужна следующая установка (рис. 17). Электрическая печь *A* Марса с платиновой или нихромовой обмоткой. В последнее время применяются печи, в которых нагревателями служат карборундовые или же силитовые стержни (рис. 18). Этим печам надо отдать предпочтение; они выдерживают более высокую температуру и долго не изнашиваются. Для нагревания печи пользуются как постоянным, так и переменным током. Фарфоровую трубку, в которую вставляется лодочка с анализируемым веществом,

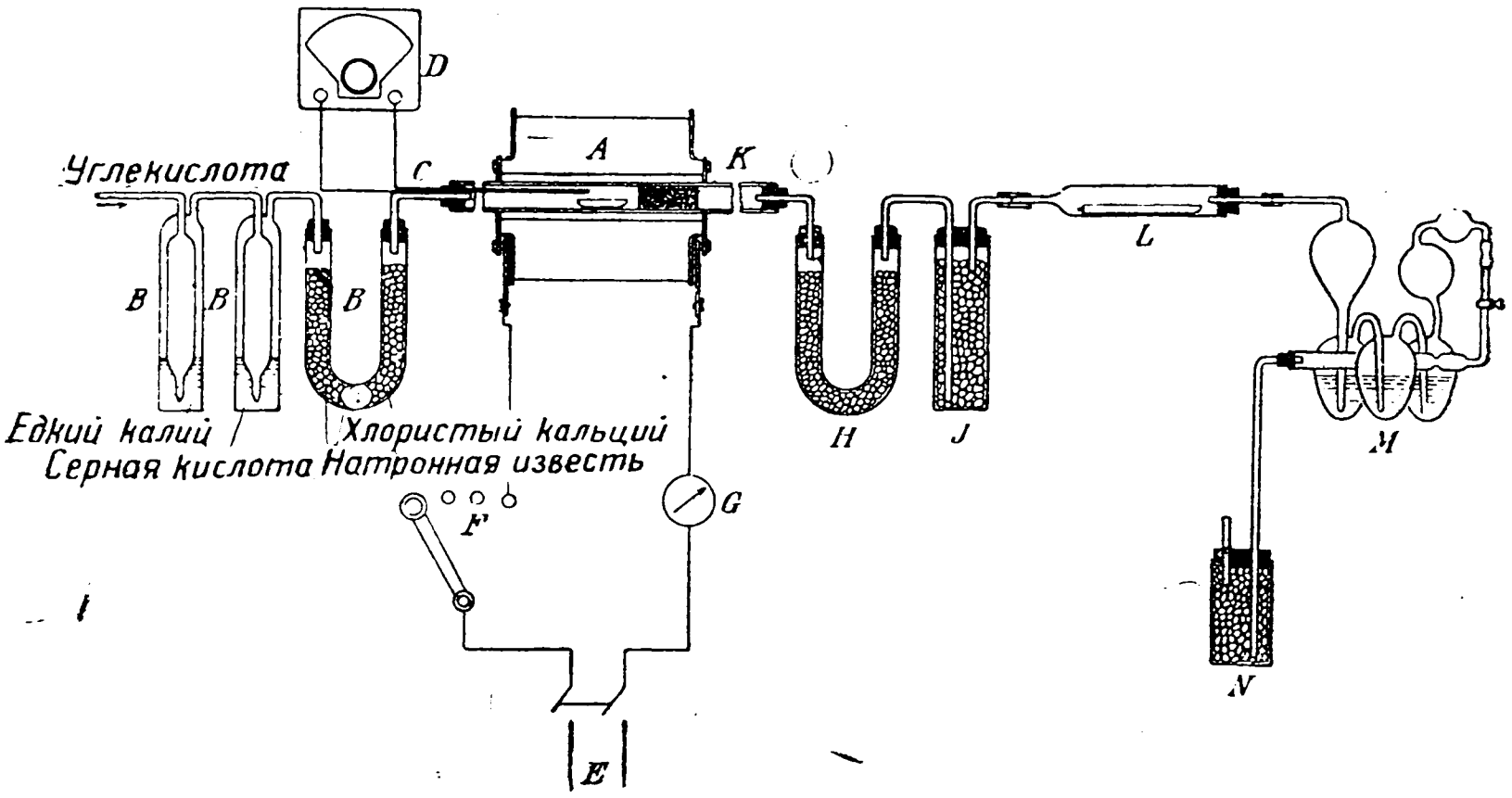

Рис. 17. Печь Марса для сжигания углерода.

рекомендуется брать внутри неглазированную. В конец трубки по направлению выхода газа помещается пробка из медной сетки с хромовой смесью. При сильном поглощении кислорода железом, кислорода может оказаться недостаточно для окисления углерода в CO_2. В таких случаях образовавшаяся окись углерода окисляется окисью меди. Хромовая смесь нужна для поглощения сернистого газа. Печи новейшей конструкции снабжены перископами, посредством которых можно наблюдать горение навески. При массовых определениях углерода обычно употребляется печь с большим внутренним диаметром, в которую можно вставить несколько одновременно нагреваемых фарфоровых трубок.

В фарфоровую трубку вставляется лодочка с анализируемым веществом. В большинстве случаев употребляются фарфоровые лодочки. На многих заводах, как на заводе «Серп и молот», употребляются лодочки, приготовленные из шамота и глины.

Температура печи регулируется реостатом. Во избежание порчи электрических печей в начале нагревания реостат должен быть включен полностью, а затем уже постепенно выключается. Температура

печи измеряется платиноиридиевой термопарой, вставленной в середину печи и соединенной с гальванометром.

Кислород, поступающий в фарфоровую трубку печи, хранится в стальном цилиндре, снабженном редукционным вентилем, позволяющим регулировать приток кислорода. Лучше же пользоваться кислородом из газометра. Перед поступлением в печь кислород про-

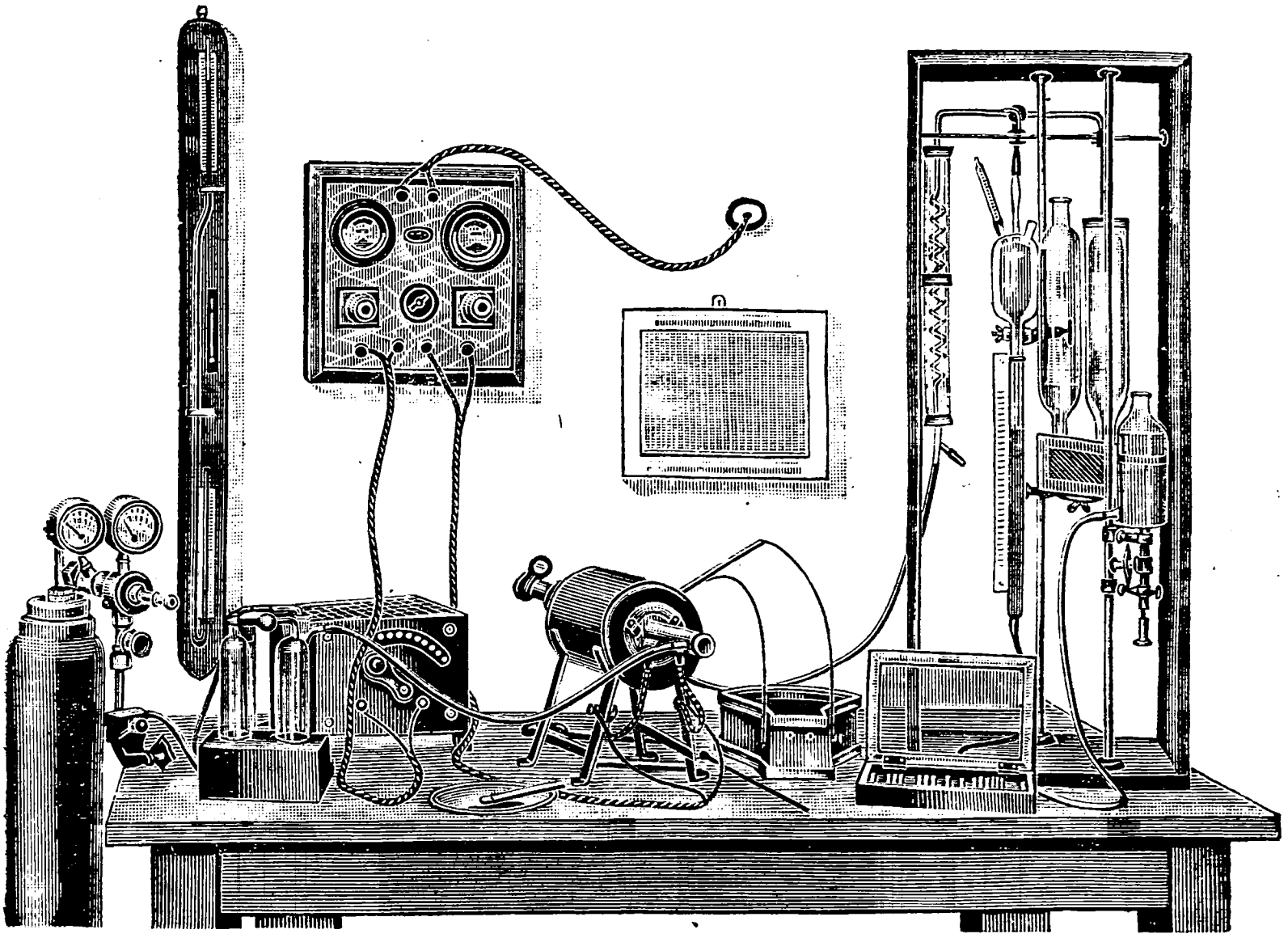

Рис. 18. Установка для определения углерода по Вюрцу.

ходит через ряд очистительных приборов с крепкой серной кислотой, натронной известью и едкой щелочью. (На некоторых заводах кислород, поступающий в трубку сожжения, увлажняется, т. е. проходит через склянку с водой; объясняется это тем, что, как полагают, во влажном кислороде горение стружки происходит быстрее и при более низкой температуре).

Угольная кислота поглощается U-бразными трубками с натронной известью или же калиаппаратом. Поглотительные трубки наполняются свежей гранулированной, не содержащей углекислоты, натронной известью на $^3/_4$ объема и хлористым кальцием на $^1/_4$ объема. Хлористый кальций помещается в правом колене, т. е. по выходе газа из трубки.

Производство определения. Приступая к анализу, взвешивают по отдельности поглотительные трубки и присоединяют их в цепь приборов. Пропускают кислород через трубки до тех пор, пока вес трубок не станет постоянным. Навеска вещества берется в зависимости от содержания углерода: 0,2 *г* для богатых углеродом сталей, феррохрома, ферромарганца и т. д., а для более бедных 1 *г*.

Навеску исследуемого вещества помещают в фарфоровую или шамотовую лодочку, хорошо прокаленную, закрывают трубку пробкой и пускают кислород со скоростью 3—4 пузырька в секунду, затем калиаппарат присоединяют к печи и медленно нагревают печь. Как только печь нагрелась до температуры 250—350°, навеску с лодочкой помещают в фарфоровую трубку и нагревают печь так, чтобы через 40 мин. температура печи поднялась до 1150°. При этой температуре следует держать навеску в течение 20 мин. до полного сжигания. Печь выключают и продолжают пропускать через весь аппарат кислород, и только когда температура понизится до 900°, снимают калиаппарат и через 20 мин. взвешивают. Чтобы убедиться, вся ли углекислота поглотилась, присоединяют посредством 3-ходового крана трубочку с разбавленным раствором NaOH (0,003 *г* в 1 *л* воды) с индикатором фенолфталеином. Малейшие следы угольной кислоты, находящиеся в 3—4 пузырьках газа, уничтожают красную окраску фенолфталеина; при этой пробе потеря угольной кислоты так мала, что на точность определения не влияет. Горение стружки начинается в пределах 900—1100°. При этом прохождение пузырьков кислорода через последнюю склянку Тищенко с серной кислотой несколько замедляется по сравнению с первой склянкой или даже вовсе прекращается, замечается иногда втягивание жидкости. В этом случае приток кислорода увеличивают, пока горение стружки не кончится и скорость прохождения пузырьков газа в обеих склянках опять не станет одинаковой. Пропускают кислород через весь аппарат до тех пор, пока тлеющая лучинка, поднесенная к выходному отверстию калиаппарата, не воспламенится. После этого снимают калиаппарат и взвешивают спустя 20 мин.

При определении углерода в некоторых сортах стали, а также в ферросилиции, ферромарганце и других ферросплавах, применяют следующие окисляющие добавки; окись железа (0,5 *г* анализируемого вещества с 10-кратным количеством окиси железа), или окись висмута или окись кобальта. Для этой цели применяют лодочки больших размеров и предварительно добавки прокаливают в электрической печи при 900°, причем лодочку наполняют до половины окисью висмута.

По охлаждении навеску исследуемого вещества вносят в лодочку и сжитают как обычно. Очень рекомендуется для прибавки брать окись кобальта в двойном количестве. Обычно применяют:

для феррохрома с содержанием 5—10% Cr навеску	0,5 *г* —1,5 *г* Bi_2O_3
для феррохрома с содержанием ниже 5% Cr навеску	1 „ — 3 „ „
ферромарганца	0,5 „ —5,0 „ „
ферромолибдена	0,2 „ — 1 „ „
ферросилиция с содержанием 25—50% Si . . .	0,5 „ — 5 „ „
ферросилиция с содержанием 75—85% Si	0,5 „ — 16 „ „

Для понижения температуры плавления сплавов примерно до 800° применяется как добавка смесь, состоящая из 3 ч. сурьмы и 1 ч. олова. Действие прибавок состоит не только в понижении температуры, но и в том, что растворимость углерода в расплавленном металле понижается, отчего главная масса углерода выделяется на поверхность расплавленного металла в губчатой, легко окисляющейся форме.

Навеска для определения берется 0,5—1 *г* и сжигание происходит при 800—900°. Сжигание продолжается не больше 10 мин. Вся операция определения углерода продолжается не более 2 час.

Объемное определение углерода (быстрый способ)

При напревании железа и стали в струе кислорода при температуре 1100—1200° все железо сгорает в окись, а углерод окисляется.

Описание аппаратуры. Аппаратура состоит из электрической печи с реостатом и гальванометром и прибора Вюрца.

Электрическая печь применяется той же конструкции, что и при весовом методе определения углерода (рис. 18).

Кислород, поступающий в трубки сжигания, проходит через ряд очистительных сосудов с крепкой серной кислотой, натронной известью и едкой щелочью.

Общий вид установки изображен на рис. 18. Аппарат Вюрца новейшей конструкции (рис. 19) состоит из следующих частей: 1) холодильник *A*, наполненный водой комнатной температуры; 2) собирательная бюретка *B* для газа: эта бюретка заключена в стеклянную рубашку, наполненную водой; в верхней широкой части ее имеются два отверстия, из которых одно служит для наполнения водой промежутка между бюреткой и рубашкой, а другое — сквозное отверстие, предназначенное для термометра, измеряющего температуру прокачиваемого таза. Узкая цилиндрическая часть бюретки или градуирована сама, или имеет подвижную шкалу. Эта градуировка рассчитана таким образом, что при навеске в 1 *г* при нормальном давлении 760 *мм* и температуре 16° одно деление соответствует содержанию углерода 0,01%; 3) поглотительные сосуды *D* и *C*, наполненные 30% раствором едкой щелочи; 4) склянка *E* с подкисленной водой для перекачивания газа из бюретки в поглотительные сосуды; 5) 3-ходовой стеклянный кран, соединяющий бюретки с поглотительным сосудом; 6) промежуточный 3-ходовой кран, соединяющий бюретку со змеевиком и наружным воздухом; 7) фильтр со стеклянной или обыкновенной ватой для очистки газа от механических примесей.

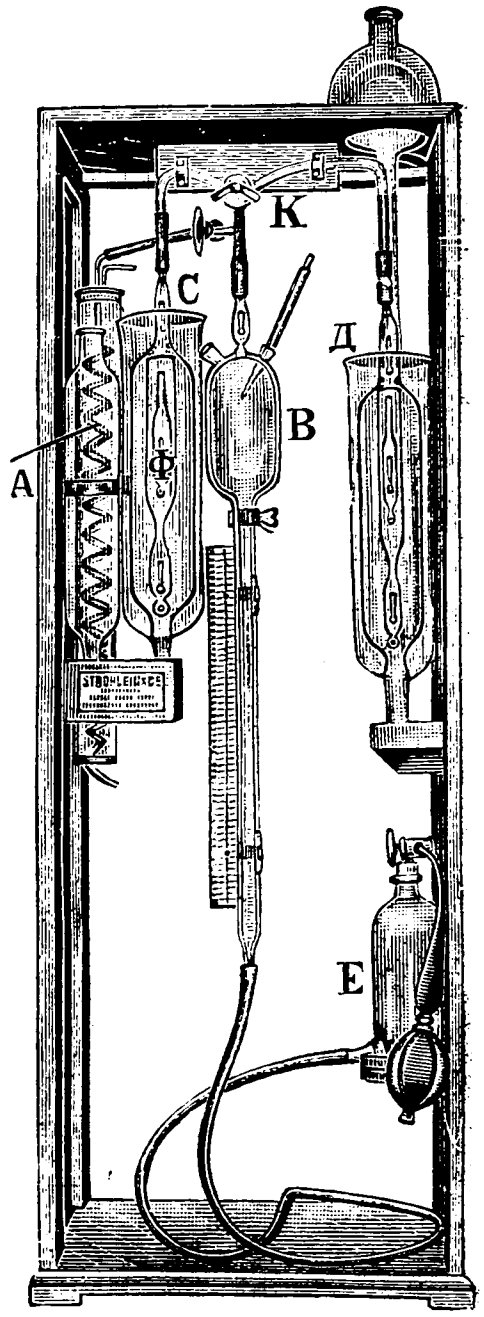

Рис. 19. Аппарат Вюрца новейшей конструкции.

Производство определения. Навеску исследуемого материала берут в зависимости от содержания углерода в пробе: до 0,5% — 2 *г*, выше 0,5% — 1 *г*, выше 1,5% — 0,5 *г*, выше 4% — 0,2 *г*. Прежде чем приступить к определению, через весь аппарат медленно пропускают кислород в течение 5 мин. (температура печи должна быть 1150—1200°), затем прерывают ток кислорода и наполняют бю-

ретку жидкостью; далее вдвигают лодочку с навеской медным или железным крюком в горячее место фарфоровой трубки, быстро соединяют трубку с аппаратом и пускают медленно через трубку кислород до начала горения, а затем увеличивают ток кислорода, чтобы горение закончилось в течение 1 мин. При этом надо остерегаться пропускать слишком сильный ток кислорода, иначе может случиться, что бюретка наполнится кислородом скорее, чем углекислота достигнет сосуда. При требуемой температуре и правильном притоке кислорода жидкость в бюретке вначале опускается, затем останавливается до окончания сгорания, потом снова начинает быстро падать, при этом кислород полностью вытесняет образовавшуюся углекислоту в бюретку, жидкость устанавливается на нуле. После этого разъединяют аппарат от трубки для сжигания, прекращают ток кислорода, закрывают кран бюретки. При помощи крана K соединяют с поглотительным сосудом и перегоняют газ в сосуд D, а из него посредством того же крана переводят газ в левый сосуд C и обратно в бюретку. Получающееся уменьшение объема соответствует содержанию углекислоты. К полученным результатам должны быть сделаны поправки на температуру и давление. Эти поправки делаются по таблице, прилагаемой к аппарату [1]. Определение углерода вышеописанным методом производится в течение 5—6 мин. При испытании легированных сталей и ферросплавов необходимо прибавлять присадки, как указывалось при весовом методе определения углерода.

Определение графита и углерода отжига

Принцип. При растворении железа в горячей кислоте графит и углерод отжига остаются нерастворенными. Их определяют вместе, так как отделить не представляется возможным. Осадок собирается на асбестовом фильтре и после промывки и высушивания определяется сжиганием в струе кислорода или же мокрым путем.

Производство определения. Навеска стали 1—3 *г* (или чугуна 0,2—0,5 *г*) помещается в стаканчик емкостью 300 *см*^{3} и растворяется в 25—75 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,2). Во время бурной реакции стакан охлаждается холодной водой. По окончании бурной реакции стакан нагревают на водяной бане, после растворения разбавляют водой, дают осадку отстояться и затем фильтруют через прочный асбестовый фильтр (полноту растворения проверяют магнитом) [1]; осадок промывают горячей водой, затем 5% раствором КОН, вновь 2 раза горячей водой, затем разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и, наконец, горячей водой. Чтобы быстрее шло фильтрование, надо не давать жидкости стекать полностью. Промытый осадок переносят в прокаленную фарфоровую или шамотовую лодочку, тщательно снимая пинцетом с воронки осадок, вытирают воронку кусочком сухого асбеста, который кладут тоже в лодочку. Влажный фильтр сушат в сушильном шкафу при 105° и сжигают в электрической печи, применяемой для определения общего содержания углерода; желательно производить сожжение при температуре 700°. Если материал содержит много кремния, который впоследствии

[1] См. таблицу в конце книги.

забивает фильтр, то после растворения навески прибавляют 1—2 $см^3$ фтористоводородной кислоты, ставят стакан на водяную или песчаную баню, при этом кремнекислота улетучивается. Раствор разбавляют водой и затем поступают, как указано выше.

Определение связанного углерода

При растворении стали в холодной разбавленной кислоте вместе с графитом и углеродом отжига остается нерастворенным и связанный углерод карбида Fe_3C.

Производство определения. В эрленмейеровской колбе, закрытой пробкой с двумя отверстиями, удаляют воздух, пропуская через одно из отверстий водород, затем быстро открывают пробку и наливают холодной разбавленной серной кислоты (1 : 10). Растворение ведут на холоду, во все время растворения пропускается водород. Процесс совершается очень медленно и заканчивается в 2—3 дня. Осадок отфильтровывают через асбест и углерод определяют сжиганием. Графит определяют из отдельной навески.

Определение углерода закала.

Определяют углерод общий в электрической печи сжиганием в токе кислорода. Разность между общим углеродом и суммой графита, углерода отжига и карбида даст углерод закала.

Колориметрический способ определения углерода по методу Эггерца

Принцип. При растворении стали в азотной кислоте растворяется также связанный с железом углерод, окрашивая жидкость в зависимости от содержания углерода более или менее в темно-коричневый цвет. Цвет испытуемого раствора сравнивают с образцом с известным содержанием углерода (нормалью). При растворении стали в горячей кислоте химически связанный углерод частично растворяется, частично же улетучивается в виде углеводородов, как указано на стр. 73. Химически не связанный углерод остается нерастворенным в виде графита и углерода отжига: отсюда следует, что колориметрическим способом определяют только углерод, химически связанный.

Углерод закала при растворении в горячей кислоте улетучивается в виде углеводородов, из чего следует, что окраска раствора зависит только от содержания растворенного карбидного углерода. Исследования показали, что во всех сортах сталей отношение карбидного углерода к углероду закала находится в определенной зависимости, но это только в том случае, если железо медленно охлаждено, но не закалено, так как в закаленной стали это соотношение изменяется.

Закаленный материал при растворении дает более слабое окрашивание, чем медленно охлажденный при одном и том же общем содержании углерода. Лучшие результаты получаются при одинаковой обработке испытуемых образцов. Для сравнения берут образцы, полученные одним и тем же способом, что и испытуемый; так, например, мартеновскую сталь сравнивают с мартеновской, бессемеров-

скую — с бессемеровскоїї и т. д. Нормальная сталь, в которой углерод определен весовым путем, должна содержать углерода немного больше, чем испытуемая. Для твердых сортов сталей целесообразно употреблять нормальную сталь с 1% углерода, для менее твердых 0,6—0,4%, для мягкого материала — 0,3—0,15%. Хромоникелевые стали для колориметрического определения углерода непригодны, так как хром и никель сообщают раствору зеленовато-желтый цвет. Употребляемая для растворения азотная кислота должна быть свободна от соляной, так как хлориды железа окрашивают раствор в желтый цвет. Лучше всего брать азотную кислоту (уд. вес 1,25—1,3). Присутствие фосфора, силиция не имеет никакого влияния на определение, так же как и следы марганца.

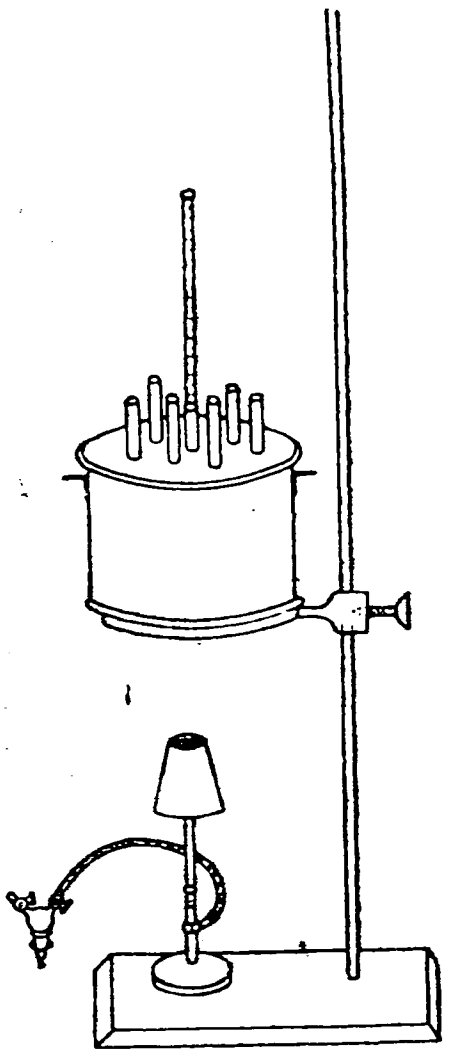

Рис. 20. Парафиновая баня для определения углерода по Эггерцу.

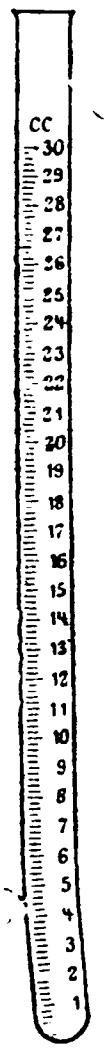

Рис. 21. Измерительные цилиндры.

Азотнокислое железо изменяет окраску жидкости только в том случае, если раствор разбавлен меньше, чем 8 *см*³.

Производство определения. Нормальную и испытуемую сталь помещают в пробирки 123 *мм* длиной и 15 *мм* шириной в количестве по 0,1 *г*. Растворяют в 5 *см*³ азотной кислоты, свободной от хлора. Пробирки помещают в сосуд с холодной водой. После того как бурная реакция окончилась, пробирки помещают в парафиновую баню (рис. 20), нагретую до 135°, наблюдая при этом, чтобы температура бани не была ниже 125°. Растворение продолжается около 5 мин., после чего вынимают пробирки, вытирают тщательно приставший к ним парафин и ставят их в сосуд с холодной водой, предохранив от солнечного света. После охлаждения раствор переливают в градуированные цилиндры с притертыми пробками (рис. 21), разбавляют водой до тех пор, пока цвет испытуемой пробы не совпадает со цветом нормальной.

Для сравнения окрасок пользуются ящиком-штативом (рис. 22) или же предложенной Эггерцем камерой (рис. 23). При сравнении окраски цилиндры попеременно переставляют то с левой, то с правой стороны, так как обычно окраска в левом цилиндре темнее, чем в правом.

Содержание углерода рассчитывают по следующей формуле:

$$x = \frac{C \cdot P}{n}$$

где n — количество раствора нормальной стали в куб. сантиметрах,

C — процентное содержание углерода в нормальной стали, P — количество раствора испытуемой стали.

Определение марганца в стали

Марганец с углеродом образует карбид состава Mn_3C, а также ряд двойных карбидов, например Fe_3C, $4Mn_3C$, Fe_3C, $2Mn_3C$ и др. С железом марганец и его карбиды могут образовывать твердые растворы.

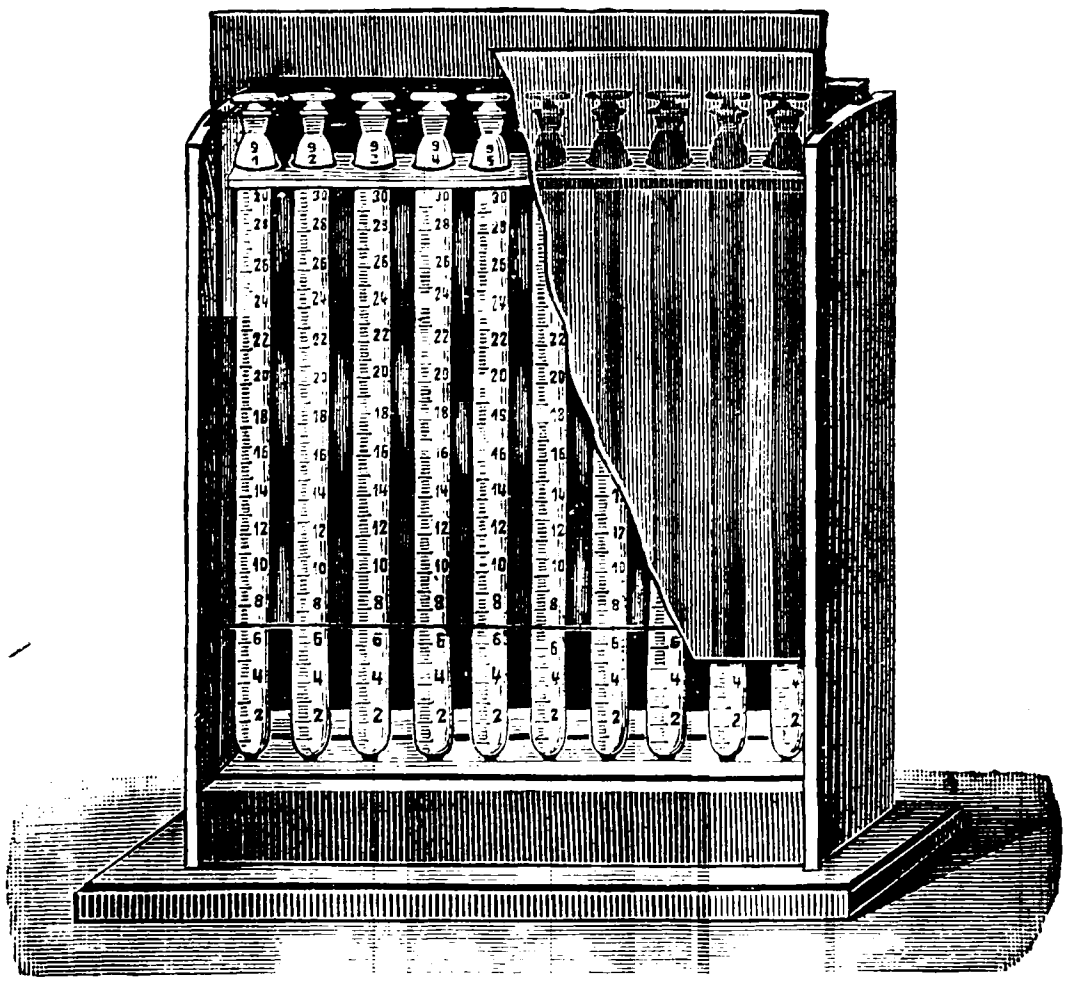

Рис. 22. Штатив для определения углерода по Эггерцу.

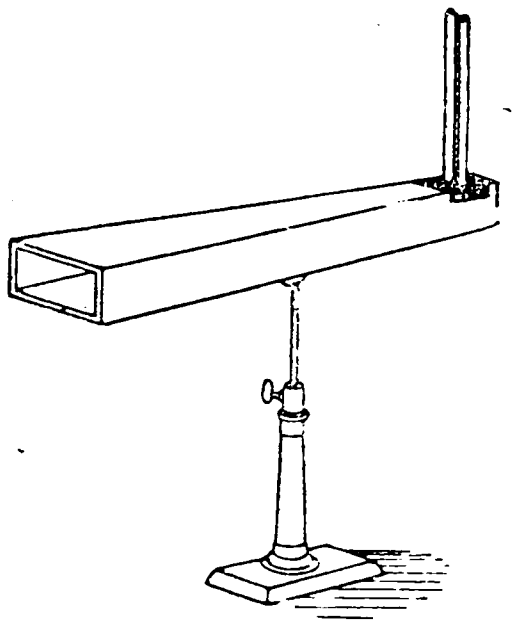

Рис. 23. Камера Эггерца.

В стали марганец может находиться также в виде сернистого марганца MnS. В обыкновенной углеродистой стали марганец встречается в количестве 0,1—1,5%.

Из сталей с высоким содержанием марганца наиболее употребительна так называемая сталь Гадфильда, содержащая 11—14% марганца при 1—1,2% углерода. В чугунах содержание марганца зависит от их сорта:

В предельном чугуне от	1,0—2,5%
В литейном чугуне	0,5— 1%
В зеркальном низкопроцентном. чугуне	10 — 14%
В высокопроцентном чугуне	18 — 22%
Силикошпигеле	18 — 21%
Ферромарганце	75 — 82%

Способ Фольгарда-Вольфа

Принцип. Соли закиси марганца, реагируя с марганцевокислым калием в нейтральном или слабо щелочном растворе, образуют гидраты 4-валентного марганца H_2MnO_3.

Упрощенная схема реакции такова:

$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 7H_2O = 2KCl + 5H_2MnO_3 + 4HCl.$$

Однако реакция не идет в точности по указанной схеме и отношение молекул $MnCl_2$ и $KMnO_4$ не равно в точности 3 : 2, так как марганец выпадает в виде осадка переменного состава, содержащего различные степени окисления марганца. В присутствии значительного количества солей бария, кальция или цинка марганец выпадает в 4-валентной форме в виде манганитов указанных металлов. В этом случае возможно применять указанную выше схему.

Для сообщения раствору слабо щелочной реакции применяется окись цинка. Окись цинка поддерживает щелочность на том уровне, когда все железо осаждается, а весь марганец остается в растворе. Таким образом по указанному способу можно определить марганец в присутствии железа.

Производство определения. Берут следующие навески:

а) для серого чугуна и железа в зависимости от содержания марганца 3—5 *г*;

б) для шпигеля и белого чугуна 2—3 *г*;

в) для ферромарганца 0,5—1 *г*.

Навеску растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,124), для *а* берут 30—45 $см^3$, для *б* 25—35 $см^3$, для *в* 10—20 $см^3$ кислоты. Растворение ведут в колбе Эрленмейера, покрытой воронкой. Если при растворении остается значительный остаток, который может содержать в себе кроме кремневой кислоты также и марганец, то прибавляют несколько капель плавиковой кислоты (стр. 10) и кипятят несколько минут, не выпаривая, однако, сильно раствора.

При анализе ферросилиция прибавление плавиковой кислоты необходимо. Раствор несколько охлаждают, иначе при дальнейшем прибавлении бертолетовой соли большая часть последней вспыхивает; не окисляя, разбавляют водой до 200 $см^3$ и прибавляют для окисления железа бертолетовой соли (при навеске 5 *г* — 2,5 *г*, при навеске 3 *г* — 1,5 *г*, при навеске 2 *г* — 1 *г* и при навеске ферромарганца 0,5 — 1 *г* бертолетовой соли), нагревают до кипения и кипятят до исчезновения запаха хлора.

После этого каплю раствора пробуют на полноту окисления железа. Раствор, охлажденный до комнатной температуры, переводят в измерительную колбу и, если раствор свободен от графита, берут 100 $см^3$ раствора, нагревают приблизительно до 50°, прибавляют окиси цинка и поступают, как указано выше.

Если раствор содержит графит, который влияет на раствор перманганата, то раствор фильтруют из измерительной колбы через складчатый фильтр, а затем уже отбирают 100 $см^3$ для дальнейшего анализа.

При пробах с большим содержанием марганца выпавшее железо часто плохо отседает. В таких случаях прибавляют окиси цинка столько, чтобы на дне колбы был заметен маленький избыток окиси цинка. Затем нагревают до кипения и титруют. Выпадающая при этом гидроокись цинка увлекает на дно гидроокись железа и раствор становится прозрачным.

Ввиду того что для удаления хлора раствор приходится слишком

долго кипятить, для ускорения анализа можно поступать следующим образом.

Навеску растворяют в круглодонной колбе или фарфоровой чашке в 25—60 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,2). При бурном растворении колбу охлаждают в холодной воде и затем нагревают до полного растворения. К еще горячему раствору прибавляют серной кислоты 1 : 1 (1 $г$ навески 10 $см^3$ кислоты) и нагревают на голом огне при непрерывном повертывании колбы до удаления азотной кислоты. После охлаждения осторожно прибавляют 300 $см^3$ воды и нагревают (не слишком) до полного растворения сульфатов. Раствор после этого переводят в мерную колбу и поступают дальше, как указано выше.

Способ Фольгарда применим для всех сортов сталей, не исключая молибденовых, ванадиевых и кобальтовых.

В хромовых сталях осадок гидроокиси железа необходимо отфильтровывать.

Определение марганца по способу Гампе и Укека

Принцип. Бертолетовая соль, разлагаясь в присутствии азотной кислоты по уравнению:

$$KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3$$
$$3HClO_3 = 2ClO_2 + H_2O + HClO_4$$

окисляет марганец в MnO_2:

$$Mn(NO_3)_2 + 2HClO_3 = MnO_2 + 2HNO_3 + 2ClO_2$$
$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$$

Выпавшая перекись марганца растворяется в щавелевой кислоте, окисляя последнюю по уравнению:

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Раствор щавелевой кислоты приготовляется так, чтобы 1 $см^3$ его соответствовал 1 $см^3$ раствора перманганата, что значительно упрощает вычисление.

Щавелевая кислота вводится в определенном количестве, и избыток ее оттитровывается обратно перманганатом. Как видно из уравнения, $1Mn = 1H_2C_2O_4$. По количеству окисленной щавелевой кислоты вычисляют содержание марганца. Вместо щавелевой кислоты иногда употребляют сернокислую закись железа, которая также окисляется перекисью марганца:

$$Mn_2O + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Производство определения. Берут навеску для железа и стали 3—4 $г$, для чугуна 2 $г$, для шпигеля 0,5 $г$, для ферромарганца 0,3 $г$ и растворяют в покрытой воронкой колбе Эрленмейера емкостью 500 $см^3$ в 70 $см^3$ азотной кислоте (уд. вес 1,2); азотная кислота должна быть взята в избытке так, чтобы после растворения железа ее было

достаточно для разрушения бертолетовой соли. (Если брать крепкую азотную кислоту — уд. вес 1,4, то при прибавлении происходит вспышка бертолетовой соли, большая часть которой быстро разлагается, не успев полностью окислить).

По окончании бурного растворения навески (если вначале растворение идет слишком бурно, колбу ставят в холодную воду) раствор медленно доводят до кипения и кипятят до удаления бурых паров окислов азота. После этого прибавляют к кипящему раствору 12 *г* бертолетовой соли и продолжают кипятить, пока раствор упарится приблизительно до 20—30 *см*^{3}; раствор при этом делается концентрированным и перекись марганца выделяется. Выпаривание раствора следует вести на малом огне, иначе осадок перекиси марганца становится слишком плотным и медленно растворяется в щавелевой кислоте; кроме того нужно следить за тем, чтобы во время выпаривания раствора осадки как MnO_2, так и могущие образоваться окислы железа, не приставали в стенкам колбы; для этого нужно время от времени встряхивать жидкость в колбе, смывая приставшие осадки со стенок. После выпаривания раствор несколько охлаждают, но не сильно, иначе могут выпасть трудно растворимые соли, и разбавляют холодной водой до 200 *см*^{3}, приливая воду по стенкам колбы так, чтобы не взмутить осадка. Прозрачную жидкость над осадком сливают через хорошо фильтрующий асбестовый фильтр (стр. 263). Когда вся жидкость слита, осадок переводят на фильтр и промывают колбу и фильтр холодной водой, к которой, для того чтобы избежать прохождения осадка через фильтр, прибавлена серная кислота (30 *см*^{3} H_2SO_4 концентрации 1 : 4 — 1 *л* H_2O). Фильтр следует промывать, не взмучивая осадка, иначе последний может пройти через фильтр. Осадок промывают до тех пор, пока промывные воды не окрашивают больше иодокрахмальную бумату в синий цвет.

Фильтровать можно и через обыкновенные быстрофильтрующие фильтры, лучше всего складывая их по два вместе. Приставший к стенкам колбы осадок оставляют в колбе, но хорошо промывают ее водой.

Чтобы убедиться в полноте осаждения марганца, к небольшому количеству фильтрата прибавляют азотнокислого серебра и персульфата аммония и кипятят.

Раствор не должен окрашиваться в красный цвет.

После того как осадок промыт, его вместе с фильтром переносят обратно в колбу и прибавляют из бюретки точно отмеренное количество кубических сантиметров раствора $C_2H_2O_4$, отношение которой к раствору $KMnO_4$ предварительно установлено. Затем наливают в колбу приблизительно 200 *см*^{3} теплой воды и энергичным помешиванием разбивают фильтр, после чего раствору дают постоять в теплом месте до полного растворения осадка. Если осадок не растворяется, прибавляют еще щавелевой кислоты. После полного растворения осадка избыток щавелевой кислоты оттитровывают перманганатом до розового окрашивания.

Пример. Отношение $C_2H_2O_4$ к $KMnO_4$ равно 10 : 10.
Для растворения MnO_2 прибавлено 10 *см*^{3} $C_2H_2O_4$. На титрование избытка $C_2H_2O_4$ пошло 4,7 *см*^{3} $KMnO_4$. 1 *см*^{3} $KMnO_4$ при навеске 4 *г* соответствует 0,1073% Mn.

Следовательно,

$$10{,}0 - 4{,}7 = 5{,}3 \ см^3$$

$$5{,}3 \cdot 0{,}1073 = 0{,}57\% \ Mn$$

Раствор должен содержать только нитраты. хлористых солей в растворе быть не должно. Большое количество серной кислоты также вредит определению. Присутствие меди и никеля не вредит.

Для сталей с большим содержанием кремния способ непригоден, так как выпадающая кремневая кислота слишком замедляет фильтрование. Способ непригоден также для материалов, содержащих большое количество фосфора, так как в этом случае марганец остается в растворе в виде солей фосфорной кислоты.

Быстрый способ определения марганца — способ Проктера Смита — (Procter Smith)

Принцип. Если к азотнокислому или сернокислому раствору соли марганца прибавить в присутствии азотнокислого серебра персульфата аммония, то марганец окисляется в марганцевую кислоту, количество которой может быть определено восстановлением мышьяковистой кислотой.

Реакции идут по следующим уравнениям в сернокислом растворе:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

$$2HMnO_4 + 5As(OH)_3 + 2H_2SO_4 = 5H_3AsO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

В присутствии азотнокислого серебра марганец полностью окисляется. Серебро служит передатчиком кислорода (катализатором), причем образуется перекись серебра. Соль серебра должна быть прибавлена лишь в незначительном количестве, иначе серебро выделяется в виде перекиси.

Титр мышьяковистой кислоты устанавливают по нормали, т. е. по стали с известным содержанием Mn. При определении анализа серого чугуна для установки титра пользуются серым чугуном с определенным содержанием Mn. Приготовление растворов — см. стр. 259.

Производство определения. *Сталь, содержащая до 1,75%* Mn. 0,2 *г* стружек растворяют в колбе Эрленмейера на 300 *см*^{3} в 10 *см*^{3} азотной кислоты (1 : 1), предварительно смочив стружки несколькими каплями воды для более быстрого растворения. Раствор кипятят до удаления бурых паров окислов азота, не сгущая при этом раствора. Затем прибавляют 40 *см*^{3} раствора азотнокислого серебра (раствора *а*) и 4 *см*^{3} раствора надсернокислого аммония, ставят колбу в водяную ванну с температурой 60° и нагревают не менее 5 мин. Избыток персульфата аммония разлагается при этом с выделением кислорода.

Полезно время от времени встряхивать колбу. Персульфат аммония должен разложиться при этом полностью, что заметно по прекращению выделения пузырьков при встряхивании колбы.

После этого колбу быстро охлаждают, прибавляют 50 *см*^{3} раствора поваренной соли и титруют мышьяковистой кислотой. При титровании рекомендуется подложить под колбу черную бумагу.

Число употребленных куб. сантиметров мышьяковистой кислоты, помноженное при соответствующей установке титра на 0,1, даст процентное содержание марганца.

Сталь, содержащая 1,75—3,5% Mn. 0,1 *г* стружек исследуется, как указано выше. Для титрования берется раствор мышьяковистой кислоты, установленный по нормальной стали с 1,5% Mn. Число пошедших на титрование куб. сантиметров мышьяковистой кислоты умножается на 2.

В. Сталь, содержащая 3,5—7% Mn. Навеску стали 0,5 *г* растворяют в 20—25 $см^3$ азотной кислоты, кипятят до удаления бурых паров, охлаждают, переливают в измерительную колбу на 250 $см^3$, разбавляют до метки, перемешивают и отбирают пипеткой 25 $см^3$ раствора в колбу Эрленмейера. К раствору прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты (1 : 1), 40 $см^3$ азотнокислого серебра, 4 $см^3$ надсернокислого аммония и дальше поступают, как описано выше.

Так как в работу в этом случае взято 0,05 *г* навески, то процентное содержание марганца вычисляют, умножив пошедшее на титрование количество куб. сантиметров мышьяковистой кислоты на 0.4.

Определение Mn в чугуне

А. Белый чугун. Белый чугун анализируется подобно стали. Пробу измельчают в стальной ступке и берут навеску 0,2 *г*.

Б. Серый чугун. Навеску стружек 0,2 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 300 $см^3$ в 50 $см^3$ азотной кислоты (1 : 1). Азотную кислоту вследствие сильного образования пены прибавляют маленькими порциями. После растворения жидкость несколько выпаривают, охлаждают, переводят в измерительную колбу в 250 $см^3$, доводят до метки, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу Эрленмейера. От фильтрата отбирают пипеткой 25 $см^3$ раствора в колбу Эрленмейера, прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты (1 : 1), 40 $см^3$ азотнокислого серебра и 4 $см^3$ надсернокислого аммония и дальше поступают, как указано выше.

Колориметрическое определение Mn

Принцип. Если нагревать азотнокислый раствор железа, содержащий марганец, с перекисью свинца, то марганец окисляется в марганцевую кислоту, и жидкость окрашивается в малиновый цвет [1]:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Раствор разбавляют до определенного объема и сравнивают его окраску с окраской раствора перманганата, содержание марганца в котором известно. При одинаковой окраске оба раствора содержат одинаковое количество марганца.

Приготовление стандартного раствора перманганата. Растворяют 0,072 *г* чистого кристаллического перманганата в воде и разбавляют

[1] Этот способ дает отрицательные результаты в присутствии большого количества HCl или хлористых соединений, так как последние разрушают марганцевую кислоту:

$$HMnO_4 + 7HCl = 4H_2O + MnCl_2 + 5Cl.$$

в измерительной колбе на 500 *см*³ до метки. 1 *см*³ такого раствора содержит 0,05 *мг* марганца. Раствор сохраняют в хорошо закрытой и защищенной от света склянке. В таком состоянии он может сохраняться неизменным около 3 недель.

Производство определения. Растворяют в стакане 0,2 *г* железа в 15—20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2) нагревают до кипения и кипятят до удаления паров окислов азота. Раствор после этого охлаждают, смывают, не фильтруя, в измерительную колбу на 100 *см*³, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Затем отбирают пипеткой из колбы 10 *см*³ раствора в стакан на 75 *см*³, прибавляют 2 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), накрывают стакан часовым стеклом и доводят жидкость до начала кипения. Приподняв стекло, прибавляют к раствору около 0,5 *г* (на кончике перочинного ножа) перекиси свинца. Большой избыток перекиси свинца может привести к неверным результатам.

После этого жидкость кипятят около 2 мин. Если после некоторого времени высадится избыток перекиси свинца, то окрашенную в красный цвет жидкость фильтруют через асбестовый фильтр[1], не перенося осадка на фильтр в измерительный цилиндр, такой же, как при определении углерода по способу Эггерца.

К осадку в стакане, не взмучивая его, приливают около 5 *см*³ воды и осторожно промывают этой жидкостью асбестовый фильтр. Промывание ведут до тех пор, пока промывная вода не станет совершенно бесцветной. После этого цилиндр закрывают стеклянной пробкой и жидкость в нем хорошо перемешивают.

В другой измерительный цилиндр наливают раствора перманганата от 1 до 4 *см*³, смотря по интенсивности окраски испытуемого раствора, и разбавляют водой до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих цилиндрах не будет одинаковой.

При сравнении может быть применим с удобством тот же ящик (стр. 83), что и при способе Эггерца.

Этот способ хорошо применим ко всем сортам стали, содержание марганца в которых не превышает 1%.

Расчет. Если объем испытуемого раствора в цилиндре V_1, а перманганата V_2, то процентное содержание Mn вычисляется по следующей пропорции:

$$V_1 : V_2 = 0{,}05 \text{ мг} : x$$

$$x = \frac{V_2 \cdot 0{,}05}{V_1}$$

Определение P в стали

Фосфор в стали находится в виде твердого раствора с железом, при достаточном содержании фосфора сталь становится хладноломкой.

Хрупкость стали увеличивается с увеличением углерода; в угле-

---

[1] Асбестовый фильтр приготовляют из прокаленного асбеста. Фильтр перед употреблением должен быть промыт, сначала перманганатом, затем водой, до полного исчезновения окраски. Это необходимо, чтобы окислить вещества, которые могут находиться на фильтре и восстанавливать перманганат. Фильтр может быть употреблен несколько раз.

родистом железе фосфор вместе с железом (ферритом) и карбидом железа образует хрупкую тройную эвтектику.

В машиноделочных сталях выше 0,05% фосфора не допускается. В качественных сталях содержание фосфора должно быть минимальным. Только в исключительных случаях, как, например, для таечного железа, с целью получения чистой нарезки содержание фосфора допускается до 0,40%.

Принцип. При растворении железа в азотной кислоте фосфор окисляется в фосфорную кислоту по следующей реакции:

$$3P_2 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3PO_4 + 10NO$$

Фосфорная кислота осаждается молибденовокислым аммонием из азотнокислого раствора при слабом нагревании в виде желтого осадка следующего состава:

$$(NH_4)_3 \quad PO_4 \cdot 12MoO_3$$

Окисление бывает неполным: часть фосфора окисляется в фосфористую кислоту, не осаждаемую молибденовокислым аммонием, а потому ее предварительно окисляют или прокаливанием или же кипячением с $KMnO_4$. Марганцевокислый калий обусловливает выделение перекиси марганца, которая растворяется в соляной или щавелевой кислотах или же восстанавливается сернокислым железом (закисным).

Щавелевая кислота не должна быть в избытке, так как она вредит осаждению. Свободные соляная и серная кислоты, а также концентрированная азотная кислота вредят полному выпадению фосфора.

Хлориды выпадению фосфора не мешают. Азотнокислый же аммоний, наоборот, способствует полному выделению осадка.

Содержание мышьяка, если его не более 0,1%, не вредит определению фосфора, при большем же содержании мышьяк должен быть удален. Титан, ванадий и вольфрам также влияют на определение фосфора, образуя комплексные соединения, выпадающие вместе с молибденовым осадком, особенно при нагревании. Вольфрам, ванадий и титан необходимо предварительно отделить. Ванадий должен быть или отделен или предварительно восстановлен. Кремний, если его находится в стали больше чем 0,3%, необходимо отфильтровать.

Для количественного осаждения фосфорной кислоты необходимо строго соблюдать концентрации азотной кислоты и молибденовокислого аммония.

Объем, из которого осаждается фосфорная кислота, должен быть в 4—5 раз меньше объема раствора молибденовокислого аммония, поэтому осаждение фосфорной кислоты ведется из концентрированных растворов. Обычно количество молибденовокислого аммония должно быть минимум в 2 раза больше потребного теоретического количества. Осаждение фосфорной кислоты ведется при температуре не выше 60°: длительная выдержка раствора после осаждения не рекомендуется, иначе может выпасть осадок молибденовой кислоты.

Необходимо также соблюдать последовательность прибавления растворов: вначале добавляется молибденовокислый аммоний, а после начала образования осадка — азотнокислый аммоний.

В полученном осадке фосфорномолибденовокислого аммония фосфор может быть определен как весовым, так и объемным способом.

Определение фосфора весовым путем

Навеску испытуемой стали 1 *г* растворяют в эрленмейеровскоїі колбе на 200—250 *см*³ в 20 *см*³ азотноїі кислоты (уд. вес 1,2). По окончании бурноїі реакции растворения раствор кипятят до удаления бурых паров окислов азота, прибавляют 2 *см*³ 2% раствора $KMnO_4$ и кипятят до малого объема. Выделившуюся перекись марганца растворяют в 2 *см*³ HCl (уд. вес 1,19) и окончательно выпаривают на малом огне до 8—10 *см*³. К охлажденному до 40—45° раствору прибавляют 25 *см*³ раствора молибденовокислого аммония, предварительно подогретого также до 40—45°, а затем 20 *см*³ 5% раствора азотнокислого аммония (можно давать соответствующее весовое количество NH_4NO_3 в кристаллах). Жидкость с выпавшим осадком энергично взбалтывают в течение 1 мин. и дают осадку отстояться в теплой водяноїі бане (не выше 60°) в течение 20—30 мин. После отстаивания осадка раствор фильтруют, осадок промывают 1% раствором NH_4NO_3, а под конец чистоїі холодноїі водоїі, до полного удаления железа (промывные воды пробуют роданистым аммонием).

Промытый осадок фосфорномолибденовоїі соли растворяют на фильтре в слабом теплом растворе аммиака (1 ч. 25% $NH_4(OH)$ + 9 ч. H_2O) во взвешенную фарфоровую чашечку или тигель и поступают дальше, как указано на стр. 20.

Определение P осаждением магнезиальной смесью.

Полученный по предыдущему, промытый на фильтре осадок растворяют в разбавленном аммиаке в колбе, в которой велось осаждение. К раствору прибавляют концентрированноїі соляноїі кислоты до появления слабоїі желтой мути. К подготовленному таким образом раствору прибавляют 25 *см*³ раствора магнезиальноїі смеси (приготовление см. стр. 120) и $^1/_3$ по объему аммиака. Фосфор выпадает при этом в виде $MgNH_4PO_4$.

$$(HN_4)_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + 2NH_4Cl + H_2O$$

Осадку дают отстояться в течение 4—5 час. в холодном месте, затем раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают холодным 1% раствором аммиака, а под конец чистоїі холодноїі водоїі. Промытый осадок прокаливают, сначала при низкоїі температуре, а затем сильно, до белого цвета, охлаждают и взвешивают в виде $Mg_2P_2O_7$.

$$2MgNH_4PO_4 = 2NH_3 + Mg_2P_2O_7 + H_2O$$

Определение P объемным путем

Принцип. Осадок фосфорномолибденовоїі соли растворяется в едкоїі щелочи по уравнению:

$$2[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3] + 46NaOH = 2(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 22H_2O$$

Избыток щелочи оттитровывается кислотой.

Можно растворять осадок в титрованном растворе буры.

Приготовление растворов и установка титров см. стр. 258.

Производство определения. Полученный по предыдущему промытый осадок переносят обратно в ту же колбу, в которой велось осаждение; предварительно тщательно прополоскав колбу дестиллированной водой, прибавляют из бюретки титрованного раствора NaOH от 10 до 20 $см^3$ в зависимости от содержания фосфора. фильтр с осадком разбивают стеклянной палочкой или энергичным взбалтыванием, прибавляют немного прокипяченной воды (15—20 $см^3$) и оставляют стоять до полного растворения осадка. Затем раствор разбавляют холодной, хорошо прокипяченной (нейтральной) водой до 100—120 $см^3$ и титруют азотной кислотой с фенолфталеином.

Быстрый способ определени P

1 *г* стружки смачивают в колбе Эрленмейера на 25 $см^3$ несколькими каплями дестиллированной воды (для более быстрого растворения) и растворяют при слабом нагревании 15 $см^3$ азотной кислоты (1 : 1). После полного растворения стружки прибавляют 5 $см^3$ раствора перманганата, кипятят 1—2 мин., прибавляют 5 $см^3$ соляной кислоты и продолжают кипячение, пока большая часть кислоты выпарится. Охладив немного раствор, прибавляют 10 $см^3$ аммиака и тотчас же окисляют 1—3 $см^3$ азотной кислоты. Раствор при этом должен стать прозрачным. При помутнении раствор несколько подогревают и в случае необходимости прибавляют еще 1—2 $см^3$ азотной кислоты. К прозрачному теплому раствору (не выше 70°) приливают при помешивании 20 $см^3$ молибденового раствора. Раствор подогревают до 65° (с термометром), прибавляют 2—3 капли аммиака и затем сильно взбалтывают около ½ мин., чтобы ускорить выпадение осадка. Осадку дают постоять около 5 мин.. быстро охлаждают колбу и фильтруют [1]. Колбу и фильтр промывают от кислоты раствором азотнокислого калия, после чего фильтр с осадком переводят в ту же колбу, где велось осаждение, приливают из бюретки 10 $см^3$ едкого натра, хорошо встряхивают для лучшего и быстрого растворения желтого осадка, разбавляют около 25 $см^3$ нейтральной воды, хорошо взбалтывают и оставляют стоять не менее чем ½ мин.

Жидкость должна быть яркокрасной. Если же она бесцветна или окрашена только слегка, то добавляют еще 5—10 $см^3$ едкого натра. Раствор титруют азотной кислотой до исчезновения окрашивания.

При соответствующей установке титра число употребленных куб. сантиметров едкого натра, помноженное на 0,01, дает при навеске в 1 *г* непосредственно процентное содержание фосфора. Например:

Осадок растворен в	10,0	$см^3$ натровой щелочи
Титровано обратно	5,8	„ азотной кислоты
Израсходовано	4,2	$см^3$ натровой щелочи

$$4{,}2 \cdot 0{,}01 = 0{,}042\%\ \text{P}$$

[1] Для фильтрования употребляются фильтровальные трубочки с узким, но плотным и хорошо фильтрующим фильтром из асбеста.

Необходимые растворы

1) Раствор марганцевокислого калия: 20 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* дестиллированной воды.

2) Раствор фенолфталеина: 10 *г* фенолфталеина в 1 *л* чистого спирта.

3) Нейтральный раствор азотнокислого калия или аммония для промывания: 100 *г* азотнокислого калия растворяют в 10 *л* воды, прибавляют 1 *см*³ раствора фенолфталеина и смешивают с едким кали до слабокрасной окраски; затем прибавляют азотной кислоты до исчезновения окрашивания.

4) Нейтральная вода: 1 *л* дестиллированной прокипяченной воды смешивают с 5 *см*³ фенолфталеина, прибавляют едкого кали или натра до слабого окрашивания и титруют обратно азотной кислотой до исчезновения окрашивания.

5) Раствор молибденовокислого аммония: 150 *г* молибденовокислого аммония растворяют при слабом нагревании в 1 *л* дестиллированной воды, к которой прибавлено 10—15 *см*³ аммиака. Прозрачный раствор вливают в 1 *л* азотной кислоты (1 : 1), но не наоборот, иначе может выпасть молибденовая кислота.

6) Титрованный раствор едкого натра: 35 *г* чистого едкого натра растворяют в воде и разбавляют до 10 *л* водой. Раствор устанавливается по щавелевой или серной кислоте.

1 *см*³ раствора NaOH должен соответствовать 0,0001 *г* фосфора (см. приготовление раствора мышьяковистой кислоты, стр. 258).

7) Титрованный раствор азотной кислоты: 100 *см*³ азотной кислоты (1 : 1) разбавляют дестиллированной водой до 10 *л* и устанавливают по едкому натру. 1 *см*³ раствора должен соответствовать 1 *см*³ титрованного раствора едкого натра.

Для быстрого отфильтрования и промывания осадка удобно применять фильтровальные трубки, приготовляемые следующим образом: вниз кладут стеклянной ваты так, чтобы она при слабом выдувании не могла вылететь; на стеклянную вату сливают асбест. отмученный большим количеством воды, чтобы образовался не слишком толстый, но плотный, хорошо фильтрующий фильтр. Для каждого сорта асбеста условия изготовления хорошего фильтра различны. Асбест должен быть длинноволокнистый и хорошего качества. Асбест наскребают и кипятят в разбавленной 2—3% соляной кислоте, фильтруют и промывают дестиллированной водой до удаления кислоты; приготовленный таким образом асбест отмучивают в воде и приготовляют фильтр.

При изготовлении фильтра асбест не следует прижимать, так как тогда фильтр будет плохо фильтровать.

Колориметрическое определение P

Принцип. Способ основан на том, что раствор фосфорномолибденовокислого ванадия окрашен в желтый цвет. Окрашивание пропорционально содержанию фосфора. Необходимые растворы:

1) Раствор $KMnO_4$ 8 *г* в 1 *л* H_2O.

2) Раствор H_2O_2 100 *см*³ HNO_3 + 900 *см*³ H_2O + 40 *г* Na_2O_2.

3) Раствор ванадиевокислого аммония: 2,345 *г* NH_4VaO_3 в 500 *см*³ воды + 20 *см*³ HNO_3 по охлаждении доливают до 1 *л*.

4) Раствор молибденовокислого аммония.

Производство определения. Навеску стали в 1 *г* растворяют в HNO_3 (уд. вес 1,2) в колбе с меткой на 80 *см*³. После растворения навески полученный раствор кипятят до удаления бурых паров окислов азота, затем прибавляют 10 *см*³ $KMnO_4$ для окисления фосфора и кипятят 10—20 сек., после чего прибавляют 10 *см*³ раствора H_2O_2 для растворения выделившейся MnO_2, по растворении прибавляют 10 *см*³ раствора NH_4VaO_3 и кипятят до разрушения H_2O_2, затем охлаждают.

После охлаждения раствор разбавляют до 60 *см*³ холодной водой, дают 10 *см*³ молибденовокислого аммония и окончательно разбавляют водой до метки. Жидкость хорошо перемешивается и через 3 мин. сравнивают окраски с нормальным раствором, который подготовляется таким же образом, как и испытуемый. При сравнении окрасок пользуются колориметром Дюбоска.

Определение S в стали и чугуне

Сера, так же как и фосфор, является вредной примесью в железе и стали. В ответственных сортах стали не должно быть больше 0,03—0,05% S.

Сера в стали может находиться в виде соединений с железом и марганцем: MnS и FeS; присутствие второго из них (FeS) особенно вредно отражается на качестве стали, вызывая так называемую красноломкость, затрудняющую горячую механическую обработку.

При действии на указанные соединения кислот выделяется сероводород. При взятии пробы следует иметь в виду, что сера в большей степени способна к сегрегации. При растворении железа в соляной кислоте выделившийся сероводород или окисляется в дальнейшем в серную кислоту и осаждается хлористым барием, или поглощается раствором уксуснокислого кадмия или уксуснокислого цинка, образуя соответствующий сульфид. В первом случае сера определяется весовым путем, а во втором — методом объемного анализа. Однако эти методы не совсем точны, так как не вся сера, находящаяся в железе, выделяется в виде сероводорода. Еще в 1879 г. на это обратил внимание Ролле (Rollet) и заметил, что часть серы теряется в виде соединений, которые не окисляются ни бромом, ни перекисью водорода, а также не абсорбируются соответствующими поглотителями. Филипс (Phillips) указал, что если это соединение $(CH_3)_2S$ (диметилсульфид) смешать с угольным ангидридом и водородом и такую смесь подвергнуть действию высоких температур, то последняя освобождает сероводород. Поэтому раньше считали, что при анализе стали происходят большие потери серы, для чего в промежутке между сосудами, в котором происходит растворение металла и поглощение сероводорода, был установлен особый нагревательный прибор.

Далее было установлено, что при растворении стали соляная кислота (уд. вес. 1,15—1,16) не образует промежуточных органических соединений, вследствие чего метод нагрева указанной выше смеси

газов был совершенно оставлен. При употреблении соляной кислоты более крепкой, даже дымящей (уд. вес 1,19), получаются результаты неточные, во-первых, вследствие трудности растворения анализируемой стали, а во-вторых, вследствие легкой выделяемости при кипячении хлороводорода. Однако при анализе быстрорежущих вольфрамовых сталей рекомендуется применять соляную кислоту уд. вес 1,19.

В тех случаях, когда требуются особенно точные определения серы, применяется метод обработки металла азотной кислотой (при этом сера окисляется в серную кислоту) с последующим отделением азотнокислого железа эфиром и осаждением серной кислоты хлористым барием.

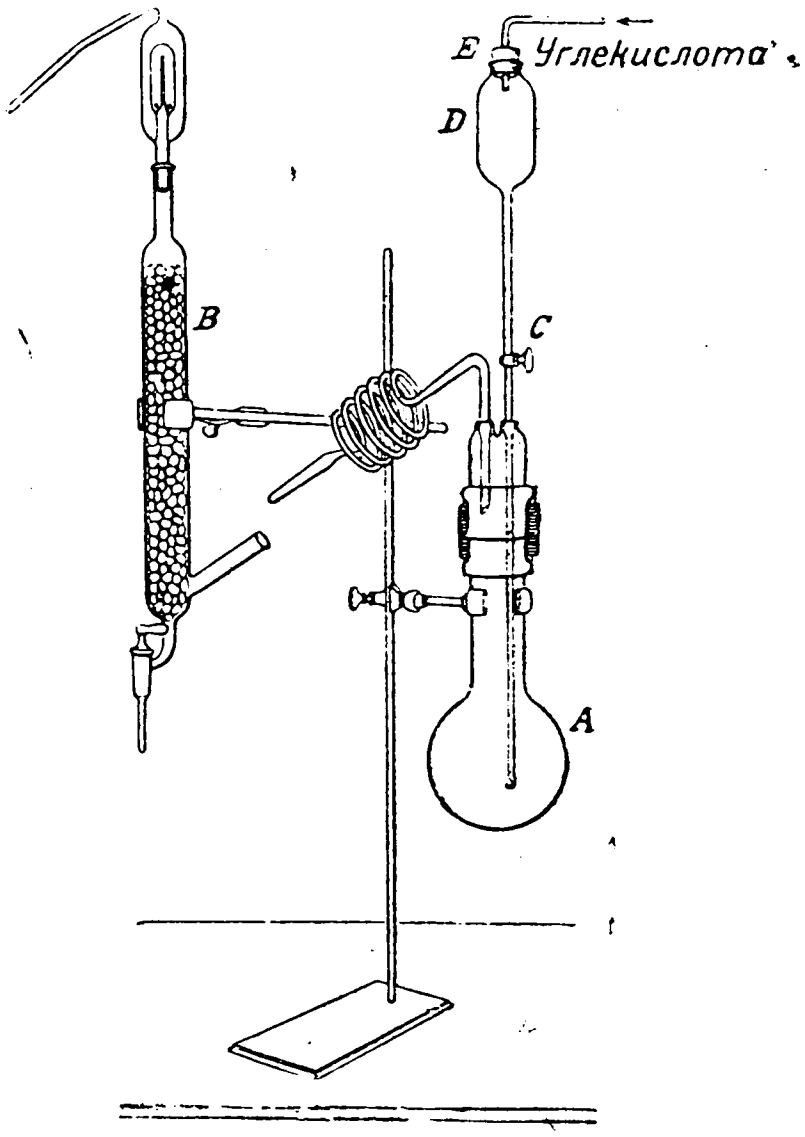

Рис. 24. Аппарат для определения серы весовым путем.

Определение S весовым путем

Принцип. При растворении железа в соляной кислоте освободившийся сероводород окисляют в бромном растворе в серную кислоту по следующей реакции:

$$H_2S + 8Br + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HBr.$$

Получившуюся серную кислоту осаждают раствором хлористого бария, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают.

Производство определения. В колбу *A* помещают навеску стали 3—10 *г*, соединяют с поглотительным аппаратом [1] (рис. 24) и пропускают через весь прибор для вытеснения воздуха в течение 8—10 мин. угольный ангидрид (сероводород в присутствии кислорода воздуха разлагается с образованием воды и серы) по следующему уравнению:

$$H_2S + O = H_2O + S$$

Перед началом анализа необходимо проверить аппарат на герметичность.

Закрывают кран *C*, наливают воронкой соляную кислоту в сосуд *D* (уд. вес 1,16) в количестве 10 $см^3$ на 1 *г* навески стали, закрывают пробкой *E*, открывают кран *C* и под давлением от угольного ангидрида опускают соляную кислоту в колбу *A*.

При растворении навески соляную кислоту подогревают, но умеренно, так как при слишком быстром растворении стружки получаются повышенные результаты.

---

[1] Очень удобен также аппарат, изображенный на рис. 25 (см. Baner u. Deisse, Probenahme Analyse von Eisen und Stahl).

После того как навеска стали растворилась (пробуют магнитом), процесс кипячения продолжают в течение 2—3 мин. Для более полного удаления сероводорода из раствора соляной кислоты дополнительно пропускают в течение 5 мин. через весь аппарат угольный ангидрид. Сероводород поглощается бромом в сосуде *B*. По окончании реакции бромный раствор выпускают из аппарата *B* в стакан и промывают аппарат несколько раз водой. Полученный раствор бромной воды с содержащейся в нем серной кислотой кипятят до удаления брома, для чего к раствору добавляют несколько капель соляной кислоты и далее осаждают в кипящем растворе серную кислоту прибавлением 5—10 $см^3$ горячего раствора хлористого бария.

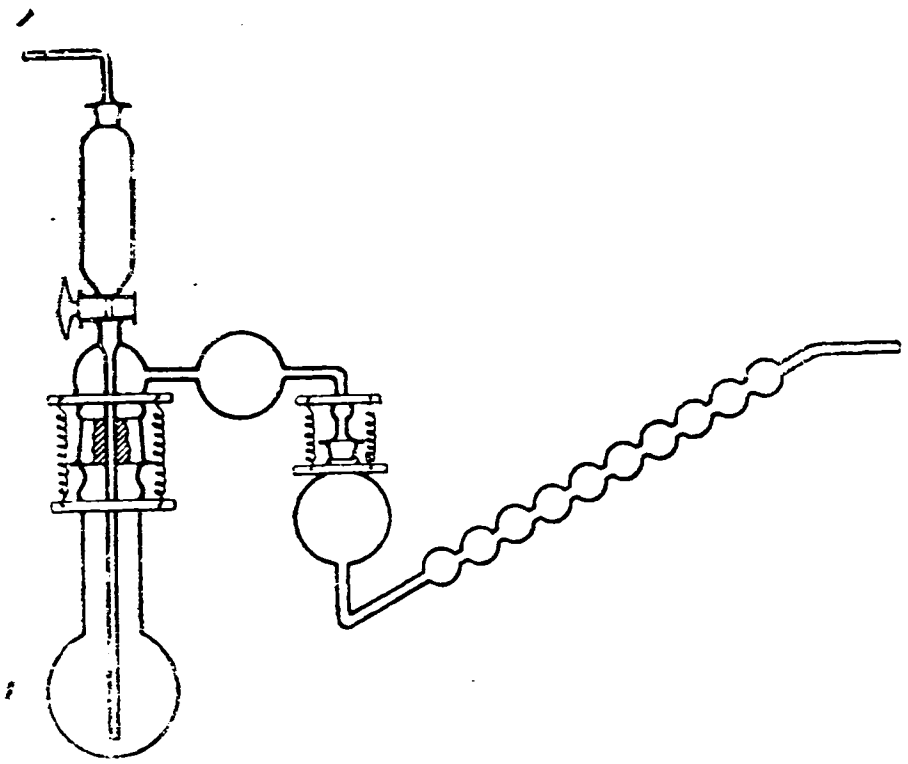

Рис. 25. Аппарат для определения серы весовым путем.

Раствор ставят в теплое место на несколько часов; выпавший осадок сернокислого бария отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и переносят в фарфоровый тигель для прокаливания. Фильтр озоляют и слегка прокаливают, после чего взвешивают в виде сернокислого бария.

Весовое определение S по Шульте (Schulte)

Принцип. При растворении навески стали в соляной кислоте выделяющийся сероводород поглощают раствором уксуснокислого кадмия; при этом образуется сернистый кадмий:

$$H_2S + Cd(CH_3COO)_2 = CdS + 2CH_3COOH$$

$$CdS + CuSO_4 = CdSO_4 + CuS$$

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

В полученный раствор вместе с осадком сернистого кадмия добавляют раствор сернокислой меди и получившуюся в результате обменной реакции сернистую медь после отфильтрования и прокаливания взвешивают в виде окиси меди, откуда и определяют процентное содержание серы.

На рис. 26 изображен аппарат Шульте. *A* — аппарат Киппа для получения угольного ангидрида, *B* — склянка Дрекселя с раствором хлористой ртути для промывки и очистки угольного ангидрида, *C* — колба Корлейса с холодильником, *D* — колба Эрленмейера емкостью 200—250 $см^3$ с дестиллированной водой для удержания паров соляной кислоты[1], *EE* — колбочки, содержащие раствор уксуснокислого кадмия; последняя колбочка — контрольная.

[1] Очистка выделяющегося сероводорода от паров соляной кислоты при точных определениях необходима, так как соляная кислота растворяет выделяющийся осадок сернистого кадмия.

Навеску 5—10 *г* стружки стали помещают осторожно в колбу *C*, присоединяют холодильник и пропускают в течение 5 мин. угольный ангидрид для удаления воздуха, предварительно испытав аппарат на герметичность. Через воронку колбы Корлейса наливают соляную кислоту (уд. вес 1,15—1,16) до тех пор, пока нижняя часть отводной трубки не будет покрыта раствором соляной кислоты; обычно достаточно на 5 *г* стали 50 *см*³ кислоты, на 10 *г* — 100 *см*³.

После того как вся кислота спущена, наблюдают за процессом растворения стружек металла, и когда реакция растворения ослабеет, колбу начинают нагревать и пускают холодильник.

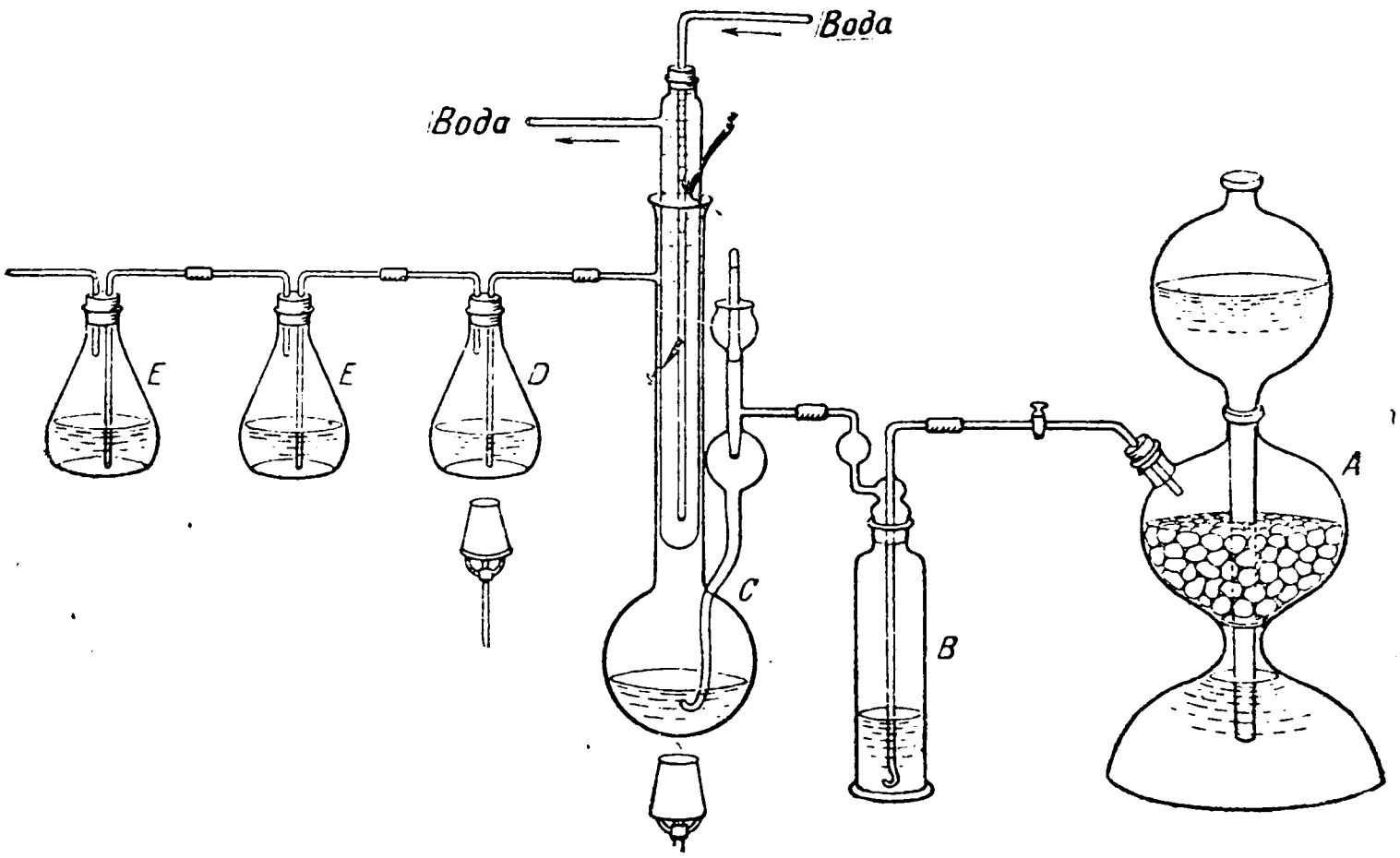

Рис. 26. Аппарат для определения серы по Шульте.

После растворения навески раствор кипятят еще в течение 2—3 мин. для более полного удаления сероводорода из раствора, удаляют пламя и пропускают угольный ангидрид в течение 5 мин. через весь аппарат. Колбу Корлейса отъединяют и нагревают колбочку *D* до кипения для удаления содержащегося в ней сероводорода. Затем поглотительные колбы разъединяют и прибавляют в каждую из них по 5 *см*³ сернокислой меди. В большинстве случаев выпадает осадок только в первой колбе. Могущий задержаться осадок сернистого кадмия в отводной трубке колбы *E* смывают раствором сернокислой меди.

Выпавший осадок сернистой меди отфильтровывают, промывают горячей водой до удаления ионов меди и еще влажный фильтр вместе с осадком переносят в фарфоровый тигель. Осадок просушивают и сжигают фильтр при возможно низкой температуре. После озоления фильтра температуру пламени увеличивают и прокаливают в течение 5 мин. на сильном огне для перевода всей сернистой меди в окись меди, в виде которой и взвешивают.

Шульте прибор для определения серы в дальнейшем значительно упростил, совершенно удалив аппарат Киппа и заменив промывную колбу Эрленмейера другими аппаратами, изображенными на рис. 27.

Весовое определение S по Кругу

Принцип. При растворении навески стали в азотной кислоте (уд. вес 1,4) сера окисляется в серную кислоту, последняя же после удаления железа эфиром осаждается хлористым барием.

Производство определения. Навеску стали до 5 *г* помещают в эрленмейеровскую колбу емкостью на 500 *см*³ и обрабатывают азотной кислотой (уд. вес 1,4).

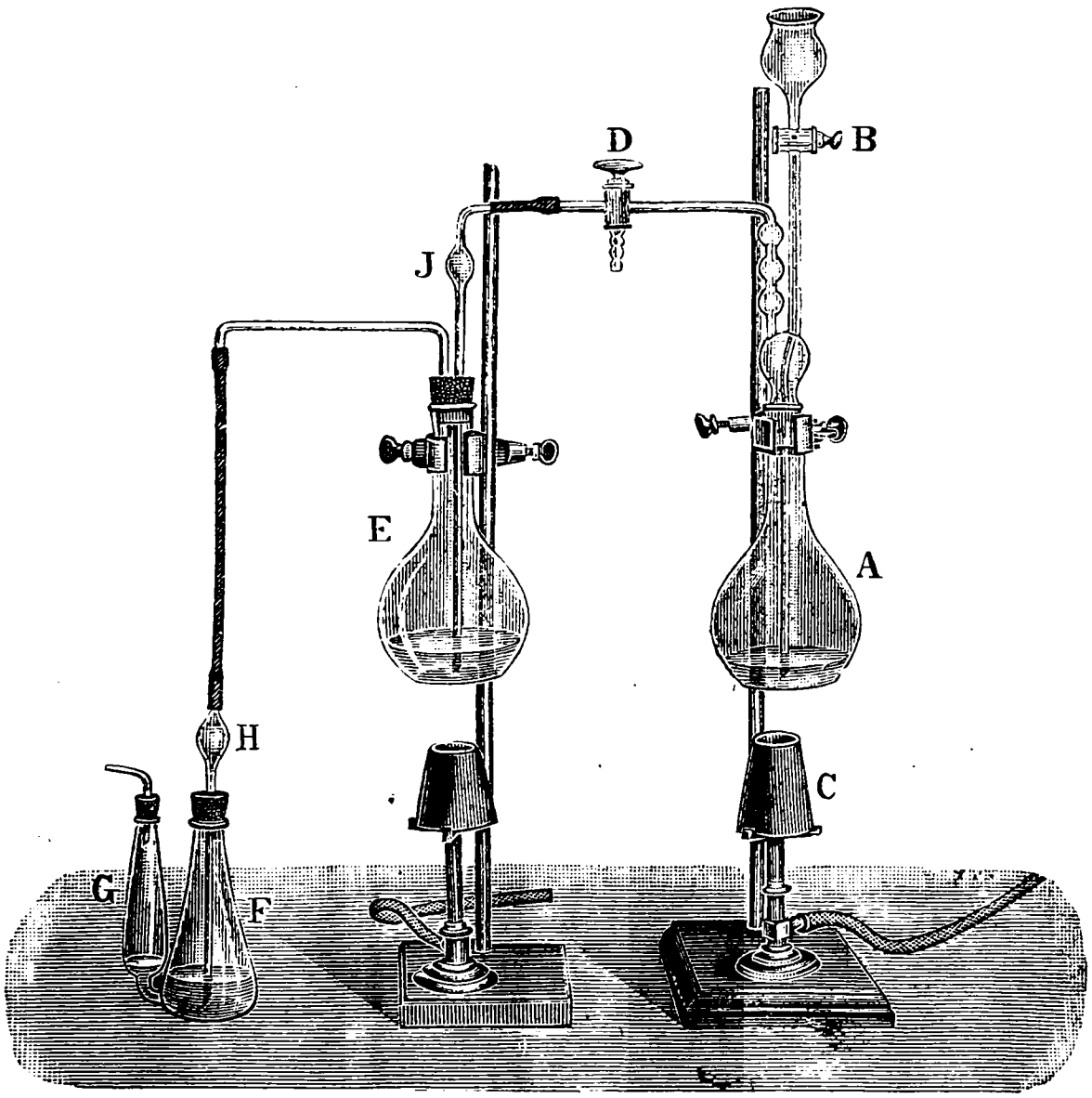

Рис. 27. Аппарат для определения серы по Шульте.

Реакция растворения идет слабо, а потому кислоту немного подогревают. После удаления паров окислов азота нагревают несколько сильнее, до полного растворения навески. После этого к раствору добавляют 0,25 *г* растворенного в небольшом количестве воды азотнокислого калия. [1]

Раствор выпаривают досуха при частом взбалтывании и прокаливают до удаления коричневых паров окислов азота. После охлаждения полученный остаток обрабатывают 50 *см*³ соляной кислотой (уд. вес 1,12) и опять выпаривают почти досуха. Для более полного удаления азотной кислоты процесс обработки прокаленного остатка соляной кислотой повторяют еще один-два раза, наконец, остаток растворяют в соляной кислоте и полученный раствор фильтруют.

---

[1] Для того чтобы образовавшаяся после окисления серы серная кислота при прокаливании азотнокислого железа не испарялась, а оставалась бы в виде сернокислого калия.

Фильтрат выпаривают до образования пленки от хлорного железа и растворяют последнюю в нескольких кубических сантиметрах HCl.

По охлаждении фильтрат переводят в аппарат Роте, ополаскивают колбу несколько раз соляной кислотой (уд. вес 1,10), стараясь, однако, это делать так, чтобы полученный раствор не превышал 60 $см^3$. В верхнюю часть аппарата Роте прибавляют 30 $см^3$ дымящегося солянокислого эфира и 75 $см^3$ чистого эфира. Полученный раствор охлаждают холодной водой под краном и сильно взбалтывают. Через некоторое время образуются два отдельных слоя: верхний — эфирный, оливково-зеленого цвета, содержащий железо, и нижний — солянокислый, светложелтого цвета, содержащий серную кислоту. Солянокислый раствор, содержащий сорную кислоту, выпускают в нижнюю часть аппарата, к оставшемуся же эфирному раствору прибавляют снова несколько куб. сантиметров разбавленного солянокислого эфира для окончательного удаления следов серной кислоты. Получившийся раствор снова взбалтывают и спускают нижний слой.

В нижний сосуд через боковую отводную трубку добавляют к солянокислому раствору 50 $см^3$ эфира и энергично взбалтывают (без предварительного охлаждения). Снова образуются два слоя, в верхнем из которых находятся остатки увлеченного эфиром хлорного железа, в нижнем — солянокислый раствор серной кислоты.

Нижний солянокислый раствор спускают в фарфоровую чашку, устанавливают последнюю на водяной бане (избегать огня) и после удаления паров эфира жидкость выпаривают почти досуха. К остатку добавляют несколько куб. сантиметров соляной кислоты и горячей воды, отфильтровывают могущие присутствовать кремневую и титановую кислоты, и из полученного фильтрата осаждают серную кислоту раствором хлористого бария.

При применении этого метода вся сера полностью окисляется в серную кислоту; при обработке крепкой HNO_3 летучих соединений не образует.

Отделение железа необходимо, так как сернокислый барий в присутствии солей железа, в особенности хлористых, с одной стороны, несколько растворим, с другой, всегда бывает загрязнен железом.

Этот метод хотя несколько и громоздок по своей длительности, но он весьма точен, вследствие чего применяется обычно при арбитражных анализах и нормальных методах.

Объемный метод определения S

Принцип. Если к раствору сернистого кадмия прибавить раствор иода, то последний, реагируя с сернистым кадмием, образует иодистый кадмий и свободную серу по реакции:

$$CdS + J_2 = CdJ_2 + S$$

Избыток иода оттитровывают гипосульфитом:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Производство определения. Процесс растворения навески стали с поглощением выделяющегося сероводорода уксуснокислым кадмием производится по вышеуказанному.

К полученному раствору сернистого кадмия прибавляют титрованного раствора иода, но в таком количестве, чтобы последний был в избытке, что легко заметить по изменению цвета окраски раствора; обычно бывает достаточным от 10 до 30 $см^3$.

К раствору добавляют 10—15 $см^3$ разбавленной соляной кислоты (1 ч. HCl уд. вес 1,12 на 1 ч. воды) и избыток иода оттитровывают гипосульфитом, применяя в качестве индикатора раствор крахмала. По количеству израсходованного раствора иода на реакцию с сернистым кадмием определяют процентное содержание серы.

Вычисления. Из написанной выше реакции ($CdS + J_2 = CdJ_2 + S$) следует, что 2 молекулы иода эквивалентны 1 молекуле серы, или 253,84 вес. ч. иода соответствуют 32,07 вес. ч. серы. Зная титр иода T, имеем, что

$$\begin{matrix} 253{,}84 & — & 32{,}07 \\ T & — & x \end{matrix}$$

откуда T, будучи умноженным на количество куб. сантиметров раствора иода, израсходованных для разложения сернистого кадмия, даст нам содержание серы во взятой навеске стали, т. е.

$$x = \frac{32{,}07 \cdot T \cdot см^3}{253{,}84}$$

Деля полученный результат на навеску металла и умножая на 100, получаем процентное содержание серы.

Этот метод дает точные результаты так же, как и весовой; преимущество его в том, что он, будучи объемным методом, значительно быстрее первого.

Определение S по Гервигу

В последнее время за границей, особенно в Германии, большое распространение получил быстрый метод определения серы, предложенный д-ром Гервигом и состоящий в следующем:

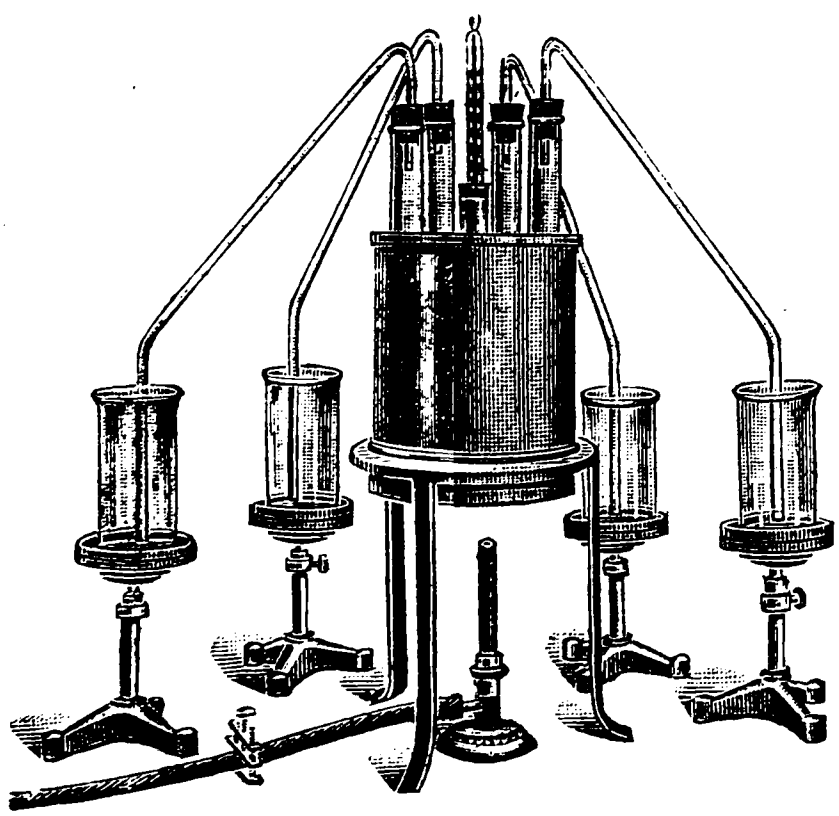

Рис. 28. Аппарат Гервича.

Навеску стали 1 $г$ помещают в специальную стеклянную пробирку, наливают 25 $см^3$ соляной кислоты, быстро закрывают пробку со вставленной в нее отводной трубкой и соединенной другим концом со специальной колбочкой, наполненной для поглощения сероводорода раствором едкого кали. Через 1—2 мин. пробирку переносят в парафиновую ванну, температура которой во все время анализа поддерживается 100°. Сейчас же начинается бурная реакция растворения стружки стали. Выделяющиеся пузырьки водо-

рода и сероводорода отводятся по стеклянной трубке в раствор едкого кали. Признаком момента окончания реакции является прекращение выделения пузырьков газа.

Не вынимая пробирки из парафиновой ванны, открывают пробку, разъединяют колбочку с отводной трубкой; далее добавляют от 10 до 15 $см^3$ титрованного раствора иода, 10—15 $см^3$ серной кислоты (концентрации 1 : 6) и избыток иода оттитровывают гипосульфитом, как указано выше.

Аппарат изображен на рис. 28.

Определение продолжается 10—15 мин. Один лаборант может спокойно сделать шесть определений в течение 30 мин.

Определение S по методу Хольдхауза

Принцип. При сгорании стружки стали или чугуна в печи Марса при температуре 1250—1350° в токе кислорода сера окисляется в сернистый ангидрид, который поглощается едкой щелочью (в незначительных количествах образуется также серный ангидрид). Образующаяся сернокислая соль окисляется перекисью водорода в сернокислую. Избыток щелочи оттитровывается серной кислотой. В качестве индикатора применяют метилоранж, метилрот или же смешанный индикатор метилоранжа и ксиленцианоля.

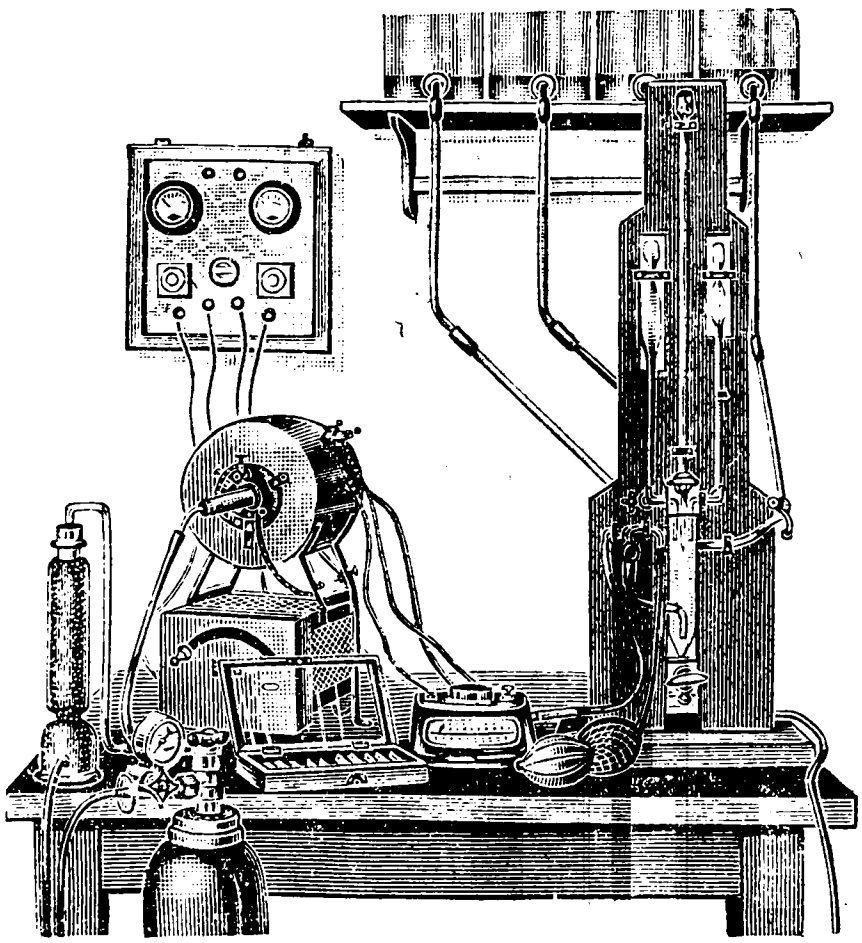

Рис. 29. Аппарат Хольдгауза для определения серы.

Аппарат Хольдхауза, изображенный на рис. 29 состоит из следующих частей: 1) пипетки Л, содержащей 50 $см^3$ ½%-ного раствора H_2O_2; пипетки М, содержащей 10 $см^3$ $^1/_{20}$-N титрованного раствора едкого натра, 3) бюретки Н, содержащей $^1/_{20}$-N раствор серной кислоты. Бюретка расчитана на 10 $см^3$, каждый $см^3$ разделен на 4 части, так что бюретка градуирована на 40 делений. Две автоматические пипетки и бюретки соединены с бутылями, содержащими растворы.

Поглотительный сосуд К перед сжиганием наполняется 50 *см*³ ½%-го раствора H_2O_2 и 10 *см*³ $^1/_{20}$-*N* раствора едкого натра из соответствующих пипеток. Содержимое поглотительного сосуда во время титрования серной кислотой перемешивается с воздухом, который накачивается резиновой грушей при помощи крана *Э*.

Дестиллированная вода, необходимая для промывания поглотительного сосуда после каждого титрования находится в бутыли *С* и соединена резиновой трубкой с отростком в поглотительном сосуде. Кислород, необходимый для сжигания пробы поступает в печь из бомбы, предварительно проходя через ряд очистительных сосудов с едкой щелочью, серной кислотой и стеклянной ватой.

Производство определения

Предварительно разогрев печь до температуры 1250—1350° соединяют отводную трубку с аппаратом Хольдхауза, при чем на пути отходящих газов ставят V-образную трубку, наполненную стеклянной ватой для удержания твердых частиц.

В трубку со стороны притока кислорода вставляют предварительно прокаленную фарфоровую лодочку с навеской испытуемого материала 0,5—2 *г* в зависимости от содержания серы, закрывают быстро пробкой трубку и пропускают кислород. Одновременно открывают кран *Э*, соединяющий поглотительный аппарат с газоотводной трубкой. Кислород должен проходить со скоростью 7—8 пузырьков в секунду. Сжигание при указанной температуре продолжается 4—5 мин. По окончании сжигания закрывают кран *Ф* и краном *Э* соединяют поглотительный сосуд с грушей и титруют $^1/_{20}$-*N* раствором H_2SO_4 при энергичном перемешивании титруемого раствора. По окончании титрования содержимое поглотительного сосуда выпускают через кран *У*, два-три раза промывают дестиллированной водой, снова наполняют раствором щелочи и перекиси водорода и аппарат готов для нового определения. Если навеска точно равна 2 *г* показание бюретки 4 деления (1 *см*³), то содержание S будет равно 0,04%. Если же навеска равна 1—0,5 *г*, то процентное содержание серы будет соответственно в 2—4 раза больше, т. е. при том же показании бюретки (4 деления) — 0,08% и 0,16%.

При сжигании этим методом часто получаются пониженные результаты, вследствие того, что на стенках трубки после многочисленных сжиганий неизбежно появляются наросты шлака. Анализ показал, что шлак частично поглощает сернистый ангидрид. Во избежание этого необходимо применять новые трубки.

При сжигании легированных сталей и ферросплавов рекомендуется добавлять присадки: окись кобальта, феррованадий, окись висмута и др.

По Касслеру образующийся при сжигании сернистый ангидрид поглощается водой и получающаяся сернистая кислота титруется иодом в присутствии крахмала. Образующееся незначительное количество серного ангидрида на результаты влияния не оказывает.

Производство определения

Разогрев печь на 1250—1350° наполняют адсорбционный сосуд на $^2/_3$ водой, прибавляют 10 *см*³ крахмала и соединяют с трубкой для

сжигания, причем между трубкой и сосудом ставят V-образную трубку с кварцевым песком или ватой для удержания окислов железа. Затем пропускают сильный ток кислорода и одновременно приливают из микробюретки иод до посинения раствора. Кислород перед поступлением в печь должен быть тщательно просушен крепкой серной кислотой и фосфорным ангидридом. Приостановив ток кислорода вставляют в печь лодочку с навеской 0,5 *г*, быстро закрывают пробкой и снова пропускают ток кислорода, одновременно приливая из микробюретки иод. Как только раствор посинел сжигание следует считать законченным. Титр иода устанавливается по «нормам».

Определение Si

Принцип. При растворении стали в кислоте кремний остается в виде кремневой кислоты, которая может быть переведена в нерастворимое состояние выпариванием раствора и дальнейшим высушиванием при температуре 130°.

После фильтрования, промывки и прокаливания взвешивают кремнекислоту.

Последняя, однако, никогда не бывает совершенно чиста. Даже белый цвет осадка не является признаком ее чистоты. Обычно ее или обрабатывают фтористоводородной кислотой, или переводят в раствор сплавлением со щелочами.

Производство определения. Растворяют от 1 до 5 *г* стали (для серого чугуна берут навеску 1 *г*, для белого чугуна 3—5 *г*) в прикрытой часовым стеклом плоскодонной фарфоровой чашке в 20—50 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока не растворится все железо,[1] затем смывают часовое стекло и выпаривают раствор досуха; образующиеся комья хлористого железа растирают расширенным концом стеклянной палочки. Когда масса совершенно высохла (до пылеобразного состояния), высушивают чашку в сушильном шкафу в течение получаса при температуре 130°. Кремнекислота теряет при этом воду и переходит в нерастворимое состояние. После охлаждения массу смачивают примерно 10 $см^3$ соляной кислоты для переведения нерастворимых в воде основных солей в раствор (уд. вес 1,124); нагревают, прикрыв часовым стеклом, ¼ часа (не более, так как в противном случае кремнекислота вновь переходит в раствор), разбавляют 100 $см^3$ горячей воды и фильтруют. После охлаждения[3] кремнекислоту промывают на фильтре сначала холодной, содержащей соляную кислоту, водой[3] до тех пор, пока стекающая с воронки жидкость не будет

---

[1] Очевидно, при разложении кислотами железо, содержащее кремний, образует сначала H_4Si и $SiCl_4$, которые в момент образования дают с постоянно присутствующей водой SiO_2:

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$$

Так как эта реакция протекает очень быстро, то потери кремния не происходит. В кислом растворе, однако, большая часть кремнекислоты остается в форме коллоида. Только при нагревании при температуре 130° кремнекислота переходит в нерастворимое состояние.

[2] Холодные разбавленные растворы фильтруются легче, чем концентрированные горячие.

[3] При промывке сразу горячей водой образуются основные соли, не растворимые в воде и трудно растворимые при повторной обработке соляной кислотой.

более окрашена в желтый цвет. Смыв горячей соляной кислотой (уд. вес 1,124) края фильтра (наблюдается зачастую появление желтой окраски кремнекислоты), промывают окончательно кремнекислоту холодной, свободной от соляной кислоты водой. Влажный фильтр [1] переносят во взвешенный фарфоровый тигель, сжигают фильтр и прокаливают 2—3 мин. на паяльном пламени, чтобы окончательно удалить упорно задерживающуюся воду и лишить кремнекислоту ее гигроскопических свойств.

Для испытания кремнекислоты на чистоту смачивают ее 2—3 $см^3$ воды [2] прибавляют 1—2 капли концентрированной серной кислоты [3] и 5—6 $см^3$ фтористоводородной кислоты. Ставят тигель на водяную баню и нагревают до прекращения выделения водяных паров. Прокаливают на слабом пламени горелки до прекращения выделения сернокислых паров и, наконец, на сильном огне в течение 5 мин. После охлаждения в эксикаторе взвешивают загрязнения, содержащиеся в кремнекислоте. Разница между двумя взвешиваниями и дает количество чистой кремнекислоты. Остаток растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,19) и присоединяют к фильтрату из-под кремнекислоты, если хотят его использовать для других определений (марганец, медь, никель и т. д.).

Разложение углекислым калием — натрием

Поступают, как указано на стр. 26. Если кремнекислота содержит несгоревший графит, то ее смешивают не только с углекислым калием-натрием, но прибавляют немного селитры для окисления углерода (графита). Вместо соляной кислоты употребляют часто для растворения железа азотную кислоту (1 ч. азотной кислоты, уд. вес 1,4 с 1 ч. воды) и поступают, как указано выше. В данном случае раствор азотнокислого железа нельзя выпарить досуха на водяной бане ввиду его гигроскопичности, поэтому необходимо под конец поместить чашку на песчаную баню при постоянном перемешивании для предотвращения потери от разбрызгивания. После выпаривания и охлаждения смачивают массу соляной кислотой, разбавляют водой и фильтруют. Кремнекислоту обрабатывают, как указано выше.

Растворение в азотной кислоте и выпаривание с серной кислотой

Растворяют 1—5 *г* стали в плоскодонной фарфоровой чашке в 20 $см^3$ азотной кислоты (1 ч. уд. вес 1,4 с 1 ч. воды), прибавляют по растворении 15—60 $см^3$ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают на водяной бане до прекращения запаха азотной кислоты. Переносят чашку на песчаную баню или, лучше, на башню Финкенера и постепенно нагревают до выделения густых белых паров серной кислоты (при этом температура повышается достаточно и кремнекислота пере-

---

[1] Для предотвращения распыления кремнекислоты и устранения серой окраски от выделившегося углерода, который при проникновении в поры осадка кислоты трудно удается сжечь, даже при длительном прокаливании.

[2] Нельзя фтористоводородную кислоту лить на сухую массу кремнекислоты ввиду разбрызгивания и, следовательно, потери кремния.

[3] Серная кислота переводит окись железа в сернокислое железо, которое при прокаливании теряет серную кислоту и вновь переходит в окись. Без прибавления же серной кислоты образуется летучее фтористое железо.

ходит в нерастворимое состояние). К охлажденной массе, которая должна еще содержать избыток серной кислоты (если масса вследствие нагревания высохла, добавляют 10 *см*³ серной кислоты 1 : 1 и нагревают 5 мин.), прибавляют осторожно при помешивании 100—150 *см*³ воды и нагревают фарфоровую чашку, покрытую часовым стеклом, на водяной бане до растворения сернокислого железа. После охлаждения фильтруют и промывают кремнекислоту сначала холодной, содержащей соляную кислоту водой, затем несколько раз горячей соляной кислотой (уд. вес 1,124) и, наконец, вновь холодной водой до исчезновения реакции на HCl. Кремневую кислоту обрабатывают, как указано выше. Фильтрат удобно использовать для определения марганца по способу Фольгарда и Вольфа. В этом случае соляная кислота, служащая для промывки кремневой кислоты, не собирается в общий фильтрат, а кремнекислоту сначала промывают водой, подкисленной серной кислотой.

Быстрый метод определения Si

Для цеховых анализов, при которых нет надобности в абсолютной точности, применим следующий способ. В платиновом тигле с прямыми стенками (верхний диаметр 60 *мм*, нижний 30 *мм*, высота 40 *мм*) нагревают 1 *г* стружек с 25 *г* кислого сернокислого калия, сначала медленно, затем при высокой температуре, до расплавления. После охлаждения растворяют сплав в горячей воде с небольшим количеством соляной кислоты, фильтруют, промывают кремнекислоту, как указано выше, и прокаливают. Метод дает при содержании кремния от 0,5 до 3,5% достаточно правильные результаты.

Определение Cu в стали

Принцип. При растворении навески стали в разбавленной серной кислоте медь выделяется в металлическом виде и лишь частично переходит в раствор, из которого медь выделяют металлическим алюминием.

Производство определения. В колбочку емкостью на 250 *см*³ помещают навеску стали 3—5 *г* и растворяют в слабой серной кислоте (60 *см*³ воды, 7 *см*³ серной кислоты уд. вес 1,84). По растворении навески в раствор кладут пластинку алюминия, дают раствору прокипеть 1—2 мин., смывают стенки колбы холодной водой, вынимают пластинку алюминия и отфильтровывают осадок меди, промывая 3—4 раза горячей водой. Промытый осадок вместе с фильтром помещают в ту же колбу, где производилось растворение, прибавляют азотной кислоты (15 *см*³ воды и 8 *см*³ азотной кислоты уд. вес 1,19), кипятят раствор до полного растворения осадка, затем фильтруют, промывают фильтр 2—3 раза горячей водой и из фильтрата определяют медь иодометрическим или электролитическим способом.

Иодометрический способ определения Cu

Принцип. Сущность иодометрического метода состоит в том, что уксуснокислая соль окиси меди выделяет из иодистого калия экви-

валентное количество иода, который титруется гипосульфитом:

$$2Cu(CH_3COO)_2 + 4KJ = Cu_2J_2 + 4KCH_3COO + J_2$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

В первой реакции медь является окислителем. Каждый атом меди выделяет атом иода, а потому способ этот можно применять лишь в отсутствии в растворе посторонних окислителей или восстановителей.

Производство определения. Полученный азотнокислый раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком, прибавляя последний по каплям, пока раствор не приобретет интенсивносинеи окраски:

$$2Cu(NO_3)_2 + 2NH_4(OH) = 2NH_4NO_3 + Cu(OH)_2(NO_3)_2$$

$$Cu_2(NO_3)_2(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 6NH_3 = 2[Cu_2(NH_3)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$$

Раствор нагревают до полного удаления избытка аммиака, при этом аммиачный комплекс в меди разлагается:

$$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + 2NH_4(OH) = Cu(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 4NH_3$$

Аммиак улетучивается, из раствора же выпадает гидрат окиси меди, который разлагается на окись меди и воду:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

так что при достаточном нагревании по удалении избытка аммиака из раствора выпадает окись меди в виде черного осадка.

Когда аммиак будет удален, к раствору приливают 2—3 *см*^{3} ледяной уксусной кислоты, нагревают до полного растворения окиси меди, разбавляют холодной водой до 50—60 *см*^{3} и охлаждают:

$$CuO + 2CH_3COOH = Cu(CH_3COO)_2 + H_2O$$

К вполне остывшей пробе прибавляют 1—2 *г* иодистого калия и по растворении его немедленно титруют гипосульфитом в присутствии крахмала.

Титрование ведется на белом фоне (под колбу кладут белую бумагу). Титр гипосульфита устанавливается по нормальной стали с точным содержанием меди. Количество куб. сантиметров гипосульфита, пошедших на титрование, умножают на титр гипосульфита по меди, делят на навеску и определяют процентное содержание меди в стали.

Примечание. Раствор крахмала нужно применять свежеприготовленный; разложившийся крахмал придает иодокрахмальным соединениям вместо чистосинего цвета красноватый оттенок и вызывает возобновление посинения оттитрованной пробы, так что конец титрования становится неопределенным. Для консервирования к раствору крахмала рекомендуется прибавлять несколько капель раствора хлористого цинка или хлористой ртути.

Электролитический способ определения Cu (см. также стр. 175)

Электролитический метод определения меди является одним из самых точных методов. Большое значение при электролизе имеет тот режим, при котором идет определение. Лучше всего производить электролиз в азотнокислой и сернокислой среде на платиновых электродах.

Необходимость присутствия серной и азотной кислот вызывается следующими обстоятельствами. При употреблении одной азотной кислоты сначала получается очень красивый осадок, но по мере разложения током азотной кислоты и образования аммиака раствор становится щелочным и осадок — рыхлым. При применении только одной серной кислоты образуется закись меди, которая осаждается на катоде вместе с медью. Образование Cu_2O объясняется следующими реакциями: под действием тока подкисленная вода разлагается на водород и кислород; выделяющийся водород восстанавливает $CuSO_4$:

$$2CuSO_4 + H_2 = Cu_2SO_4 + H_2SO_4$$

сернокислая закисная медь гидролизуется:

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + Cu_2O$$

Таким образом из всего вышесказанного ясно, что лучше всего применять для электролиза раствор, содержащий азотную и серную кислоту; последняя препятствует стать раствору щелочным, а азотная предупреждает восстановление сернокислой меди водородом.

Электролиз ведется при напряжении 3—4 V и силе тока 1—3 А. При большой плотности тока образуется много газов (H_2, O_2), и это ведет к образованию губчатых осадков. Объем электролита должен быть не более 150 $см^3$.

По мере выделения меди концентрация ее в растворе уменьшается. Если разбавление большое, то анализ может затянуться. Лучше всего вести электролиз при температуре 70—80° с вращающимися электродами Фишера.

Чистые прокаленные электроды перед началом анализа взвешивают. Стакан с раствором подводят снизу под электрод, в электролит полностью не погружают, а оставляют на 1—1½ *см* над уровнем жидкости.

Когда осаждение закончено, в стакан приливают воды, и если через 5—10 мин. на верхней части катода не появится налет меди, то считают, что вся медь из электролита выделена.

По окончании электролиза электроды промывают водой, не выключая тока, для чего быстро убирают стакан и подставляют стакан с водой. После промывания водой ток размыкают, снимают электроды, промывают спиртом и эфиром и сушат. По охлаждении электрод с выделившейся медью взвешивают. Разница в весе электрода до и после электролиза дает содержание меди.

Определение Cu в стали осаждением сероводородом

Принцип. Из солянокислого раствора осаждают медь сероводородом. Переводят сернистую медь прокаливанием в окись и взвешивают.

Производство определения. 5 *г* стали растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124) в стакане, покрытом часовым стеклом. Если железо не содержит олова, но содержит немного мышьяка и сурьмы, то основная масса мышьяка улетучивается в виде хлористого. При большом количестве мышьяка прибавляют бромистоводородной кислоты (уд. вес 1,49). При выпаривании на водяной бане

мышьяк улетает в виде бромистого мышьяка. Если сталь содержит много силиция, то после растворения навески прибавляют плавиковой кислоты. В приготовленный таким образом солянокислый раствор, значительно разбавленный водой, пропускают сероводород без предварительного фильтрования до тех пор, пока осадок не осядет и жидкость будет пахнуть сероводородом. Сернистую медь фильтруют и промывают 2—3 раза сероводородной водой, слабо подкисленной соляной кислотой, фильтр высушивают и прокаливают. Осадок с тигелем охлаждают, обливают соляной кислотой, нагревают на водяной бане, фильтруют, осаждают снова сероводородом, промывают, высушивают и сжигают.

Выпавшее вместе с медью малое количество сернистой сурьмы, мышьяка и олова улетучивается во время прокаливания. Сернистую медь переводят в окись меди сжиганием, сначала при низкой температуре, затем в течение 5 мин. прокаливают сильно, чтобы оставшуюся сернистую медь перевести в окись. После охлаждения окись меди взвешивают и перечисляют на медь. Если железо содержит больше 0,05% олова и сурьмы, то поступают так, как указано при определении олова и сурьмы на стр. 70.

Определение Al в стали

Принцип. Из солянокислого раствора железо удаляют посредством эфира в аппарате Роте и из свободного от железа раствора выделяют алюминий в виде фосфата.

Производство определения. Навеску стали 5—10 *г* растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,19) в фарфоровой чашке, покрытой часовым стеклом. По растворении окисляют 3 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), кипятят, упаривают досуха и отделяют кремнекислоту, как указано на стр. 10.

Фильтрат после кремния упаривают до небольшого объема, примерно 20 *см*³. Концентрированный раствор сливают в аппарат Роте, оставшийся в стакане раствор смывают туда же небольшим количеством солянокислого раствора эфира (уд. вес 1,10). Затем прибавляют 40 *см*³ солянокислого раствора эфира (уд. вес 1,19), встряхиванием аппарата хорошо перемешивают раствор; при этом получают верхний зеленый слой, который содержит большую часть хлорного железа в виде эфирного раствора и под ним солянокислый раствор других присутствующих металлов.

Солянокислый раствор нагревают на водяной бане, дают всему эфиру испариться и выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, переводят солянокислый раствор прибавлением 5—6 *г* растворенного в воде уксуснокислого натрия в уксуснокислый.[1] Раствор нагревают до кипения и высаживают алюминий в виде фосфата, прибавляя 2 *см*³ насыщенного раствора фосфорнокислого натрия:

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

[1] Фосфорнокислый алюминий растворим в минеральных кислотах, но в уксусной кислоте не растворим.

как.

Выпавший осадок фильтруют и промывают горячей водой. Так как осадок содержит незначительное количество железа, то его растворяют в соляной кислоте, выпаривают раствор в платиновой чашке д. суха, приливают 3 $см^3$ воды, прибавляют 2—3 $г$ растворенного в возможно меньшем количестве воды едкого натра, свободного от алюминия. Раствор немного кипятят и переводят жидкость вместе с осадком в мерную колбу на 300 $см^3$. После того как жидкость дополнена до метки и хорошо перемешана, ее фильтруют через сухой фильтр, отбирают 200 $см^3$ фильтрата, слабо подкисляют уксусной кислотой и снова высаживают алюминий в кипящем растворе фосфорнокислым натрием. Осаждать алюминий в виде гидрата окиси и слабо уксуснокислого раствора нельзя, так как одновременно с ним выпадает и фосфорная кислота; поэтому верные результаты можно получить лишь при осаждении алюминия в виде фосфорнокислой соли. Осадок фосфорнокислого алюминия промывают горячей водой и сжигают. Вес прокаленного осадка фосфорнокислого алюминия, умноженный на 22,19 и деленный на навеску, дает процентное содержание алюминия в стали:

$$\%_0\,\mathrm{Al} = \frac{22{,}19 \cdot B}{a},$$

где B — вес осадка, a — навеска.

Определение As в стали

Принцип. Растворением стали в азотной кислоте мышьяк переводят в мышьяковую кислоту, азотнокислое железо разрушают прокаливанием. Окись железа растворяют в соляной кислоте, восстанавливают мышьяковую кислоту хлористым железом или полухлористой медью. Хлористый мышьяк отгоняют и определяют титрованием иодом или бромноватокислым калием.

Производство определения. В колбе емкостью 500 $см^3$ растворяют 10 $г$ стали в 100 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,3), причем кислоту прибавляют постепенно и колбу охлаждают холодной водой. По растворении навески раствор выпаривают досуха и прокаливают до тех пор, пока бурые пары окислов азота не будут удалены.

После охлаждения обливают окись железа 100—150 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и слабо нагревают до полного растворения. При сильном нагревании, в особенности при кипячении, хлористый мышьяк улетучивается. Охлажденный раствор переливают в колбу аппарата, представленного на рис. 8 и 9. Предварительно в колбу помещают 30 $г$ хлористого железа или 20 $г$ полухлористой меди, освобожденной от мышьяка. Колба вместимостью около ½ $л$ снабжена особой пришлифованной воронкой, трубка которой доходит почти до дна колбы. К горлу колбы присоединяется пришлифованный холодильник, через который перегоняющаяся жидкость стекает в колбу емкостью на ½ $л$. Во избежание кипячения толчками в колбу кладут стеклянные шарики, кусочки фарфора или битого стекла. (Для производства определения можно пользоваться прибором, описанным на стр. 22).

Раствор в колбе кипятят до тех пор, пока не останется 20 $см^3$

жидкости. При этом весь мышьяк переходит в приемник. К полученному дестилляту прибавляют несколько капель метилоранжа и титруют раствором бромноватокислого калия до обесцвечивания; при этом происходит следующая реакция:

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3As_2O_5$$

По окислении As_2O_3 лишняя капля $KBrO_3$ выделяет, реагируя с соляной кислотой, свободный бром, который разрушает метилоранж.

Кроме вышеуказанного способа можно определить мышьяк титрованием иодом в присутствии крахмала. Реакция, протекающая при титровании, следующая:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HJ.$$

Реакция обратима и в присутствии свободной HCl или HJ идет справа налево. Для того чтобы реакция протекала в желаемом направлении, т. е. в сторону образования H_2AsO_4, в раствор вводят бикарбонат натрия, который нейтрализует выделяющийся при реакции HJ и реакция идет до конца слева направо. Гидроокиси, а также и средние углекислые соли щелочных металлов применять для нейтрализации нельзя, так как на них действует иод.

СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Качественный анализ

Хром

Стружку стали растворяют в разбавленной серной кислоте (1 : 5), по растворении прибавляют немного персульфата аммония и кипятят. После охлаждения приливают перекиси водорода и эфира и взбалтывают. В присутствии хрома эфирный слой окрашивается в синий цвет.

Можно определить качественно хром и другим способом. Образец стали растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха и прокаливают до удаления азотной кислоты. Прокаленный остаток сплавляют в платиновом тигле с 5-кратным количеством углекислого калия-натрия и ½ *г* селитры, выщелачивают сплав горячей водой, кипятят и отфильтровывают осадок. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой и приливают раствор азотнокислого серебра. В присутствии хрома выпадает темнокрасный осадок хромовокислого серебра.

Никель

Стружку растворяют в соляной кислоте, по растворении окисляют железо 2—3 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), приливают водный раствор винной или лимонной кислоты (на 0,5 *г* железа 2 *г* винной кислоты). Прибавляют аммиака до слабо щелочной реакции; при этом гидрат железа выпадать не должен. Затем раствор подкисляют соляной кислотой, приливают 1% раствора деметилглиоксима, раствор нагревают и вновь приливают аммиака до слабого запаха. В присутствии никеля выпадает красный объемистый осадок никельдиметилглиоксима.

Вольфрам

Испытуемую сталь растворяют в соляной кислоте (1 : 1), окисляют 2—3 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), выпаривают, смачивают соляной кислотой и снова повторяют выпаривание. Остаток растворяют в соляной кислоте. Желтый осадок, выпавший при растворении в соляной кислоте, указывает на присутствие вольфрама.

Ванадий

Пробу стали растворяют в азотной кислоте, по растворении прибавляют персульфата аммония и натревают до кипения. По охлажде-

нии раствора прибавляют несколько куб. сантиметров фосфорной кислоты (уд. вес 1,7), перемешивают, а затем осторожно приливают по стенкам стакана перекиси водорода. Темнокрасное кольцо, образующееся на поверхности, указывает на присутствие ванадия.

Молибден

Пробу стали растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор досуха и прокаливают до полного разрушения нитратов. Окислы сплавляют в платиновом тигле с содой, выщелачивают сплав водой и фильтруют. Фильтрат сильно подкисляют серной кислотой, нагревают и упаривают до выделения паров серной кислоты. По охлаждении прибавляют спирт. В присутствии молибдена раствор окрашивается в интенсивносиний цвет, который при нагревании исчезает и опять появляется при охлаждении. Разбавление водой разрушает окраску.

Титан

Испытуемую сталь растворяют в азотной кислоте, выпаривают и прокаливают до полного разрушения нитратов. Образовавшиеся окислы сплавляют в платиновом тигле с 12—14-кратным количеством кислого сернокислого калия. Тигель охлаждают и выщелачивают сплав холодной водой. Раствор кипятят 40—60 мин. Если выпадает белая метатитановая кислота, то ее отфильтровывают, промывают горячей водой и прокаливают в фарфоровом тигле. Полученную двуокись титана сплавляют в ушке платиновой проволоки с фосфорнокислым натрием в восстановительном пламени. Если присутствует титан, то перл окрашивается в горячем состоянии в желтый цвет, переходящий при охлаждении в фиолетовый. При загрязнении осадка титана железом перл окрашивается в кровяно-красный цвет.

В присутствии вольфрама после растворения стали в азотной кислоте, выпаривания и сплавления с кислым сернокислым калием, сплав выщелачивают 5% раствором серной кислоты и осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают. К фильтрату приливают 5—10 $см^3$ фосфорной кислоты (уд. вес 1,7) и 2—3 $см^3$ перекиси водорода.

В присутствии титана появляется желтая окраска.

Количественный анализ

Хром

Определение хрома окислением марганцевокислым калием

Принцип. Сернокислый хром, полученный путем растворения навески в серной кислоте, окисляют при кипячении марганцевокислым калием:

$$5Cr_2(SO_4)_3 + 6KMnO_4 + 16H_2O = 10H_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + \\ + 6MnSO_4 + 6H_2SO_4$$

Полученную хромовую кислоту восстанавливают сернокислым железом:

$$2H_2CrO_4 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Избыток соли Мора оттитровывают хамелеоном:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \\ + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Производство определения. Навеску стали 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 500 *см*³ в 35—40 *см*³ разбавленной серной кислоты (1 : 6). Хромистую сталь с содержанием до 2% хрома растворяют в 20% серной кислоте. Сталь же с более высоким содержанием хрома растворяют в серной кислоте (1 : 2). По растворении стружки прибавляют в кипящий раствор 1—2 *см*³ 4% раствора хамелеона для окисления железа, кипятят, а затем прибавляют еще 5—6 *см*³ хамелеона для окисления сернокислого хрома в хромовую кислоту. При этом марганец выпадает в виде перекиси марганца. Раствор кипятят для разложения избытка хамелеона, выпавший осадок перекиси марганца отфильтровывают, промывают горячей водой до удаления железа (проба на роданистый аммоний). Фильтрат охлаждают, разбавляют холодной водой и прибавляют соли Мора до тех пор, пока цвет раствора из желтого не перейдет в зеленый, что будет указывать на восстановление хромовой кислоты. Чтобы убедиться, прилит ли избыток сернокислой закиси железа, пробуют 1 каплю раствора свежеприготовленным 2% раствором железосинеродистого калия. Если избытка нет, то добавляют еще раствор соли Мора, затем разбавляют водой (приблизительно до 750 *см*³) и прибавляют фосфорную кислоту, чтобы обесцветить соли железа. Избыток соли Мора оттитровывают хамелеоном.

Зная отношение раствора соли Мора к раствору хамелеона, которое устанавливается перед самым анализом, путем титрования 10 *см*³ соли Мора раствором перманганата, вычисляют содержание хрома в стали. Если примерно при установке отношения между раствором соли Мора и раствором хамелеона на титрование 10 *см*³ сернокислого железа пошло 10,5 *см*³ перманганата, значит, 1 *см*³ соли Мора соответствует 1,05 *см*³ хамелеона. На восстановление хромовой кислоты пошло 20 *см*³ соли Мора, что соответствует $1{,}05 \cdot 20 = 21$ *см*³ раствора хамелеона. На обратное титрование избытка соли Мора пошло 7 *см*³ перманганата, следовательно, в реакцию вступило $21 - 7 = 14$ *см*³ $KMnO_4$. Для получения титра $KMnO_4$ по хрому, умножают титр хамелеона по железу на 0,3107:

$$T\text{Cr} = T\text{Fe} \quad 0{,}3107$$

Таким образом определяют процент хрома в стали:

$$\%\text{Cr} = \frac{a \cdot T/\text{Cr} \cdot 100}{\text{навеска}}$$

где a — число куб. сантиметров $KMnO_4$, пошедшее на титрование.

Определение Cr персульфатным способом

Принцип. Сернокислый хром окисляют персульфатом аммония в хромовую кислоту, а марганец — в марганцевую. Так как окисление марганца до марганцевой кислоты совершается труднее, чем окисление хрома, то появление малинового окрашивания служит признаком того, что хром, наверное, окислен, а потому иногда к сталям, бедным марганцем, умышленно его прибавляют в виде $MnSO_4$. Для обратного восстановления марганцевой кислоты прибавляют соляной кислоты или поваренной соли. Реакция протекает по уравнениям:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_8 + 2NH_4NO_3$$

$$Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = Ag_2O_2 + 2H_2SO_4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ag_2O_2 + 2H_2O = 2H_2CrO_4 + 3Ag_2SO_4$$

$$2MnSO_4 + 5Ag_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5Ag_2SO_4 + 2H_2O$$

Полученную хромовую кислоту восстанавливают солью Мора, избыток которой оттитровывают хамелеоном.

Производство определения. Навеску стали 0,5—2 *г* в зависимости от содержания хрома растворяют в разбавленной серной кислоте (92 *см*³ воды и 8 *см*³ серной кислоты уд. вес 1,84) в эрленмейеровской колбе емкостью в 500 *см*³, по окончании растворения окисляют железо 2—3 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и кипятят раствор до удаления азотной кислоты (избыток азотной кислоты вредит при дальнейшем определении). Затем прибавляют 2,5% раствора азотнокислого серебра [1] и раствора надсернокислого аммония до появления малинового окрашивания.

При этом хром окисляется в хромовую кислоту, а марганец — в марганцевую. Раствор кипятят до полного разложения персульфата аммония, прибавляют 10 *см*³ соляной кислоты (1 : 1) или, лучше, 10 *см*³ 4% раствора NaCl и снова кипятят до исчезновения малинового окрашивания, на что требуется около 5 мин. Охладив раствор до комнатной температуры, разбавляют приблизительно до 300—400 *см*³ водой, прибавляют титрованного раствора соли Мора и 25 *см*³ смеси Рейнгардта и титруют хамелеоном до розового окрашивания.

Иодометрический способ определения Cr [2]

Принцип. Хлористый хром, полученный путем растворения навески в соляной кислоте, окисляют в щелочном растворе перманганатом:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6NaCl + 3H_2O + 3CO_2$$

$$2Cr(OH)_3 + 2KMnO_4 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2MnO_2 + 3H_2O + CO_2$$

---

[1] Азотнокислое серебро способствует окислению марганца в марганцевую кислоту, которая легко восстанавливается. Без добавления азотнокислого серебра марганец окисляется персульфатом аммония до перекиси марганца, которую приходится или отфильтровывать, или же разрушать при кипячении с NaCl в продолжение ½—¾ час. Как в том, так и в другом случае потребуется значительное количество времени.

[2] Метод как наиболее быстрый может быть применен в экспресс-лаборатории.

Хромовая кислота в кислом растворе выделяет из иодистого калия эквивалентное количество иода:

$$K_2CrO_4 + 3KJ + 8HCl = CrCl_3 + 5KCl + 3J + 4H_2O$$

Выделившийся иод оттитровывают гипосульфитом:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Производство определения. *А) В сталях с малым содержанием хрома.* Навеску стали 2 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 750 *см*³ в 50 *см*³ разбавленной соляной кислоты (1 : 1). После полного растворения окисляют железо 3—5 *см*³ концентрированной азотной кислоты или 1—1½ *г* бертолетовой соли, кипятят до малого объема (10—15 *см*³), приливают насыщенного раствора соды до тех пор, пока все гидраты не осядут и раствор не станет ясно щелочным. Для окисления хрома приливают 15 *см*³ 3% раствора перманганата и кипятят в течение 10 мин. при постоянном помешивании. Для разрушения избытка хамелеона прибавляют 2—3 *см*³ этилового спирта, кипятят 2—3 мин., до удаления спирта, при постоянном помешивании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу на 500 *см*³, доливают водой до метки, хорошо взбалтывают и фильтруют через сухой складочный фильтр в мерную колбу на 250 *см*³, причем колбу ополаскивают этим же раствором. 250 *см*³ раствора (что соответствует 1 *г* навески) переливают в колбу Эрленмейера на 750 *см*³, приливают 20 *см*³ 3% раствора иодистого калия и осторожно приливают слабой соляной кислоты (1 : 4) до кислой реакции, при этом хромовая кислота выделяет иод из иодистого калия. Выделившийся иод тотчас же титруют раствором гипосульфита до винножелтого оттенка, затем прибавляют 2 *см*³ крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Число куб. сантиметров гипосульфита, пошедших на титрование иода, умножают на титр гипосульфита по хрому, делят на навеску и получают содержание хрома в стали:

$$\% \ Cr = \frac{T Na_2S_2O_3/Cr \cdot a \cdot 100}{\text{навеска}}$$

где a — число куб. сантиметров $Na_2S_2O_3$, пошедших на титрование.

Б) В сталях с повышенным содержанием хрома. Стали с повышенным содержанием хрома в большинстве случаев растворимы только в соляной кислоте (уд. вес 1,19), а потому ход анализа для этих сталей несколько видоизменяется. Навеску стали 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 500 *см*³ в 40—50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и кипятят до полного растворения стружки. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Если на дне стакана остались карбиды хрома, то следует еще некоторое время прокипятить раствор, прибавить 2—3 *г* бертолетовой соли и снова прокипятить до удаления хлора, пока жидкость не упарится до небольшого объема. Если же и теперь остались карбиды, то осадок отфильтровывают, прокаливают в платиновом тигле и сплавляют с небольшим количеством соды. Сплав растворяют в соляной кислоте, прибавляют к первоначальному

раствору и далее обрабатывают, как сталь с небольшим содержанием хрома. Если содержание хрома в стали больше 20%, то берут навеску 0,5 *г*.

Колориметрическое определение Cr при малых количествах в сталях и чугунах с дифенилкарбозидом

Принцип. Дифенилкарбозид $CO\begin{cases}NH-NH-C_6H_5\\NH-NH-C_6H_5\end{cases}$ дает фиолетовое окрашивание с хроматами в кислом растворе. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации хрома.

Производство определения. Навеску стали или чугуна 1 *г* растворяют в серной кислоте (4 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) и 30 *см*³ воды). По растворении окисляют азотной кислотой (уд. вес 1,4), прибавляя последнюю по каплям, кипятят до удаления азотной кислоты, охлаждают и переводят раствор в мерную колбу на 250 *см*³. Осадок графита и кремнекислоты в чугунах не отфильтровывают. Из полученного раствора отбирают пипеткой 50 *см*³ (что соответствует 0,2 *г* навески) в коническую колбочку и нагревают до кипения, затем окисляют 5 *см*³ 2½% раствора марганцевокислого калия, кипятят 2—3 мин. и растворяют выпавшую перекись марганца в соляной кислоте (уд. вес 1,19), прибавляя последнюю осторожно по каплям, и нагревая до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Чтобы не произошло восстановления хромовой кислоты, раствор сейчас же охлаждают и осаждают железо сухим углекислым натрием. Из конической колбы содержимое переносят в мерную колбу на 100 *см*³, фильтруют через сухой складчатый фильтр, следя за тем, чтобы через фильтр не проходил осадок основной углекислой соли железа, так как в присутствии железа окраска раствора вместо фиолетового цвета становится желтовато-фиолетовой. 50 *см*³ фильтрата, соответствующие 0,1 *г* навески, переносят в мерный цилиндр на 250 *см*³ с притертой пробкой, прибавляют 20 *см*³ серной кислоты (1 : 3) и 5 *см*³ 0,1% дифенилкарбозида (0,1 *г* дифенилкарбозида растворяют в 90 *см*³ этилового спирта и 100 *см*³ ледяной уксусной кислоты и хорошо перемешивают). В зависимости от содержания хрома образуется более или менее интенсивная фиолетовая окраска.

В другой такой же цилиндр наливают 40—50 *см*³ воды, 20 *см*³ серной кислоты (1 : 3) и 5 *см*³ дифенилкарбозида и перемешивают. Из бюретки прибавляют по 3—5 капель *N*/1000 раствора $K_2Cr_2O_7$ до тех пор, пока окраска обоих растворов не станет одинаковой: 1 *см*³ — *N*/1000 $K_2Cr_2O_7$ .... 0,0000173 *г* Cr:

$$\%\ Cr = \frac{0{,}0000173 \cdot a \cdot 10 \cdot 100\,B}{A}$$

где *a* — число куб. сантиметров $K_2Cr_2O_7$, взятое из бюретки.

A — число куб. сантиметров раствора $K_2Cr_2O_7$ в мерном цилиндре.

B — число куб. сантиметров испытуемого раствора.

На результат анализа присутствие V, Co, W, Cu, Ni и Mo не влияет.

Определение карбидов Cr

Принцип. При растворении стали в азотной кислоте (1 : 3) при температуре, не превышающей 50°, все карбиды хрома остаются нерастворенными. Количество карбидов хрома вычисляют по разнице между общим содержанием хрома и количеством хрома, перешедшего в раствор при обработке его в азотной кислоте (1 : 3). Поэтому прежде всего необходимо определить общее содержание хрома в стали.

Хром определяется иодометрическим способом (стр. 114).

Производство определения. Навеску стали 2—5 *г* растворяют в 50 *см*³ азотной кислоты 1 : 3 (250 *см*³ дымящейся азотной кислоты и 750 *см*³ воды) в колбе Эрленмейера при непрерывном охлаждении раствора холодной водой, так как температура при растворении не должна быть выше 50°, иначе карбиды хрома перейдут в раствор. После того как бурная реакция кончилась, раствор оставляют стоять 3—4 часа, чтобы быть уверенным, что вся стружка растворилась и остались нерастворенными только карбиды хрома. Если реакция в колбе не идет и раствор совсем холодный, то можно нагреть его до 40°, а затем охладить. По растворении раствор переводят в мерную колбу на 150 *см*³, наполняют до метки, хорошо перемешивают и отфильтровывают 100 *см*³ раствора (что соответствует 1,66 *г* навески) в мерную колбу на 100 *см*³ до метки, через асбестовый фильтр.

Карбиды хрома не нужны для дальнейшего анализа и их выбрасывают, а из 100 *см*³ раствора определяют хром. Для этого 100 *см*³ раствора переводят из мерной колбы в фарфоровую чашку, выпаривают досуха, добавляют соляной кислоты и выпаривают вторично досуха, чтобы полностью удалить азотную кислоту. Соляной кислоты добавляют примерно 50—60 *см*³ (1 : 1). Остаток растворяют в 25 *см*³ соляной кислоты (1 : 1), переводят в большую колбу Эрленмейера, нейтрализуют раствором соды и дальше из этого раствора определяют хром иодометрически.

Из общего содержания хрома вычитают полученное количество хрома и таким образом определяют содержание хрома в карбидах.

Определение Cr весовым методом

Принцип. В азотнокислом растворе хромовую кислоту осаждают азотнокислой закисью ртути; при этом происходит следующая реакция:

$$3K_2CrO_4 + 4Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = 6KNO_3 + Hg_8Cr_3O_{13} + 2HNO_3$$

$Hg_8Cr_3O_{13}$ при кипячении превращается в нейтральную хромовокислую соль закиси ртути огненно-красного цвета:

$$Hg_8Cr_3O_{13} + 2HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + H_2O + 3Hg_2Cr_4$$

Полученную ртутную соль прокаливают и взвешивают остаток в виде Cr_2O_3.

Производство определения. Навеску стали 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 500 *см*³ в 50 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). По растворении стружки прибавляют небольшими порциями

бертолетовую соль и кипятят, при этом хром окисляется в хромовую кислоту. Раствор упаривают до сиропообразного состояния, прибавляют горячей воды и отфильтровывают выпавшую перекись марганца и кремнекислоту. Фильтрат нагревают до кипения и к кипящему раствору прибавляют 15—20 *см*³ насыщенного раствора азотнокислой закиси ртути. Осадку дают отстояться (лучше оставить на ночь) и затем отфильтровывают через 9-сантиметровый фильтр с белой обложкой, промывая осадок холодной водой и небольшим количеством азотнокислой закиси ртути. Осадок высушивают, высыпают в платиновый тигель, фильтр сжигают в платиновой спирали, присоединяя золу к главному осадку. Тигель нагревают вначале медленно, а затем сильно, под хорошей тягой; при этом хром переходит в окись хрома Cr_2O_3, в виде которой и взвешивается. Вес осадка, умноженный на 68.42, и дает процентное содержание хрома в стали.

Никель

Определение никеля по способу Чугаева-Брунка

Принцип. Никель из нейтрального или слабо аммиачного раствора осаждается спиртовым раствором диметилглиоксима в виде красного объемистого осадка — никельдиметиглиоксима:

$$NiCl_2 + 2\ \begin{matrix} CH_3-C-C-CH_3 \\ \| \quad \| \\ OH-N+N-OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-C-C-CH_3 \\ \| \quad \| \\ OH-N \quad N \\ OH-N \quad N \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown O \\ \diagup O \end{matrix} Ni + 2HCl$$

$$\begin{matrix} \| \quad \| \\ CH_3-C-C-CH_3 \end{matrix}$$

Для того, чтобы железо не выпадало при прибавлении аммиака в осадок в виде гидроокиси, к раствору прибавляют винной или лимонной кислоты; при этом образуются растворимые комплексные соли железа.

Осадок никельдиметилглиоксима высушивается при 110—120° и взвешивается.

Производство определения. Навеску стали 0,3—0,5 *г* растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,12) в стакане емкостью 400—500 *см*³. По окончании растворения железо окисляют несколькими каплями азотной кислоты (уд. вес 1,4); если при этом выпадает осадок кремнекислоты, то его отфильтровывают или удаляют кремнекислоту фтористоводородной кислотой. Затем разбавляют раствор водой до 300 *см*³ и приливают винной или лимонной кислоты и аммиака до слабо щелочной реакции. Раствор при этом должен быть совершенно прозрачным. Если при прибавлении аммиака образовался осадок гидрата окиси железа, что указывает на недостаточное количество прибавленной винной или лимонной кислоты, то его следует растворить в соляной кислоте, прибавить еще винной кислоты и снова нейтрализовать аммиаком до слабого запаха. После этого раствор слегка подкисляют соляной кислотой, а еще лучше — уксусной, нагревают почти до кипения (на холоду получается слишком объемистый осадок, который плохо фильтруется) и прибавляют осторожно,

при помешивании, 20 $см^3$ 1% спиртового раствора диметилглиоксима и аммиака до слабо щелочной реакции; при этом выпадает красный осадок оксима никеля.[1] Осадку дают осесть, оставляют стоять на горячей водяной бане в течение 1 часа и затем отфильтровывают при помощи водяного насоса в платиновый тигель Нейбауера или же тигель Гуча, в котором в качестве фильтра берут мелкий асбест. Осадок на фильтре промывают горячей водой, сушат в воздушной бане при 110—120° и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Так как оксим никеля содержит 20,31% Ni, то обозначив через a навеску, через p вес осадка, получим:

$$\% \text{ Ni} = \frac{p \cdot 20{,}31}{a}$$

Можно отфильтровывать через беззольный фильтр, хорошо промыть, прокалить и взвесить в виде NiO (прокаливание осадка нужно вести осторожно, так как осадок частично улетучивается).

Способ Чугаева-Брунка дает точные результаты. Он пригоден также для сталей, содержащих хром, так как хром из сильно разбавленного раствора в присутствии винной кислоты аммиаком не осаждается. Не мешает также осаждению никеля присутствие меди, марганца и ванадия. Вольфрам же необходимо предварительно отделить.

Объемный способ определения Ni по Муру

(Способ, как наиболее быстрый, применяется в экспресс-лабораториях). Соли никеля, растворяясь в избытке аммиака, образуют комплексные синие соединения аммиачноникелевой соли по следующим уравнениям:

$$Ni(NO_3)_2 + 2NH_4(OH) = Ni(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

$$Ni(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 2NH_4(OH) = [Ni(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O.$$

Это синее соединение раствором цианистого калия обеспечивается, переходя в цианистый комплекс по следующей реакции:

$$[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4KCN = K_2[Ni(CN)_4] + 4NH_3 + 2KNO_3$$

Ввиду присутствия большого количества железа синий цвет комплексного аммиачного соединения маскируется, раствор принимает красно-бурую окраску, и обесцвечивание раствора совсем незаметно, а потому при титровании необходимо пользоваться индикатором. Таковым является AgJ, который не растворим в аммиаке, но растворим в цианистом калии. AgJ получается так: из бюретки приливают 2 $см^3$ азотнокислого серебра, а затем 10 $см^3$ 2% раствора иодистого калия:

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ$$

Перед титрованием необходимо проверить отношение между азотнокислым серебром и цианистым калием: отношение проверяется таким

---

[1] Диметилглиоксим прибавляют в кислый раствор, а затем переводят в щелочный, в противном случае осадок получается слишком объемистым и плохо фильтруется.

образом. Первая проба: в колбу Эрленмейера наливают из бюретки 3—5 *см*³ азотнокислого серебра, разбавляют водой до 50 *см*³, прибавляют 3—5 капель аммиака и 2 *см*³ иодистого калия и титруют цианистым калием до исчезновения мути. Вторая проба: наливают из бюретки столько цианистого калия, сколько пошло на первую пробу, разбавляют таким же количеством воды, прибавляют столько же аммиака и иодистого калия и титруют азотнокислым серебром до появления мути. Обе пробы должны сойтись.

Производство определения. А. *Сталь, содержащая до 4%* Ni. Новеску стали в 1 *г* помещают в колбу Эрленмейера на 30 *см*³, смачивают несколькими каплями воды для более быстрого растворения и прибавляют 15 *см*³ азотной кислоты (1 : 1); затем приливают 5 *см*³ соляной кислоты (1 : 1) и кипятят до малого объема (10—12 *см*³). Раствор разбавляют до 30 *см*³ водой, приливают 50 *см*³ 25% раствора лимонной или винной кислоты и осторожно нейтрализуют аммиаком. Момент нейтрализации в большинстве случаев хорошо заметен по изменению окраски раствора; избытка аммиака не должно быть больше 3 *см*³, так чтобы жидкость отчетливо, но не слишком пахла аммиаком. Затем прибавляют из бюретки 2 *см*³ азотнокислого серебра, причем если выпадает осадок AgCl, то его растворяют несколькими каплями аммиака, а затем приливают 5 *см*³ 2% раствора иодистого калия. Мутный раствор титруют раствором цианистого калия до исчезновения мути, причем раствор сильно и часто взбалтывают и оставляют стоять после прибавления известной порции цианистого калия (это необходимо для того, чтобы реакция протекала сполна). Из израсходованного количества куб. сантиметров раствора цианистого калия вычитают количество куб. сантиметров цианистого калия, пошедших на растворение иодистого серебра, образовавшегося от прибавления 2 *см*³ $AgNO_3$ (по установленному отношению). Полученное количество куб. сантиметров KCN, умноженное на титр KCN по Ni и выраженное в процентах, дает процентное содержание никеля.

Титр цианистого калия устанавливают по нормальной стали с точным содержанием никеля.

Б. *Сталь, содержащая от 8 до 10%* Ni. Навеску стали в 2 *г* растворяют, после смачивания несколькими каплями воды в 30 *см*³ азотной кислоты (1 : 1) прибавляют 5 *см*³ соляной кислоты (1 : 1), раствор сливают в мерную колбу на 250 *см*³, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Из раствора берут пипеткой 25 *см*³ (0,2 *г* стали), переводят в колбу Эрленмейера на 300 *см*³, приливают 50 *см*³ 25% раствора лимонной или винной кислоты и продолжают дальше обрабатывать, как в случае А. В стали, содержащей от 4 до 8% никеля, берут навеску 0,5 *г* и определяют, кок в случае А. В стали, содержащей более 20% никеля, берут навеску 1 *г*, обрабатывают, как в случае Б, и никель определяют в 25 *см*³ раствора (0,1 *г* навески).

Определение Ni в чугуне

Навеску чугуна в 5 *г* растворяют в 60—80 *см*³ азотной кислоты (1 : 1), жидкость упаривают до 30 *см*³, споласкивают водой в мерную колбу на 250 *см*³, доливают водой до метки, хорошо перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу Эрлен-

мейера. От прозрачного фильтрата берут 50 *см*³ раствора (навеска 1 *г*) и обрабатывают дальше как в стали. При более высоком содержании никеля в чугуне необходимо брать новеску согласно предполагаемому содержанию никеля (см. определение никеля в стали).

Примечание. Стали, не растворяющиеся в азотной кислоте, даже после прибавления соляной, растворяют сразу в соляной кислоте (уд. вес 1,19), после полного растворения жидкость подкисляют 5 *см*³ азотной кислоты, несколько упаривают и обрабатывают дальше, как указано выше.

Прибавлять аммиака много нельзя, — при слишком большом избытке аммиака получаются повышенные результаты; наоборот, при недостатке аммиака получают пониженные результаты. Рекомендуется во все время титрования устанавливать по запаху, достаточно ли имеется аммиака. Запах синильной кислоты — ясный признак того, что аммиака прибавлено недостаточно.

У высоколегированных хромистых сталей появляется иногда при нейтрализации аммиаком помутнение; в этом случае следует прибавить 5 *см*³ азотной кислоты и снова нейтрализовать аммиаком, — тогда раствор становится прозрачным.

Титрование раствором цианистого калия должно производить медленно, при сильном помешивании и часто давая раствору постоять некоторое короткое время. Иногда прозрачно оттитрованные растворы мутнеют после непродолжительного стояния; это признак того, что аммиака было прибавлено слишком много или что растворы были титрованы слишком быстро. Растворы, помутневшие через некоторое время, должны быть оттитрованы цианистым калием до исчезновения мути. Количество куб. сантиметров цианистого калия, пошедших на титрование, надо прибавить к первому определению.

Ванадий

Определение ванадия в стали

Принцип. В слабо сернокислом растворе ванадиевая кислота восстанавливается сернокислым железом до ванадистой:

$$V_2O_5 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = V_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Индикатором при титровании является железосинеродистый калий. Титрование считают законченным только тогда, когда капля титруемого раствора с каплей железосинеродистого калия дает синее окрашивание (турнбулева синь) (стр. 32).

На определение ванадия хром, даже в больших количествах, не влияет.

Производство определения. Навеску стали в 5 *г* растворяют в круглодонной колбе в 50 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). По растворении стружки жидкость выпаривают и остаток прокаливают до удаления бурых паров окислов азота. После охлаждения образовавшиеся окислы растворяют в 50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,12). Для полного окисления ванадия в ванадиевую кислоту прибавляют несколько кристалликов бертолетовой соли и кипятят до удаления хлора. Затем раствор разбавляют водой, приливают немного

аммиака для уничтожения могущих еще быть следов хлора, затем подкисляют раствор серной кислотой, охлаждают, переливают в мерную колбу на 500 *см*³, добавляют раствор до метки и хорошо перемешивают. Берут 100 *см*³ (1 *г* навески) в стакан и приливают титрованного раствора сернокислого железа до тех пор, пока 1 капля раствора не будет давать на фарфоровой пластинке с железосинеродистым калием синего окрашивания. Первые 100 *см*³ употребляют для того, чтобы установить приблизительно количество куб. сантиметров соли Мора, пошедших на титрование; вторые 100 *см*³ оттитровывают точно.

Определение ванадия в отсутствии других специальных элементов

Принцип. Ванадиевую кислоту восстанавливают соляной кислотой и спиртом до V_2O_4:

$$V_2O_5 + 2HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$$

Восстановленный ванадий окисляют хамелеоном:

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Производство определения. Навеску стали 1 *г* растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор досуха и прокаливают до разрушения нитратов. Прокаленный остаток растворяют в 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 50 *см*³ спирта. Раствор выпаривают до 5 *см*³. Затем прибавляют крепкой серной кислоты 10—20 *см*³ и выпаривают до появления паров SO_3. Раствор охлаждают, разбавляют водой и переводят в мерную колбу. Из колбы берут пипеткой определенную часть раствора и титруют нагретый до 60° раствор хамелеоном. Благодаря образованию $V_2O_2(SO_4)_2$ процесс окисления замедляется и резко не проявляется, а потому конец титрования ведут так: титруют до розового окрашивания, не исчезающего в течение 15—20 мин. Прибавление смеси Рейнгардта облегчает титрование.

Вместо соляной кислоты можно вести восстановление сернистой кислотой. Для этого в кипящий сернокислый раствор пропускают SO_2 или прибавляют сернистой кислоты до голубого окрашивания; при этом V_2O_5 восстанавливается до V_2O_4 по следующей реакции:

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$$

Раствор кипятят, пропуская CO_2, до удаления SO_2, а затем титруют $KMnO_4$ до розового окрашивания.

Для большей точности этого метода, особенно если сталь содержит немного ванадия, лучше железо отделить эфиром в аппарате Роте, причем отделение лучше ввести после восстановления, так как 5-валентный ванадий частично извлекается эфиром.

Определение ванадия персульфатным способом

Принцип. Этим методом ванадий и хром определяются из одной навески. В сернокислом растворе в присутствии ионов серебра ванадий при нагревании окисляется персульфатом аммония до 5-валентного:

$$V_2O_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = V_2O_5 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Окисленный ванадий восстанавливают солью Мора:

$$V_2O_5 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = V_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

затем прибавляют персульфата аммония; последний, прилитый к раствору, не содержащему $AgNO_3$, окисляет на холоду только сернокислое железо и не действует на V_2O_4, Cr_2O_3 и соли 2-валентного марганца. Восстановленный ванадий титруется хамелеоном до розового окрашивания:

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Производство определения. Навеску стали 2 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 500 *см*³ в 50 *см*³ смеси серной и фосфорной кислот, по растворении приливают 5—7 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), кипятят раствор до удаления азотной кислоты, разбавляют водой, приливают 10 *см*³ 10% раствора азотнокислого серебра и персульфата аммония до тех пор, пока не появится малиновое окрашивание. Раствор кипятят до разложения персульфата аммония, затем приливают 10 *см*³ NaCl 4,0%, кипятят до разрушения марганцевой кислоты. Раствор охлаждают, разбавляют водой и титруют солью Мора, а избыток последней оттитровывают хамелеоном. Определяют вначале хром, затем приливают 20 *см*³ соли Мора (12 *г* соли Мора в 50 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84), 950 *см*³ воды); раствор хорошо взбалтывают, при этом ванадий восстанавливается до 4-валентного. Затем приливают 10 *см*³ 15% раствора персульфата аммония и взбалтывают в течение 1 мин. При этом персульфат аммония окисляет избыток соли Мора, но не окисляет восстановленного ванадия. V_2O_4 титруют раствором хамелеона, который не реагирует ни с хромом, ни с персульфатом аммония. Количество куб. сантиметров $KMnO_4$, пошедших на титрование ванадия, умноженное на титр хамелеона по ванадию, выраженный в процентах, даст процентное содержание ванадия в исследуемом образце.

Колориметрическое определение ванадия

0,25 *г* ванадиевой стали и такое же количество стали, не содержащей ванадия, растворяют в отдельных пробирках в 4 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), кипятят на водяной бане, затем прибавляют 0,3 *г* кристаллического персульфата аммония, кипятят до разложения персульфата и после охлаждения к раствору стали, не содержащей ванадия, прибавляют несколько куб. сантиметров, установленного ванадиевого раствора с определенным количеством ванадия. К обоим растворам прибавляют от 3 до 4 *см*³ фосфорной кислоты (уд. вес 1,3) для уничтожения окраски железа и 4 *см*³ перекиси водорода и сравнивают.

Ванадиевый раствор приготовляют так. 1 *г* ванадиевокислого аммония или какой-либо другой соли ванадиевой кислоты растворяют в воде и 20 *см*³ разбавленной серной кислоты и разбавляют до 1 *л*. Содержание ванадия в растворе определяют титрометрически. После этого часть раствора разбавляют 50 *см*³ разбавленной азотной кислоты и таким количеством воды, чтобы 1 *см*³ раствора содержал 0,0001 *г* ванадия.

Вольфрам

Определение вольфрама и кремния

Принцип. При растворении стали в азотной кислоте вольфрам переходит в вольфрамовую кислоту, которая, как и кремнекислота, находится в осадке:

$$W + 2NHO_3 = WO_3 + H_2O + 2NO$$

Кремнекислота отделяется от вольфрамовой фтористоводородной кислотой.

Производство определения. Навеску стали 1—2 *г* растворяют в плоской фарфоровой чашке в 15—20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2); по растворении приливают 30 *см*³ разбавленной серной кислоты (1 : 5). Раствор выпаривают на водяной бане, а затем на башне Финкенера до выделения густых белых паров SO_3. По охлаждении приливают воды, кипятят и отфильтровывают осадок. Фильтр с осадком промывают холодной водой, подкисленной соляной кислотой, до полного удаления железа (проба с роданистым калием); плотно приставший к стенкам чашки осадок вольфрамовой кислоты обтирают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком, и присоединяют к осадку. Промытый осадок, состоящий из вольфрамовой и кремневой кислот, помещают в платиновый тигель, сжигают и взвешивают, а затем обрабатывают серной и фтористоводородной кислотой. Не рекомендуется прокаливать выше 900°, так как вольфрамовая кислота при этой температуре может улетучиться. Вес осадка после отделения кремневой кислоты и дает содержание вольфрамовой кислоты.

Растворять сталь, содержащую вольфрам, можно также несколько иначе. По растворении стали в азотной кислоте раствор выпаривают досуха и прокаливают. Окислы растворяют в соляной кислоте, вторично выпаривают досуха. Охлажденный осадок смачивают соляной кислотой, выпаривают до сиропообразной консистенции, разбавляют водой, содержащей соляную кислоту, отфильтровывают вольфрамовую и кремневую кислоты и обрабатывают дальше, как указано выше.

Если сталь содержит большое количество вольфрама, то выпавшая вольфрамовая кислота, обволакивая стружку, может задержать дальнейшее растворение. В этом случае тонко размельченную пробу оливают водой и осторожно, небольшими порциями, прибавляют бром; по растворении приливают азотной кислоты и затем продолжают дальше, как указано выше.

Если сталь содержит хром, молибден, ванадий, то вольфрамовая кислота может оказаться загрязненной этими элементами. В этом случае сплавляют остаток после отделения кремнекислоты с шестикратным количеством соды и отделяют вольфрамовую кислоту, как описано на стр. 148.

Если же вольфрамовая кислота загрязнена железом, то осадок сплавляют с шестикратным количеством соды; при этом вольфрамовая кислота переходит в вольфрамовокислый натрий:

$$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$$

По охлаждении сплав обрабатывают горячей водой, отфильтровывают выделившуюся окись железа и промывают горячей водой. В фильтрате вольфрамовая кислота может быть определена различными способами.

А. Определение вольфрамовой кислоты выпариванием с соляной или азотной кислотой

Фильтрат после отделения железа сильно подкисляют соляной или азотной кислотой, при этом выделяется вольфрамовая кислота:

$$Na_2WO_4 + 2HNO_3 = H_2WO_4 + 2NaNO_3$$

Раствор выпаривают на водяной бане досухо, просушивают остаток в течение 1 часа при температуре 130° в сушильном шкафу.

По охлаждении остаток смачивают соляной кислотой, вторично выпаривают досуха и эту операцию повторяют несколько раз. Один раз выпарить с соляной или азотной кислотой недостаточно. Образовавшаяся метавольфрамокислая щелочь:

$$Na_2WO_4 + 3WO_3 = Na_2W_4O_{13}$$

трудно разлагается кислотами. Только при многократном выпаривании с соляной кислотой она может быть переведена в нерастворимую вольфрамовую кислоту. Последнюю отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, сушат, прокаливают и взвешивают.

Б. Определение вольфрамовой кислоты посредством азотнокислой закиси ртути

К концентрированному щелочному фильтрату после отделения железа прибавляют несколько капель метилоранжа, приливают азотной кислоты до розового окрашивания и кипятят до полного удаления угольной кислоты. К горячему раствору приливают избыток нейтрального раствора азотнокислой закиси ртути[1].

$$Na_2WO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2WO_4 + 2NaNO_3$$

Серый остаток вольфрамовокислой соли закиси ртути быстро осаждается, и раствор над осадком становится прозрачным и бесцветным. Через 3—4 часа осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей нитрит закиси ртути (100 *см*³ воды и 5 *см*³ насыщенного раствора азотнокислой закиси ртути). Фильтр с осадком сушат, прокаливают в фарфоровом тигле под хорошей тягой и взвешивают в виде WO_3.

Выделение W в виде вольфрамата бензидина

К концентрированному содовому фильтрату прибавляют несколько капель метилоранжа, подкисляют соляной кислотой до розового окрашивания, приливают 10 *см*³ *N*/10 раствора серной кислоты и при-

[1] 200 *г* азотнокислой закиси ртути растворяют при слабом нагревании в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2) и небольшом количестве воды. По растворении разбавляют до 1 *л* водой и хранят с металлической ртутью.

бавляют избыток солянокислого бензидина. По истечении 5 мин. осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором солянокислого бензидина, пока при выпаривании и прокаливании нескольких капель раствора на платиновой пластинке не останется больше никакого осадка. Осадок сжигают в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают в виде вольфрамовой кислоты.

Если ведут осаждение вольфрамовой кислоты в солянокислом растворе на холоду, то выпадает белый осадок вольфрамата бензидина, который плохо фильтруется и легко проходит во время промывания водой через фильтр. Если же осаждение производится в горячем растворе, то получается плотный и легко фильтрующийся осадок. Промывают холодной водой, содержащей бензидин, отчего осадок становится нерастворимым; так как вольфрамат бензидина в горячей воде, содержащей бензидин, частично растворим, то приходится до фильтрования раствор охладить. Если же осаждать, как указано выше, с добавлением серной кислоты, то получается, также на холоду, очень хорошо фильтрующийся осадок, который состоит из смеси кристаллического сернокислого бензидина и аморфного вольфрамата бензидина и может быть отфильтрован по истечении 5 мин.

Приготовление бензидинового раствора. Растирают в ступке 20 *г* продажного бензидина в воде, переводят в стакан, разбавляют приблизительно 4 *см*^{3} воды, прибавляют 25 *см*^{3} соляной кислоты и нагревают до полного растворения. Коричневую жидкость фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*. Из этого раствора достаточно брать 0,5—0,6 *см*^{3} для осаждения 0,1 *г* WO_3, причем на каждые 10 *см*^{3} $N/10$ серной кислоты необходимо минимум 1 *см*^{3} раствора бензидина.

Приготовление промывной жидкости. Берут 10 *см*^{3} раствора бензидина и разбавляют водой до 300 *см*^{3}.

Определение W по Кнорре

Навеску стали растворяют в соляной или разбавленной серной кислоте без доступа воздуха, при этом весь вольфрам остается в виде металла, немного загрязненного железом (таким способом отделяют большую часть железа от вольфрама). По охлаждении фильтруют и промывают мелко выделенный вольфрам разбавленным раствором солянокислого бензидина. Если промывать выделившийся мелкокристаллический осадок вольфрама чистой водой, то он быстро окисляется на воздухе и переходит в вольфрамовую кислоту серо-желтого цвета, которая проходит через фильтр. Промытый осадок озоляют в платиновом тигле, сплавляют для отделения железа с шестикратным количеством соды и из фильтрата осаждают вольфрамовую кислоту раствором солянокислого бензидина.

Определение W по Вольтеру

Вольтер находит, что почти все предложенные методы непрактичны, так как во всех случаях материал для анализа должен быть в виде тонкоизмельченного порошка. Вольфрамовая же сталь, особенно высокопроцентная, настолько тверда, что не поддается сверлению и строганию, а потому приходится вольфрамовую сталь толочь в стальной

ступке в виде грубого порошка; такой порошок в кислоте растворяется очень медленно; при сплавлении с содой и селитрой или перекисью натрия почти не сплавляется. Вольтер нашел, что сплавление даже грубых кусков очень хорошо удается с бисульфатом калия. По его способу поступают следующим образом 0,2—0,5 *г* материала сплавляют в платиновом тигле емкостью 40—45 *см*^{3} с 30-кратным количеством бисульфата калия. Для того чтобы предохранить массу от сильного вспенивания, прибавляют сначала лишь 10-кратное количество $KHSO_4$ и немедленно нагревают в хорошо закрытом тигле, поставленном в наклонное положение, до выделения белых паров. После этого отнимают горелку на ½ мин., так как внутри тигля происходит бурная реакция. Это заметно по сильному шипению в тигле. Оставляют немного охладиться и прибавляют остаток бисульфата калия двумя порциями. Нагревание продолжают так, чтобы дно тигля накалилось докрасна и чтобы появилось обильное выделение густых белых паров; затем температуру немного увеличивают до полного красного каления закрытого тигля. В большинстве случаев реакция заканчивается через ¼ часа; масса должна спокойно плавиться и не должна содержать черных несплавленных остатков материала. После этого сплав охлаждают, тигель и крышку обрабатывают кипящей водой, хорошо ополаскивают, стараясь, чтобы объем водного раствора был приблизительно 60—70 *см*^{3}. К мутному раствору вольфрамовой кислоты добавляют 20 см^3 соляной кислоты (уд. вес 1,12), кипятят пока осадок вольфрамовой кислоты не станет чистожелтым. Осадок оставляют стоять ½ часа на водяной бане, отфильтровывают через маленький фильтр и промывают 10% раствором азотнокислого аммония. Лимонножелтый осадок растворяют на фильтре в теплом разбавленном аммиаке. Раствор собирают во взвешенный платиновый тигель, а фильтр промывают раствором азотнокислого аммония. Раствор вольфрамата аммония выпаривают на водяной бане досуха очень аккуратно, пока на часовом стекле не исчезнет налет аммонийных солей. После этого нагревают сильнее и прокаливают на бунзеновской горелке, по охлаждении взвешивают. Таким образом определяют главное количество вольфрама.

Фильтрат же после осаждения вольфрамовой кислоты содержит еще вольфрам. Чтобы и эти остатки выделить, многократно выпаривают фильтрат с соляной или азотной кислотой и определяют, как указано на стр. 125.

Если сталь содержит кремний, то взвешенная трехокись вольфрама загрязнена кремнекислотой; в таком случае осадок обрабатывают несколькими каплями фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, опять прибавляют фтористоводородной кислоты, выпаривают и, наконец, прокаливают на бунзеновской горелке.

Определение W в стали по Цинбергу

Принцип. При растворении стали, содержащей вольфрам в слабой соляной кислоте, вольфрам выделяется в виде черного металлического осадка, который окислением крепкой азотной кислотой переводится в ангидрид вольфрамовой кислоты:

$$W + 2HNO_3 = H_2O + 2NO + WO_3$$

Производство определения. Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 200 *см*³ в 60 *см*³ разбавленной соляной кислоты (1 ч. HCl и 4 ч. H_2O).[1] По растворении стружки осторожно приливают крепкой азотной кислоты (2—3 *см*³), необходимой для окисления вольфрама, и ангидрид вольфрамовой кислоты. Осадок вольфрамовой кислоты вначале имеет зеленоватый оттенок от примеси низших окисей вольфрама (WO_2 и W_2O_5), при дальнейшем кипячении осадок принимает канареечножелтый цвет. Затем разбавляют раствор водой, дают осадку отстояться, фильтруют через беззольный фильтр и промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 10). Промытый осадок помещают в платиновый или фарфоровый тигель, осторожно прокаливают, взвешивают в виде WO_3 и перечисляют на вольфрам.

Объемное определение вольфрама (быстрый способ определения)

Принцип. Полученный окислением азотной кислотой вольфрамовый ангидрид растворяют в едкой щелочи, избыток которой оттитровывается кислотой:

$$WO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + H_2O$$

Производство определения. Навеску стали 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 300 *см*³ в 40 *см*³ соляной кислоты (1 : 1). По растворении стружки прибавляют осторожно крепкой азотной кислоты (3—6 *см*³) для окисления железа и вольфрама. Раствор кипятят до тех пор, пока осадок вольфрамовой кислоты не станет канареечножелтым. К раствору приливают 50 *см*³ воды и отфильтровывают вольфрамовую кислоту через беззольный фильтр, предварительно уплотненный отмученной клетчаткой беззольной бумаги. Осадок промывают вначале разбавленной соляной кислотой (1 : 5), затем горячей водой и, наконец, 1% раствором азотнокислого натрия, чтобы отмыть следы кислоты.

Промытый осадок вольфрамовой кислоты помещают вместе с фильтром в ту колбу, где производилось растворение, приливают 100 *см*³ титрованного раствора NaOH (3 *г* NaOH растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*), закрывают горлышко колбы резиновой пробкой и сильно взбалтывают, пока фильтр не превратится в кашицу; при этом WO_3 переходит в раствор. Пробку осторожно вынимают, смывают водой приставшие к ней капли раствора, приливают несколько капель фенолфталеина и оттитровывают избыток щелочи раствором азотной кислоты (12,20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) разбавляют водой до 1 *л*) до исчезновения яркорозовой окраски.

Титр раствора NaOH по вольфраму устанавливают по нормальной стали с точно известным содержанием вольфрама. Зная отношение раствора NaOH к раствору азотной кислоты, вычисляют содержание вольфрама в стали.

Пусть, например, 1 *см*³ раствора азотной кислоты соответствует 4 *см*³ раствора едкого натра.

---

[1] Следует точно придерживаться указанной концентрации, иначе может выпасть кремневая кислота.

На титрование избытка щелочи, прилитой в количестве 100 *см*³ к остатку вольфрамовой кислоты, потребовалось 20 *см*³ раствора азотной кислоты, следовательно, в реакцию с вольфрамовой кислотой вступило $100 - 20 \times 4 = 20$ *см*³ раствора щелочи. Титр Na(OH) по вольфраму, выраженный в процентах, умножают на 20, делят на навеску и получают содержание вольфрама в стали.

Молибден

Объемное определение молибдена по способу Оши (Auchy)

Принцип. Сталь растворяют в азотной кислоте, выпаривают избыток кислоты и разрушают нитраты повторным выпариванием соляной кислотой. Приливают избыток едкого натра; при этом молибденовая кислота растворяется, а железо остается в осадке. Затем приливают серную кислоту и восстанавливают молибденовую кислоту цинком, причем получается соединение $Mo_{12}O_{19}$, и титруют хамелеоном. При этом происходит следующая реакция:

$$5Mo_{12}O_{19} + 34KMnO_4 + 51H_2SO_4 = 60MoO_3 + 34MnSO_4 + 17K_2SO_4 + 51H_2O$$

Хром при определении не мешает.

Производство определения. Навеску стали 1,5 *г* растворяют в 20 *см*³ азотной кислоты, выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), вторично выпаривают досуха и опять растворяют в 10 *см*³ соляной кислоты. В мерную колбу на 300 *см*³ наливают 100 *см*³ 10% раствора едкого натра и к этому раствору приливают испытуемый раствор. Доливают водой до метки и хорошо взбалтывают. Раствор фильтруют через сухой фильтр, отбирают 200 *см*³ раствора (1 *г* навески) в коническую колбу на 500 *см*³ и осторожно при перемешивании прибавляют горячей серной кислоты (1 : 4) и 10 *г* цинка. Нагревают на водяной бане 20—25 мин., быстро отфильтровывают от цинка, промывают холодной водой и титруют раствором марганцевокислого калия. Темноокрашенный раствор при титровании постепенно светлеет и обесцвечивается, а затем от избыточной капли хамелеона переходит в розовый цвет. Число куб. сантиметров хамелеона переходит на титрование, умножают на титр $KMnO_4$ по молибдену. Титр $KMnO_4$ по железу умножают на 0,6668 и получают титр по молибдену. В большинстве случаев цинк содержит железо, на окисление которого также затрачивается некоторое количество $KMnO_4$, а потому отдельную пробу цинка необходимо оттитровать парманганатом и затраченное количество KMn-z вычесть из общего расхода парманганата.

В случае присутствия в стали вольфрама, ванадия, титана и мышьяка вышеуказанный способ не применим.

Определение Mo осаждением сероводородом

Принцип. Молибден осаждается сероводородом в виде сернистого молибдена по реакции:

$$H_2MoO_4 + 3H_2S = MoS_3 + 4H_2O$$

Полного осаждения молибдена трудно достигнуть, так как молибден частично восстанавливается сероводородом до 4-валентного, который сероводородом не осаждается (получается синий фильтрат). Приходится или снова окислять раствор и повторять осаждение, или вести осаждение в закрытом сосуде под давлением. Можно также осадить молибден обычным способом, прибавляя к раствору перед пропусканием сероводорода 10—15 *см*³ нормального раствора иода. Выделяющаяся сера по реакции:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S$$

способствует количественному выделению молибдена.

Выделенный сернистый молибден осторожно прокаливают в фарфоровом тигле, получившийся при этом молибденовый ангидрид после охлаждения взвешивают.

$$2MoS_3 + 9O_2 = 2MoO_3 + 6SO_2.$$

Молибденовый ангидрид нельзя нагревать выше 450°, так как при этой температуре он возгоняется.

Производство определения. Навеску стали 2 *г* растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,2), по растворении приливают 5—6 *см*³ концентрированной серной кислоты, раствор выпаривают до выделения белых паров SO_3, охлаждают, приливают горячей воды и отфильтровывают кремнекислоту. В фильтрат от кремнекислоты пропускают сероводород под давлением; затем колбу плотно закрывают и нагревают на водяной бане в течение получаса (можно также прилить 10—15 *см*³ нормального раствора иода и пропускать сероводород обычным образом). После оседания осадок отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают сероводородной водой. Влажный фильтр переносят в достаточно объемистый фарфоровый тигель и высушивают на водяной бане. При этом тигель покрывают и нагревают очень осторожно на маленьком пламени до полного удаления углеводородов. Тигель снимают с огня и сжигают приставшие к стенкам тигля остатки угля, при возможно низкой температуре, затем постепенным повышением температуры переводят сульфид в трехокись молибдена. Операцию можно считать законченной, когда прекратится выделение двуокиси серы. После охлаждения прибавляют размешанной в небольшом количестве воды окиси ртути для полного сжигания остатков угля и при умеренном нагревании удаляют окись ртути под тягой. Полученный остаток трехокиси молибдена взвешивают (осадок сжигают в закрытом тигле, так как при сжигании сернистого молибдена масса растрескивается).

Полученный вес осадка умножают на 66,67, делят на навеску и получают процентное содержание молибдена в испытуемой стали.

В большинстве случаев осадок молибденового ангидрида бывает загрязнен. Он почти всегда содержит следы железа и меди, которая в небольших количествах бывает во всякой стали и полностью осаждается сероводородом, а потому взвешенный осадок обрабатывают раствором Na(OH), фильтруют гидраты окисей железа и меди, промывают осадок, прокаливают и взвешивают. Вес осадка вычитают из общего веса и по разности определяют MoO_3.

Определение Mo осаждением азотнокислым свинцом

Принцип. Из уксуснокислого или слабо азотнокислого раствора осаждают молибден азотнокислым свинцом в виде молибденовокислой соли $PbMoO_4$. Присутствие солей железа мешает, так как при нагревании может образоваться осадок основных уксуснокислых солей, поэтому для определения молибдена в стали после растворения навески вначале осаждают молибден сероводородом в виде MoS_3 и полученный осадок растворяют в соляной кислоте с добавкой бертолетовой соли. При этом образуется H_2MoO_4, серная кислота и сера. Полученный раствор приливают в избыток кипящего раствора едкого натра.

$$H_2MoO_4 + 2NaOH = NaMoO_4 + 2H_2O$$
$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$
$$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCl$$

Осадок гидратов отфильтровывают. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и осаждают молибден небольшим избытком азотнокислого свинца в присутствии большого количества уксусноаммониевых солей:

$$H_2MoO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbMoO_4 + 2HNO_3$$

Последнее необходимо для того, чтобы не образовывалась в осадке $PbSO_4$, которая растворима в присутствии уксусноаммониевой соли.

Производство определения в отсутствии вольфрама. Навеску стали 2—5 *г* растворяют в 120—180 *см*³ разбавленной соляной кислоты (1 объем соляной кислоты (уд. вес 1,19), 4 объема воды) в стакане емкостью 400 *см*³, покрытом часовым стеклом. По растворении окисляют азотной кислотой (3—5 *см*³), раствор охлаждают, разбавляют водой и нейтрализуют аммиаком до появления неисчезающей мути; прибавляют 3 *г* винной кислоты, раствор снова охлаждают, разбавляют водой и пропускают ¾ часа сероводород. При этом большая часть сернистого молибдена и железа восстанавливается и жидкость насыщается сероводородом. Склянку с раствором плотно закупоривают резиновой пробкой, привязывают последнюю проволокой к горлышку склянки, завертывают колбу в тряпку и опускают в холодную водяную баню, на дне которой находятся отрезки стеклянных трубок для того, чтобы колба не прикасалась ко дну бани. Водяную баню осторожно нагревают, кипятят раствор минут 5—10, отставляют горелку и дают охладиться до комнатной температуры. В таких условиях MoS_3 полностью выделяется.

Осадок MoS_3 отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой, затем осадок на фильтре смывают водой в стакан (воронку с фильтром сохраняют), прибавляют 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 3 *г* бертолетовой соли, кипятят до полного растворения осадка, фильтруют через первоначальный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр озоляют в фарфоровом тигле при низкой температуре, приливают теплого двунормального раствора NaOH и присоединяют этот раствор к главному фильтрату. Объем раствора не должен быть больше 200 *см*³. Полученный раствор вливают осторожно в стакан емкостью 400 *см*³, содержащий 200 *см*³

кипящего раствора двунормального Na(OH). Осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, вторично осаждают двунормальным раствором Na(OH).

Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (уд. вес 1,19) и к прозрачному раствору приливают 50 *см*³ 50% раствора уксусноаммониевой соли, нагревают до кипения и по каплям приливают небольшой избыток 1% раствора уксусносвинцовой соли. Кипятят раствор 2—3 мин., дают осадку осесть, проверяют полноту осаждения, затем кипятят еще минут 10, дают осадку отстояться, отфильтровывают его и промывают декантацией 2½% раствором азотноаммониевой соли. Осадок помещают во взвешенный фарфоровый тигель, просушивают и прокаливают при темнокрасном калении. Вес полученного осадка $PbMoO_4$, умноженный на 26,14 и разделенный на навеску, дает процентное содержание молибдена в стали.

Кобальт

Определение кобальта и никеля электролизом при одновременном определении силиция, меди и марганца в стали

Навеску стали 5 *г* растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой и определяют кремнекислоту, как указано на стр. 103. Фильтрат после отделения кремнекислоты выпаривают до малого объема и отделяют железо эфиром в аппарате Роте, как указано на стр. 39. Раствор, почти свободный от железа, выпаривают в фарфоровой чашке досуха с указанными на стр. 40 предосторожностями, смачивают остаток несколькими каплями соляной кислоты и воды, прибавляют 75 *см*³ насыщенного раствора сероводородной воды, нагревают чашку, закрытую часовым стеклом, несколько минут на горячей бане, пока сернистая медь не осядет, прибавляют еще 25 *см*³ сероводородной воды и фильтруют сернистую медь. Осадок сернистой меди промывают сероводородной водой, слабо подкисленной серной кислотой, и сжигают в платиновом тигле. Фильтрат после отделения сернистой меди выпаривают на водяной бане с прибавлением 3—5 *см*³ серной кислоты (1 : 1), а потом на башне Финкенера и медленно нагревают до выделения белых паров SO_3 (для дальнейшей работы при электролизе соляная кислота должна быть удалена). По охлаждении смачивают сульфаты немного водой, раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют 0,5 *г* уксуснокислого натрия, растворенного в воде, и кипятят. Выпавшие основные уксуснокислые соли железа отфильтровывают и промывают горячей водой (лучше всего осадок растворить в разбавленной горячей серной кислоте и повторить осаждение). Фильтрат выпаривают, переводят в стакан, нейтрализуют аммиаком, прибавляют 5—10 *г* сернокислого аммония, растворенного в малом количестве воды, и 30—40 *см*³ концентрированного аммиака [1] разбавляют водой до 150 *см*³ и ставят на электролиз при комнатной температуре с силой тока 0,5—1 А и при напряжении 2,8—3,3 V. Осаждение

---

[1] Аммиак должен быть свободен от пиридина — он должен быть бесцветен при нейтрализации азотной кислотой.

Если аммиак содержит органические вещества, то осаждение никеля и кобальта сильно замедляется.

заканчивается в течение 3—5 час. Находящийся в растворе марганец в большинстве случаев плавает в виде хлопьевидного осадка бурого гидрата $MnO_2 2H_2O$. Чтобы убедиться в полноте осаждения никеля, берут несколько капелы раствора и прибавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора диметилглиоксима. Когда осаждение закончено, промывают электрод водой и спиртом, просушивают и после охлаждения взвешивают. Разность в весе электрода до и после электролиза даст содержание кобальта и никеля в стали.

Осадок никеля и кобальта растворяют в азотной кислоте и определяют количество никеля диметилглиоксимом, а кобальт — по разности. Раствор после отделения никеля фильтруют, удаляют марганец с платиновой спирали, осадок промывают горячей водой, просушивают, прокаливают и взвешивают в виде Mn_3O_4.

Определение кобальта осаждением нитрозобетанафтолом

Принцип. В солянокислом растворе окисью цинка осаждают железо, хром, ванадий, молибден, титан, алюминий, силиций и медь. При этом никель, кобальт и марганец остаются в растворе. Раствор подкисляют соляной кислотой и осаждают кобальт нитрозобетанафтолом по реакции:

$$3C_{10}H_6O(NOH) + CoCl = (C_{10}H_6ONO)_3Co + 3HCl$$

Кобальт определяют в виде Co_3O_4.

Производство определения. Навеску стали 2 *г* растворяют в стакане в 40 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,12). Раствор окисляют азотной кислотой, выпаривают избыток кислоты, переливают в мерную колбу на 500 *см*^{3}, прибавляют взмученной в воде окиси цинка до тех пор, пока осадок железа не свернется в хлопья, доливают раствор водой до метки и хорошо перемешивают. Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр в мерную колбу на 250 *см*^{3}, первую и вторую порции фильтрата отбрасывают, промывая таким образом колбочку. Переводят 250 *см*^{3} фильтрата (навеска 1 *г*) в стакан соответствующей емкости, подкисляют соляной кислотой, упаривают до 100—150 *см*^{3}, нагревают почти до кипения и в горячий раствор приливают 30 *см*^{3} 2% раствора нитрозобетанафтола, растворенного в 50% уксусной кислоте. Осадку дают отстояться ½—1 час в теплом месте, затем фильтруют, промывают вначале слабой соляной кислотой, а затем горячей водой. Промытый осадок сжигают в фарфоровом или платиновом тигле и взвешивают в виде Co_3O_4. Вес осадка умноженный на 73,44 и разделенный на навеску, даст процент содержания кобальта в стали.

При значительном содержании никеля в стали кобальт увлекает за собой некоторое количество никеля, а потому следует осадок растворить в соляной кислоте и вторично осадить кобальт или определить в осадке никель диметилглиоксимом, а кобальт — по разности.

Определение кобальта электролизом по методу Цинберга

Навеску стали 1 *г* растворяют в 40 *см*^{3} слабой серной кислоты (1 : 4), затем окисляют концентрированной азотной кислотой и выпа-

ривают до появления белых паров SO_3. По охлаждении разбавляют водой до 75 *см*³ и прибавляют 5 *г* сернокислого аммония. Раствор переводят в стаканчик для электролиза, приливают 75 *см*³ аммиака (гидроокись железа не отфильтровывают) и ставят на электролиз при силе тока 2—2,5 А и напряжении 2,8—3,3 V. Кобальт осаждается на катоде. Электрод промывают водой, затем спиртом, сушат и взвешивают.

Хромистую сталь лучше растворять в соляной кислоте (1 : 2), окислять азотной, а затем прибавлять 5 *см*³ концентрированной серной кислоты, выпаривать и поступать, как выше указано.

В большинстве случаев в стали, содержащей кобальт, имеется также и никель. Последний осаждают на катоде при таких же условиях, что и кобальт. В таких случаях осадок растворяют в азотной кислоте и определяют количественно никель диметилглиоксимом, кобальт же — по разности.

Титан

Колориметрический метод определения титана в отсутствии ванадия, хрома, молибдена и никеля

Навеску 1 *г* стали, содержащей титан, и 1 *г* стали, не содержащей титана, с таким же количеством углерода, как и в исследуемом образце, помещают в колбы на 200 *см*³ и растворяют в разбавленной серной кислоте (1 : 3). Снимают с огня и прибавляют 3 *см*³ концентрированной азотной кислоты в каждую колбу. Нагревают в течение 3 мин. до удаления окислов азота, охлаждают до комнатной температуры или ниже, смывают растворы в цилиндры на 50 *см*³. Раствор, содержащий титан, разбавляют холодной водой до 45 *см*³ и раствор, не содержащий титана, — до 40 *см*³, затем прибавляют 5 *см*³ 3% раствора перекиси водорода в каждую колбу. Если титан присутствует, то раствор имеет окраску желто-коричневую. К раствору, не содержащему титана, из бюретки прибавляют стандартный раствор сернокислого титана до тех пор, пока окраски не сравняются. Количество прибавленного стандартного раствора соответствует процентному содержанию титана в стали.

Приготовление растворов. Разбавленная серная кислота (1 : 3), 250 *см*³ серной кислоты уд. вес 1,84) и 750 *см*³ воды.

Стандартный раствор сернокислого титана. Берут 0,4184 *г* окиси 99,5% титана и сплавляют в большом платиновом тигле с 15 *г* $K_2S_2O_7$. Сплав охлаждают, приливают 200 *см*³ воды, нагревают до разложения сплава, снимают чашку и снова охлаждают. Осторожно прибавляют концентрированной серной кислоты до растворения, охлаждают и разбавляют до 500 *см*³. 1 *см*³ такого раствора соответствует 0,0005 *г* титана, или 0,05% титана.

Определение титана весовым способом

Навеску стали в 25 *г* растворяют в азотной кислоте и отделяют кремневую и вольфрамовую кислоты. Титановая кислота в присутствии хлорного железа растворяется в соляной кислоте и полностью

переходит в раствор. Большое количество железа мешает определению титановой кислоты, а потому необходимо удалить железо эфиром в аппарате Роте (стр. 39). После отделения железа оставшаяся водная часть раствора содержит весь титан и лишь следы железа. Раствор выпаривают досуха, смачивают остаток соляной кислотой, приливают горячей воды и отфильтровывают метатитановую кислоту, выделившуюся теперь в отсутствии железа и не растворимую в соляной кислоте. Осадок промывают, прокаливают в платиновом тигле и взвешивают в виде TiO_2. Для перечисления на титан вес осадка умножают на фактор 0,6005.

Бауер и Дейс рекомендуют осаждать титановую кислоту уксуснокислым аммонием; определение производится следующим образом. После отделения железа эфиром водную вытяжку упаривают досуха, остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, при этом частично титановая кислота остается нерастворенной. Раствор разбавляют водой до 100—150 $см^3$ и прибавляют 1—3 $г$ уксуснокислого аммония. Раствор кипятят в течение нескольких минут; при этом титан выпадает в осадок, последний отфильтровывают, промывают слабым кислым раствором уксуснокислого аммония, прокаливают в платиновом тигле и взвешивают в виде TiO_2. Можно также осадить титан купфероном.

Анализ никельвольфрамовой стали

Принцип. Вольфрам отделяют в виде вольфрамовой кислоты и в фильтрате осаждают никель диметилглиоксимом.

Растворяют 1—2 $г$ стали в фарфоровой чашке в соляной кислоте (уд. вес 1,124).[1] После полного растворения навески раствор выпаривают на водяной бане досуха; при этом крупинки выпавшего хлористого железа растирают стеклянной палочкой до тонкого порошка. Чашку нагревают в течение получаса в сушильном шкафу при температуре 135° и поступают дальше, как указано при анализе вольфрамовой стали (стр. 124). Вольфрамовую кислоту не следует промывать одной чистой водой, так как осадок может пройти через фильтр. Сначала промывают водой, подкисленной соляной кислотой, потом водой с прибавлением 10% раствора азотнокислого аммония. Влажный фильтр сжигают в платиновом тигле, взвешивают вольфрамовую кислоту + кремневую, как указано на стр. 124. Кремневую кислоту удаляют обработкой с плавиковой кислотой.

Так как вольфрамовая кислота часто загрязнена железом, то остаток сплавляют с содой, как указано на стр. 25.

Определение никеля

В фильтрате от вольфрамовой кислоты после окисления железа, никель осаждают диметилглиоксином, как указано на стр. 118.

---

[1] Если образец стали содержит большое количество вольфрама, то стружку вначале обливают водой и прибавляют маленькими порциями бром. После полного растворения прибавляют соляной кислоты и поступают, как указано выше.

Анализ хромовольфрамовой стали

Определение хрома

Принцип. Для того чтобы избежать фильтрования вольфрамовой кислоты, которая при осаждении бензидином бывает загрязнена хромом, по Кнорре к раствору, содержащему в осадке вольфрамовую кислоту, прибавляют фосфорнокислого натрия:

$$[1 \text{ ч. } Na_2HPO_4 + 12H_2O \text{ растворяют в } 10 \text{ ч. } H_2O]$$

при этом образуется растворимая фосфорновольфрамовая кислота, которая не мешает титрованию хрома перманганатом и не выпадает при кипячении. Полное растворение хромовольфрамовой стали достигается обработкой 40—50% раствором серной кислоты.

Производство определения. Навеску стали 1—2 *г* обливают в круглодонной колбе 15—20 *см*^{3} серной кислоты: по окончании бурной реакции нагревают, сначала медленно, а затем до кипения, добавляя воды по мере выпаривания жидкости, и кипятят до окончания выделения водорода. Затем прибавляют немного азотной кислоты (уд. вес 1,2), нагревают сначала медленно, а потом до кипения для того, чтобы окислить железо и перевести черный порошок металлического вольфрама в вольфрамовую кислоту. Кипячение с азотной кислотой необходимо вести до тех пор, пока незаметно больше металлического вольфрама и пока последний целиком не окислится в вольфрамовую кислоту. Чтобы перевести всю вольфрамовую кислоту в растворимую фосфорновольфрамовую, недостаточно только прибавить раствор фосфорнокислого натрия, но кроме того к кислому раствору после прибавления 20 *см*^{3} раствора фосфорнокислого натрия необходимо прибавить концентрированного раствора едкого кали или натра до щелочной реакции, чтобы получить растворимый вольфрамат. При этом щелочь прибавляют маленькими порциями, при постоянном перемешивании, пока раствор не окрасит лакмусовую бумагу в синий цвет. Чтобы не вводить в раствор слишком большого количества щелочи, следует при растворении и окислении употреблять как можно меньше кислоты. К щелочному раствору осторожно прибавляют серной кислоты до растворения осадка гидроокиси железа, пока жидкость не станет прозрачной; при этом необходимо избегать большого избытка кислоты, чтобы в дальнейшем при окислении персульфатом аммония можно было быть уверенным в полноте окисления хрома в хромовую кислоту. Если все описанные операции были произведены правильно, то при подкислении раствор, в котором вольфрам находится в виде фосфорновольфрамовой кислоты, должен быть прозрачным. В этом растворе хром определяют титрованием хамелеоном (стр. 113).

Определение вольфрама

Принцип. Так как вольфрамовая кислота, осажденная бензидином, всегда содержит хром, то хром и вольфрам осаждают вместе азотнокислой закисью ртути по способу Берцеллиуса и взвешивают сумму окиси хрома и вольфрамовой кислоты. В отдельной же навеске

определяют хром по способу, указанному выше, и определяют вольфрам по разности.

Производство определения. 2 *г* стали растворяют в фарфоровой чашке в разбавленной азотной кислоте (уд. вес 1,2), раствор выпаривают, осадок смачивают азотной кислотой, вторично выпаривают и эту операцию повторяют несколько раз, пока выделившийся вольфрам полностью не окислится. После этого осадок прокаливают для разрушения нитратов.[1]

Окислы сплавляют в платиновом тигле с 6-кратным количеством соды, тигель охлаждают и сплав кипятят с водой до полного разложения. Осадок окиси железа отфильтровывают и промывают горячей водой, в фильтрате же, подкисленном небольшим избытком азотной кислоты, осаждают хром и вольфрам азотнокислой закисью ртути. Раствор азотнокислой закиси ртути прибавляют к холодному раствору[2] и нагревают затем до кипения, при этом основная коричневая соль переходит в нейтральную огненно-красную соль Hg_2CrO_4. Реакцию можно считать законченной, когда жидкость над осадком станет бесцветной. По охлаждении осадок фильтруют и промывают водой, содержащей азотнокислую закись ртути (стр. 125). После высушивания осадок прокаливают под вытяжным шкафом в фарфоровом тигле и взвешивают в виде $WO_3 + Cr_2O_3$. Хром определяют в другой навеске объемным способом, пересчитывают на Cr_2O_3 и по разности определяют вольфрам.

Анализ хромомолибденовой стали

Определение молибдена

Растворяют 2 *г* стальной стружки в стакане с 10 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,124), прибавляют несколько капель плавиковой кислоты для удаления кремневой кислоты и насыщают раствор на холоду сероводородом под давлением. После этого ставят на водяную баню, медленно нагревают до кипения, до тех пор, пока осадок сернистого молибдена полностью не осядет. Раствор охлаждают, фильтруют и промывают осадок сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой. Вместе с молибденом полностью осаждается и медь. Осадок на фильтре обливают раствором сернистого натрия, причем трубку воронки закрывают маленькой пробкой и в таком виде воронку с жидкостью оставляют стоять некоторое время. Сернистый молибден при этом переходит в раствор, в то время как сернистая медь остается в осадке на фильтре. Удаляют пробку из воронки и промывают сернистую медь сначала разбавленным раствором сернистого натрия, а в конце сероводородной водой. Сернистую медь прокаливанием переводят в окись меди и в таком виде взвешивают. К холодному же фильтрату прибавляют разбавленной соляной кислоты до слабокислой реакции для вторичного осаждения сернистого молибдена и для уверенности в полноте осаждения пропускают еще в течение 1—2 ч. сероводород. Сернистый молибден, освобожденный таким образом от

---

[1] Во избежание улетучивания вольфрамовой кислоты температуру не следует увеличивать выше 900°.

[2] На холоду образуется основная соль коричневого цвета $4Hg_2O \cdot 3CrO_3$.

меди, фильтруют. промывают осадок сероводородной водой, слабо подкисленной соляной кислотой, и, наконец, алкоголем до исчезновения солянокислой реакции. Влажный фильтр переводят в фарфоровый тигель, высушивают на водяной бане, тигель покрывают крышкой и осторожно нагревают на маленьком огне до удаления углеводородов. Снимают крышку, прокаливают сильнее и таким образом переводят сульфид в трехокись. Операция считается законченной, как только незаметно будет выделения двуокиси серы. После охлаждения к массе в тигле прибавляют взмученной в воде окиси ртути [1], хорошо перемешивают, выпаривают досуха, удаляют окись ртути медленным нагреванием под тягой и взвешивают остаток трехокиси молибдена MoO_3. Удобнее всего удается перевести трехсернистый молибден в трехокись следующим образом. Отфильтровывают сернистый молибден через тигель Гуча, промывают, как указано выше, сушат тигель при 100° и ставят его в никелевый тигель. Накрывают тигель Гуча часовым стеклом и осторожно натревают на маленьком огне. При этом большая часть трисульфида сгорает в трехокись. После этого снимают часовое стекло и продолжают нагревание в открытом тигле так, чтобы дно тигля слабо накалилось, и прокаливают таким образом до постоянного веса. Полученная трехокись молибдена очень часто содержит следы SO_3. и поэтому осадок имеет синеватый цвет [2]. Несмотря на это, результаты получаются очень точные. Трехокись молибдена содержит 66,67% молибдена.

Определение хрома

Фильтрат, окрашенный в фиолетовый цвет от присутствия хрома, выпаривают до малого объема, к раствору прибавляют 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и 2 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и кипятят до окисления всего железа (пробуют красной кровяной солью). Несколько раз выпаривают с соляной кислотой до удаления азотной кислоты, железо удаляют эфирным способом по методу Роте (стр. 39), осторожно выпаривают свободный от железа раствор досуха (для удаления эфира), остаток смачивают соляной кислотой и водой и в кипящем растворе осаждают хром аммиаком [3]. Выпавший гидрат окиси хрома фильтруют, промывают горячей водой, содержащей азотнокислый аммоний, сушат и прокаливают в фарфоровом тигле. Прокаленная окись хрома не может быть взвешена таким образом непосредственно, она всегда содержит щелочи и хроматы [4], а потому осадок окиси хрома смешивают с 2—3 *г* перекиси натрия, сплавляют в фарфоровом тигле, сплав выщелачивают горячей водой, восстанавливают хромовую кислоту солью Мора и титруют перманганатом (стр. 113).

---

[1] Окиси ртути прибавляют для того, чтобы окончательно сжечь оставшиеся частички угля.

[2] Бояться улетучивания во время прокаливания трехокиси молибдена не следует, так как при температуре темнокрасного каления трехокись молибдена не улетучивается.

[3] Аммиак прибавляют в небольшом избытке, в противном случае осаждение может быть неполное. Фильтрат тогда получается розового цвета. Кипятят до удаления запаха аммиака, при этом осаждается растворимый гидрат окиси хрома. Вместо этого можно слабо подкислить уксусной кислотой.

[4] Водяная вытяжка иногда имеет желтый цвет, с азотнокислым серебром дает красный осадок хромового серебра.

Анализ хромованадиевой стали

Определение хрома

Принцип. К солянокислому раствору прибавляют углекислый барий в небольшом избытке и таким образом отделяют хром и ванадий от железа и марганца. Хром же от ванадия отделяют аммиаком с прибавлением фосфорнокислого аммония, определяют хром объемным способом, а ванадий осаждают азотнокислой закисью ртути.

Производство определения. От 2 до 5 *г* стали растворяют в разбавленной соляной кислоте в круглодонной колбе, пропуская через раствор углекислоту во все время растворения. Этим избегают окисления закисных солей железа. Отделение углекислым барием основано на том, что соли хромовой и ванадиевой кислоты, а также соли окисного железа и алюминия выпадают на холоду, в то время как соль закиси железа, а также соли марганца, никеля, кобальта и цинка не осаждаются: это объясняется тем, что соли 2-валентных металлов на холоду не гидролизуются и поэтому барием не осаждаются. При нагревании же, напротив, они заметно гидролитически расщепляются и тогда осаждаются углекислым барием. Соли же 3-валентных металлов благодаря гидролитическому расщеплению диссоциированы и поэтому углекислым барием осаждаются. На 1 *г* железа употребляют 5 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1.124) и 10 $см^3$ воды. Для ускорения растворения раствор вначале умеренно нагревают, а в конце кипятят до исчезновения выделения пузырьков газа. После этого охлаждают в струе углекислоты, прибавляют по каплям раствор углекислого натрия до появления неисчезающего осадка, который растворяют несколькими каплями разбавленной соляной кислоты, разбавляют таким же количеством прокипяченной воды, прибавляют, не фильтруя, к холодному раствору взмученного в воде углекислого бария в небольшом избытке, закрывают колбу пробкой и оставляют стоять при частом перемешивании 24 часа. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, фильтр сушат и озоляют в платиновом тигле [1]. Осадок сплавляют с 5 ч. соды и 1 ч. селитры. По охлаждении сплав обрабатывают горячей водой, осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат после подкисления соляной кислотой и прибавления алкоголя для восстановления хромовой кислоты выпаривают досуха [2]. Сухой остаток обливают малым количеством соляной кислоты и воды, прибавляют несколько крупинок бертолетовой соли и кипятят, чтобы вновь окислить могущую восстановиться при выпаривании ванадиевую кислоту. После этого прибавляют несколько капель фосфорнокислого аммония (для предохранения выпадания ванадия вместе с хромом) и осаждают хром в кипящем растворе аммиаком (стр. 138 примечание). После промывания горячей водой, содержащей азотнокислый аммоний, гидрат окиси хрома сушат и поступают дальше, как указано выше.

---

[1] Этот метод годен также и для чугуна. Навеска берется 10 *г*; при большом количестве графита его необходимо сжечь.

[2] Хромовая кислота восстанавливается таким образом до хлорида, без выделения хлора:

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5(OH) + 8HCl = 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O + 3C_2H_4O \text{ (альдегид)}.$$

Определение ванадия осаждением азотнокислой закисью ртути

Аммиачный фильтрат от гидрата окиси хрома нейтрализуют азотной кислотой [1] и прибавляют по каплям и при перемешивании холодный насыщенный раствор азотнокислой закиси ртути до тех пор, пока после отседания серого осадка при дальнейшем прибавлении нескольких капель осадителя не появляется больше осадка. Раствор нейтрализуют аммиаком, кипятят, дают осадку отстояться и промывают его водой, к которой прибавлено несколько капель азотнокислой закиси ртути. Фильтр сушат, осторожно сжитают вместе с осадком в платиновом тигле до озоления и, наконец, прокаливают ванадиевую кислоту при красном калении [2]. По охлаждении в эксикаторе взвешивают в виде V_2O_5 и перечисляют на ванадий. V_2O_5 содержит 55,92%.

Титрование солью Мора — см. стр. 121, исследование ванадиевой стали. Присутствие хрома при этом методе не влияет, так как хром находится в виде хлорида и никакого влияния на соли закисного железа не оказывает (см. исследования хромовой и ванадиевой стали).

Анализ хромоникелевой стали

Определение никеля

Из навески 0,15—1 *г* определяют никель осаждением диметилглиоксимом, при этом хром не влияет на результаты анализа (см. стр. 128).

Определение хрома

При малом содержании никеля хром определяют, как указано при определении хромовой стали (стр. 113), при большем же содержании никеля зеленое окрашивание от сернокислого никеля мешает титрованию, так как трудно уловить конец реакции. В этом случае поступают следующим образом: растворяют 2—5 *г* стали в соляной кислоте без доступа воздуха, как указано при исследовании хромованадиевой стали, и отделяют хром от железа и никеля углекислым барием; осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, фильтр сушат и озоляют в платиновом тигле. Осадок смешивают с 5 ч. соды и 4 ч. селитры и сплавляют (стр. 125). После охлаждения сплав обрабатывают горячей водой, фильтруют, промывают осадок горячей водой, фильтрат подкисляют серной кислотой, прибавляют соли Мора и титруют хамелеоном, как указано при анализе хромовой стали (стр. 113).

Анализ вольфрамомолибденовой стали

Принцип. Отделяют сначала вольфрам в виде вольфрамовой кислоты по методу Оши. Молибденовую же кислоту отделяют от же-

---

[1] При этом нужно стараться избегать делать раствор кислым, так как в присутствии свободной азотной кислоты ванадиевая кислота восстанавливается до соли ванадила, которая не осаждается азотнокислой закисью ртути.

[2] При этом ванадиевая кислота расплавляется. *Прим. ред.*

леза, обрабатывая раствор избытком едкого натра. Молибденовую кислоту восстанавливают и титруют перманганатом. Другой способ — молибден осаждают в виде сульфида и переводят прокаливанием в трехокись.

Определение вольфрама

Растворяют в плоской фарфоровой чашке 1,5—2 *г* стали в 20—25 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,2), выпаривают досуха, осадок обливают 20 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,19), вторично выпаривают досуха и определяют вольфрамовую кислоту, как указано на стр. 125.

Определение молибдена

В фильтрате от вольфрама определяют молибден, как в молибденовой стали, титрованием хамелеоном (стр. 129) или осаждают в виде сульфида (стр. 130).

Анализ хромовольфрамомолибденовой стали

Принцип. Раньше всего отделяют вольфрам в виде вольфрамовой кислоты из фильтрата, молибден осаждают в виде сульфида и определяют хром после отделения железа эфиром объемным способом.

Производство определения

Определение вольфрама

2 *г* стали растворяют в фарфоровой чашке в 10 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,124) и отделяют вольфрамовую кислоту, как указано на стр. 125, при определении никельвольфрамовой стали.

Определение молибдена

В фильтрате от вольфрамовой кислоты осаждают молибден в виде сульфида, как в хромомолибденовой стали (стр. 130).

Определение хрома

В фильтрате от сернистого молибдена определяют хром объемным путем, как при определении в хромомолибденовой стали (стр. 138).

Анализ хромованадиевомолибденовой стали

Принцип. Из солянокислого раствора молибден осаждают в виде сульфида. После удаления сероводорода кипячением отделяют хром и ванадий от железа и марганца углекислым барием. Отделение хрома от ванадия производят аммиаком с прибавлением фосфорнокис-

лого аммония. Хром определяют объемным способом, а ванадий осаждают азотнокислой закисью ртути или определяют объемным путем.

Производство определения. 2 *г* стали растворяют в стакане в 10 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,124), прибавляют несколько капель плавиковой кислоты для удаления кремния и осаждают молибден сероводородом под давлением в виде сульфида.

Фильтрат от сернистого молибдена кипятят до удаления сероводорода, отфильтровывают выделившуюся серу и осаждают хром и ванадий посредством углекислого бария; дальше поступают, как указано было ранее.

АНАЛИЗ ФЕРРОСПЛАВОВ

Для разложения ферросплавов существуют два способа. Если сплавы растворимы в кислотах, то их обрабатывают соответствующей кислотой и дальше поступают, как указано при анализах обыкновенного железа или легированных сталей. Материалы, которые в кислотах не растворимы, должны быть разложены сплавлением с соответствующими реактивами. Наиболее употребительна смесь углекислого натрия и магнезии. Эшка употребляет смесь: 1 ч. углекислого натрия и 2 ч. магнезии. Циглер берет такую же смесь, но в другой пропорции, а именно: 2,5 ч. углекислого натрия и 4 ч. магнезии. Роте смешивает 2 ч. углекислого натрия и 1 ч. магнезии. Лучше всего смесь приготовлять в агатовой ступке. Эти смеси имеют то преимущество, что они не плавятся, а только разрыхляются, что препятствует отложению сплава на дне тигля, вследствие чего получается полное разложение сплава. Действие смеси следующее: при нагревании углекислый натрий частично разлагается на Na_2O и CO_2, образовавшаяся углекислота действует на металл с образованием окиси металла и окиси углерода. Для сплавления образцы должны быть приготовлены в виде тончайшего порошка. Целесообразно перед сплавлением на дно платинового тигля насыпать тонкий слой смеси (приблизительно 2—3 *мм* толщины), нагреть до вспучивания массы, охладить и только после этого всыпать навеску, смешанную с остальной массой смеси. Если этой предосторожностью пренебречь, то платиновый тигель портится в том месте, где металл соприкасается с платиной. Во время плавления тигель покрывается крышкой. Вначале нагревают в течение 1 часа на пламени бунзеновской горелки, а впоследствии — в течение получаса на паяльной лампе.

Анализ ферросилиция

Определение кремния

1. В материалах, растворимых в кислотах[1]. Навеску от 0,5 до 1 *г* тонко размельченного порошка сплава насыпают в плоскую чашку, и обливают смесью 20 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и 2 $см^3$ брома и медленно нагревают на водяной бане; после растворения выпаривают досуха и определяют кремний, как указано на стр. 103.

2. В материалах, не растворимых в кислотах.

а) Разложение углекислым натрием и магнезией. 0,5 *г* тонко растертого порошка сплава сплавляют в платино-

[1] Ферросилиций с содержанием не более 15% кремния вполне разлагается бромом и соляной кислотой, материалы же с более высоким содержанием кремния не разлагаются ни в соляной, ни в азотной кислотах.

вом тигле с 10 ч. смеси углекислого натрия и магнезии (смесь не должна содержать кремневой кислоты, что устанавливается предварительным анализом), нагревают, вначале умеренно, в течение часа на горелке Бунзена, а затем полчаса на паяльной лампе при красном калении. Разрыхленную массу переводят в плоскую фарфоровую чашку, смачивают водой, прибавляют соляной кислоты до сильнокислой реакции, выпаривают досуха и определяют кремний, как указано на стр. 103.

б) Разложение углекислым натрием и перекисью натрия. Навеску 0,5—1 *г* сплава смешивают с 15—20 ч. смеси, состоящей из 1 ч. углекислого натрия и 2 ч. перекиси натрия, в большом никелевом тигле [1] и медленно нагревают до полного разложения сплава (стр. 25). После охлаждения тигель переносят в высокий узкий стакан, обливают 200 *см*^{3} воды и кипятят до полного разложения сплавленной массы. Тигель и крышку вынимают из стакана, ополаскивают водой, подкисленной соляной кислотой, переводят раствор в плоскую фарфоровую чашку, выпаривают досуха и определяют кремний, как указано на стр. 103.

в) Разложение перекисью натрия и селитрой. В никелевом тигле сплавляют 10 *г* перекиси натрия, свободного от кремнекислоты, и 2 *г* селитры, ферросплав охлаждают, погружая тигель в холодную воду [2]. В охлажденную массу насыпают навеску 0,5 *г* очень тонко растертого порошка сплава, накрывают тигель крышкой и медленно нагревают до окончания бурной реакции, а затем нагревают сильнее, до спокойного плавления. После охлаждения тигель помещают в стакан, обливают 150 *см*^{3} воды, нагревают, пока масса не разложится, подкисляют соляной кислотой, тигель и крышку вынимают, ополаскивают водой и весь раствор переводят в плоскую фарфоровую чашку. Раствор выпаривают досуха и определяют кремний, как указано на стр. 103. Рекомендуется во всех случаях фильтрат от кремневой кислоты вторично выпарить досуха для того, чтобы перевести в нерастворимое состояние незначительное количество кремневой кислоты, оставшейся в растворе после первого выпаривания. При большом содержании кремния кремневую кислоту после сильного прокаливания необходимо испытать на чистоту обработкой серной и плавиковой кислотами, как указано на стр. 104.

Определение Mn

В кислоторастворимых материалах по способу Фольгарда-Вольфа (стр. 84).

В материала, не растворимых в кислотах. Навеску 0,5—2 *г* сплава оплавляют с 10-кратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии. Разрыхленную массу выщелачивают горячей водой. Если раствор от присутствия соли манганата окрашен в зеленый цвет, то марганец восстанавливают малым количеством перекиси натрия и избы-

[1] Нужно дать предпочтение углекислому натрию перед углекислым калием, так как последний быстро плавится, делается очень жидким и сплав оседает на дно тигля, благодаря чему полностью не разлагается.

[2] Горячий тигель быстро погружают в холодную воду, но предварительно сплав быстрым перемешиванием распределяют по стенкам тигля тонким слоем.

ток последнего разлагают кипячением. Раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой, растворяют его в соляной кислоте, кипятят до удаления запаха хлора и определяют марганец по способу Фольгарда-Вольфа.

Определение P

В материалах, не растворимых в кислотах. Сплавляют 1—3 *г* сплава с 8—10 ч. углекислого натрия и магнезии. Разрыхленную массу выщелачивают водой, кипятят, сильно подкисляют соляной кислотой и выпаривают досуха для отделения кремневой кислоты (стр. 103). Фильтрат после отделения кремневой кислоты выпаривают досуха, остаток растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,2) [1] и выделяют фосфорную кислоту молибденовым раствором по способу Финкенера (стр. 91). Кремневую кислоту обрабатывают серной кислотой (стр. 103). Остаток сплавляют с 6—8 ч. углекислого калия-натрия (стр. 26), сплав растворяют в соляной кислоте, выпаривают с азотной кислотой и раствор прибавляют к фильтрату после отделения кремневой кислоты, так как иногда остаток кремневой кислоты может содержать частично и фосфорную кислоту.

Определение S

В материалах, не растворимых в кислотах. 1—3 *г* сплавляют с 8—10 ч. смеси углекислого натрия и магнезии, разрыхленную массу обливают бромной водой, кипятят до удаления брома, подкисляют соляной кислотой, раствор выпаривают для отделения кремневой кислоты, остаток смачивают водой и соляной кислотой, отфильтровывают и промывают кремневую кислоту. В фильтрате после отделения кремневой кислоты осаждают серную кислоту посредством хлористого бария в виде $BaSO_4$. Так как светильный газ часто содержит серу, то при сплавлении употребляется спиртовая лампа или электрическая тигельная печь Гереуса.

Определение C

Углерод определяется сжиганием в струе кислорода в электрической трубчатой печи (стр. 76).

Анализ ферромарганца

Определение марганца

В материалах, растворимых в кислотах, определяют или по способу Фольгарда-Вольфа (стр. 84), или по способу Гампе и Укена (стр. 85).

Определение по Гампе. Навеску 0,3 *г* всыпают в эрленмейеровскую колбу, обливают 70 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,2) и растворяют при медленном нагревании (растворение продолжается приблизительно 10 мин.). К немного охлажденному раствору прибавляют

[1] Если при этом выделилась оставшаяся кремневая кислота, то ее необходимо отфильтровать.

приблизительно 11 *г* бертолетовой соли, кипятят раствор на маленьком огне и упаривают, насколько это возможно (до малого объема). Концентрирование раствора необходимо для полного выделения марганца.

При большом содержании фосфора выпадание марганца неполное, так как марганец в виде фосфорнокислого марганца остается в растворе; при большом же содержании фосфора и малом содержании марганца осадок вовсе не выпадает. Определение — см. стр. 85.

Быстрое определение. 0,5 *г* сплава растворяют при кипячении в фарфоровой чашке в 25 *см*³ смеси кислот, состоящей из 275 *см*³ воды, 125 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 100 *см*³ концентрированной серной кислоты (серная кислота прибавляется в конце при перемешивании). После растворения чашку, закрытую часовым стеклом, нагревают до выделения белых паров серной кислоты; при этом раствор не должен кипеть во избежание потери от разбрызгивания. После охлаждения к остатку прибавляют 10 *см*³ кислотной смеси и 75—100 *см*³ воды и нагревают до растворения сульфатов. Раствор переводят в литровую эрленмейеровскую колбу, прибавляют приблизительно 3 *г* перекиси бария и 5 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2) и кипятят около 2—3 мин. для разложения перекиси бария. После разбавления водою до 300—400 *см*³ раствор нагревают до 90°, прибавляют небольшой избыток окиси цинка и титруют хамелеоном по методу Фольгарда-Вольфа.

Анализ феррохрома

В материалах, не растворимых в кислотах, определение отдельных элементов производят как указано при определении ферросилиция, в хромистых сталях.

В материалах, не растворимых в кислотах. Навеску 0,51 *г* сплава прокаливают с десятикратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии. Полученный разрыхленный сплав обрабатывают горячей водой, подкисляют серной кислотой и восстанавливают хромовую кислоту сернокислым железом, избыток которого оттитровывают хамелеоном (стр. 113). Кремний определяется как в ферросилиции (стр. 143).

Определение марганца

Метод Фольгарда не дает точных результатов в растворах, содержащих хром. Сплавляют 0,5—2 *г* феррохрома с десятикратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии. Массу выщелачивают водой и кипятят. Для восстановления могущей быть соли марганцевой кислоты (зеленое окрашивание) прибавляют немного перекиси натрия и кипятят для разрушения избытка последней. После этого осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой, растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,124), кипятят до удаления запаха хлора и выпаривают досуха для отделения кремневой кислоты. Сухой осадок смачивают водой и соляной кислотой и отфильтровывают кремневую кислоту. Фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют немного нейтрального раствора уксуснокислого натрия и доводят раствор до кипения. После отседания осадка гидроокиси железа его отфильтровывают и промывают горячей водой. Так как осадок может содержать некоторое количество марганца, то его растворяют в соляной

кислоте и повторяют осаждение. Если феррохром содержит никель, то последний осаждают из слабо уксусного раствора сероводородом. Фильтрат после отделения сернистого никеля кипятят до удаления сероводорода, выпаривают приблизительно до 50 $см^3$, переводят раствор в эрленмейеровскую колбу и прибавляют аммиака до слабо щелочной реакции. После этого к раствору прибавляют свежеприготовленного сернистого аммония в небольшом избытке.[1] Наполняют колбочку холодной водой почти доверху и оставляют стоять в течение 24 час., и лучше — если дольше. За это время прекрасно осаждается мясокрасный осадок сернистого марганца. Прозрачный фильтрат сливают через фильтр так, чтобы фильтр постоянно был полон жидкостью, потом декантируют 3 раза оставшийся в колбочке осадок 2% раствором азотнокислого аммония, к которому прибавлен 1 $см^3$ сернистого аммония. Осадок переводят на фильтр и промывают водой, содержащей сернистый аммоний.

Фильтр сушат, главную массу осадка снимают с фильтра и фильтр озоляют отдельно в фарфоровом тигле; затем по охлаждении прибавляют главную массу осадка, нагревают предварительно на слабом огне до полного сжигания серы, наконец, прокаливают до постоянного веса и взвешивают марганец в виде Mn_3O_4. Если количество Mn_3O_4 не превышает 0,2 *г*, то результаты получаются правильные, при более же высоком содержании марганца Mn_3O_4 может содержать неразложившиеся сульфаты. В этом случае лучше всего определять марганец в виде сульфата, смешивая сернистый марганец с некоторым количеством серы и прокаливая в струе водорода по методу Розе (см. определение цинка в виде сернистого цинка, стр. 46). Определение остальных элементов производится как при анализе ферросилиция.

Анализ ферровольфрама

Определение вольфрама в кислоторастворимых металлах — см. вольфрамовая сталь стр. 124.

Определение вольфрама в материалах, не растворимых в кислотах. 0,1—1 *г* сплавляют с 10-кратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии. Сплавленную массу после охлаждения кипятят с водой и раствор фильтруют.

Если раствор от солей марганцевистой кислоты окрашен в зеленый цвет, то марганец восстанавливают перекисью натрия или алкоголем и кипятят до разрушения избытка перекиси натрия.

Так как осадок большей частью содержит еще некоторое количество вольфрама, его сжигают, вторично сплавляют и обрабатывают спекшуюся массу так же, как после первого сплавления (прокаливание вольфрамовой кислоты — см. примечание на стр. 137). В щелочном фильтрате находится весь вольфрам в виде вольфрамовокислого натрия. Из этого фильтрата выделяют вольфрамовую кислоту многократным выпариванием с соляной кислотой, фильтруют и осадок промывают водой, содержащей соляную кислоту (стр. 124). Чтобы получить вольфрамовую кислоту в чистом виде, необходимо осадок обра-

[1] Сернистый аммоний приготовляют так: в аммиак пропускают сероводород до насыщения и прибавляют такое же количество по объему аммиака (уд. вес 0,96).

ботать серной и плавиковой кислотами (стр. 194). Если щелочный раствор окрашен в желтый цвет, то это указывает на присутствие хрома, который частично выделился в виде Cr_2O_3 вместе с вольфрамовой кислотой. Чтобы отделить хром, осадок сплавляют с 6-кратным количеством углекислого натрия, сплав растворяют в воде и прибавляют к раствору фосфорнокислого натрия, чтобы перевести вольфрамовую кислоту в растворимую фосфорновольфрамовую кислоту (стр. 136). Затем раствор подкисляют серной кислотой и определяют хром титрованием марганцевокислым калием с предварительным восстановлением сернокислым железом (стр. 113). Полученное количество хрома перечисляют на Cr_2O_3 и отсчитывают от первоначально полученного количества вольфрамовой кислоты. Если же ферровольфрам содержит молибден, то последний также частично остается вместе с вольфрамовой кислотой в виде MoO_3. В этом случае осадок сплавляют с 6-кратным количеством углекислого натрия, сплав переводят в фарфоровую чашку, обливают концентрированной серной кислотой и нагревают на голом огне; при этом некоторое количество вольфрамовой кислоты может восстановиться до окисла синего цвета, отчего и желтая вольфрамовая кислота получает зеленый оттенок. От прибавления нескольких капель разбавленной азотной кислоты зеленое окрашивание моментально исчезает и вольфрамовая кислота становится чисто желтой. После получасового стояния раствора осаждение полностью заканчивается. Охлажденный раствор разбавляют 3-кратным количеством воды, фильтруют, промывают водой, подкисленной серной кислотой, в конце 2—3 раза чистым алкоголем и после прокаливания в фарфоровом тигле взвешивают чистую вольфрамовую кислоту. Молибден вычисляют по разности или же его осаждают из фильтрата от вольфрамовой кислоты сероводородом под давлением (стр. 129). Если же вольфрамовая кислота загрязнена молибденом и хромом, то поступают, как выше указано, выпаривают фильтрат от сернистого молибдена, удаляют сероводород кипячением и отделяют хром аммиаком (стр. 54) Отфильтрованную и промытую гидроокись хрома сплавляют со смесью 5 ч. соды и 1 ч. селитры до спокойного плавления, растворяют сплав после охлаждения в серной кислоте и титруют хромовую кислоту хамелеоном с предварительным восстановлением сернокислым железом (стр. 112).

Разложение посредством кислого сернокислого калия. Если ферровольфрам не может быть измельчен в очень тонкий порошок, то пробу сплавляют с бисульфатом (стр. 126).

Разложение сплавлением с углекислым натрием. Высокопроцентный ферровольфрам можно разложить также и сплавлением с углекислым натрием[1]. Для этой цели в платиновый тигель насыпают немного углекислого натрия и расплавляют. После охлаждения в этот же тигель насыпают от 2 до 4 *г* тонко истолченного материала, смешивают с 6-кратным количеством углекислого натрия и нагревают в течение 1—2 час. так, чтобы масса не расплавилась; в конце нагревают некоторое время на сильном огне до сплавления. Сплав растворяют в воде.

[1] В данном случае употребляют углекислый натрий, потому что, во-первых, он плавится труднее, чем смесь углекислого калия и натрия, а во-вторых, потому, что в случае присутствия титана образующийся титановокислый натрий не растворим в воде и остается в осадке; титановокислый калий в воде растворим.

В осадке остаются окись железа, закись марганца, окись никеля, углекислый кальций, углекислый магний, которые известными способами отделяют друг от друга; в щелочном же фильтрате определяют вольфрамовую кислоту (стр. 147).

Определение кремния

Кремний определяется как в ферросилиции (стр. 143). Осадок содержащий кремневую и вольфрамовую кислоты, промывают водой, содержащей азотнокислый аммоний, и сжигают. Остаток обрабатывают серной и фтористоводородной кислотой (стр. 104) и определяют кремневую кислоту по разности.

Определение марганца

Марганец определяется как в ферросилиции (стр. 144).

Определении серы

Сера определяется как в ферросилиции (стр. 145). При растворении в соляной кислоте сера может оставаться в осадке.

Определение углерода

Углерод определяется сжиганием в струе кислорода в электрической трубчатой печи (стр. 76).

Определение фосфора

Способ Финкенера для вольфрамистых материалов не может быть применен без изменения, ибо молибденовый осадок всегда загрязнен вольфрамовой кислотой. По Гипрешу, осадок растворяют в аммиаке и осаждают фосфорную кислоту в горячем растворе магнезиальной смесью по способу Иоргенсена [1].

5 *г* порошка металла сплавляют с 10-кратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии, выщелоченную после охлаждения массу кипятят в воде и фильтруют. В щелочном растворе находится вся фосфорная и вольфрамовая кислота. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, выпаривают досуха и отделяют кремневую кислоту (стр. 103). Осадок промывают водой, содержащей азотнокислый аммоний, фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в азотной кислоте и осаждают фосфорную кислоту по Финкенеру молибденовым раствором (стр. 19). Если фильтрат содержит вольфрамовую кислоту в коллоидальном состоянии, то осадок бывает загрязнен вольфрамовой кислотой.

В этом случае осадок фосфорномолибденового аммония после промывания растворяют в малом количестве 2% раствора аммиака и переводят фильтрат и промывную воду в стакан приблизительно на

[1] Приготовление магнезиальной смеси по Иоргенсену: 50 *г* кристаллической хлористой магнезии, 150 *г* хлористого аммония растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

150 $см^3$ (объем жидкости не должен превышать более 20 $см^3$), нагревают раствор в закрытом стакане до начала кипения и прибавляют по каплям столько магнезиальной смеси, пока не закончится выпадание осадка (1—2 $см^3$ при сплавах с малым содержанием фосфора). Выпавший вначале хлопьевидный осадок мало-помалу переходит в кристаллический. Осадок оставляют стоять в течение 4—5 час., перемешивая время от времени. После этого осадок отфильтровывают, промывают 2½% раствором аммиака и после просушивания сжигают в фарфоровом тигле (стр. 21). Если количество осадка невелико, то очень удобно промытый влажный осадок растворить на фильтре в малом количестве теплой азотной кислоты (уд. вес 1,2) и промыть фильтр азотной кислотой и в азотнокислом растворе осаждать фосфорную кислоту молибденовым раствором по способу Финкенера ($Mg_2P_2O_7$ содержит 27,89% фосфора, в то время как желтая соль $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ содержит только 1,65% фосфора).

Финкеровский способ при малом количестве содержания фосфора дает более точные результаты.

Анализ ферромолибдена

Определение молибдена по методу Оши (см. определение молибдена в молибденовой стали, (стр. 129). Сплав разлагают 10-кратным количеством смеси углекислого натрия и магнезии. Полученную массу по охлаждении разлагают водой и отфильтровывают. В щелочном растворе находятся, кроме молибдена, также и вольфрам, ванадий, хром, фосфор и кремний. Если присутствует один только молибден, то раствор слабо подкисляют серной кислотой и осаждают молибден сероводородом (стр. 129) или же слабо подкисляют раствор серной кислотой, делают его аммиачным и пропускают до насыщения сероводород, затем вторично подкисляют слабо разбавленной серной кислотой, опять пропускают сероводород, нагревают до кипения, не прерывая струю сероводорода, и оставляют охладиться в струе сероводорода. Дальнейшая обработка сернистого молибдена и его определение указаны на стр. 129. Если присутствует вольфрам, то его отделяют от молибдена, как указано на стр. 148. В присутствии вольфрама, молибдена, хрома и ванадия отделяют раньше всего вольфрам многократным выпариванием массы с соляной кислотой (вольфрамовую кислоту очищают от кремневой кислоты обработкой серной и плавиковой кислотой). В солянокислом растворе после отделения вольфрамовой кислоты осаждают молибден в виде сульфидт, как указано выше. В фильтрате от сернистого молибдена определяют хром и ванадий, как указано при исследовании хромованадиевой стали (стр. 139).

Определение остальных элементов производится таким же методом, как указано при исследовании ферросилиция (стр. 144). Определение серы должно производиться по методу, указанному при исследовании ферросилиция, так как при растворении в соляной кислоте сера может остаться в осадке. При определении углерода непосредственно сжиганием в струе кислорода фарфоровая трубка сильно портится вследствие перехода массы через край лодочки, а потому следует прибавлять, кроме окислительных средств, вещество, которое способно всасывать массу, например глинозем.

Анализ феррованадия

Ванадий определяется титрованием раствором марганцевокислого калия.

Принцип. Материал растворяют в азотной кислоте, прокаливают до разрушения нитратов, окислы растворяют в соляной кислоте и отделяют железо по методу Роте. В растворе, свободном от железа, ванадий восстанавливают многократным выпариванием с соляной кислотой до тетраокиси и титруют раствором марганцевокислого калия.

Производство определения. Растворяют 2½ *г* сплава в круглой колбе в 60 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), прибавляя кислоту постепенно и охлаждая колбу холодной водой. Затем нагревают до полного растворения, выпаривают на голом огне и прокаливают до исчезновения коричневых паров. Окислы растворяют в 60 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) и упаривают раствор до 40 *см*³.

Концентрированный раствор обрабатывают эфиром для отделения железа в аппарате Роте (стр. 39). Однако ничтожное количество ванадия остается в эфирнохлорном железном растворе. Поэтому, чтобы остаток ванадия перевести в солянокислый раствор, к разбавленному эфиросолянокислому раствору прибавляют несколько капель раствора перекиси водорода, отчего ванадий полностью переходит в солянокислый раствор [1].

Свободный от железа раствор переводят в плоскую фарфоровую чашку, осторожно выпаривают эфир, затем выпаривают несколько раз с 50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,124) [2], прибавляют 10 *см*³ соляной кислоты (1 : 1) и выпаривают сначала на водяной бане, потом на башне Финкенера до появления белых паров серной кислоты [3].

Сульфаты растворяют по охлаждении в воде, разбавляют водой до 250 *см*³, нагревают раствор приблизительно до 60° и титруют раствором марганцевокислого калия [4].

Вычисление см. стр. 33. Большое количество хрома мешает определению, так как и хром окисляется перманганатом.

Если хром присутствует, то титруют сернокислым железом, как указано на стр. 32. Для того чтобы избежать отделения железа эфиром, можно поступать следующим образом. Вещество растворяют в круглой колбе в азотной кислоте, выпаривают и прокаливают, как при определении фосфора в железе (стр. 92). Окислы растворяют в соляной кислоте, выпаривают до малого объема, разбавляют соляной кислотой, вторично выпаривают и повторяют эту операцию 3—4 раза, чтобы восстановить ванадий до V_2O_4. После этого прибавляют серную кислоту, выпаривают до выделения белых паров серной кислоты, нагревают раствор до 60° и титруют хамелеоном. Окраску от сернокислого железа, мешающую титрованию, уничтожают прибавлением фосфорной кислоты.

---

[1] При этом ванадий окисляется в надванадиевую кислоту, которая не извлекается эфиром.

[2] Для восстановления ванадиевой кислоты в хлористый ванадий.

[3] Траутман обращает внимание на то, что при выпаривании в открытой чашке очень легко может произойти окисление ванадиевой соли. Необходимо отсутствие окислительных газов также и в атмосфере самой лаборатории.

[4] В горячем растворе очень отчетливо заметен конец реакции. Раствор хамелеона $KMnO_4$ в 1 *л* воды.

Титрование сернокислым железом — см. последование ванадиевой стали, стр. 121.

Определение марганца

Способ Фольгарда-Вольфа не может быть применен в присутствии ванадия, а поэтому определяют, как указано при определении марганца в феррохроме (стр. 146).

Определение P

В присутствии ванадия нельзя определить фосфор по способу Финкенера без особенного для этой цели изменения, так как вместе с фосфором всегда выпадает и ванадий, а потому определение ведут следующим образом. 5—10 *г* сплава растворяют в 75—100 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,2) в плоской чашке [1]. После того как растворение закончилось и жидкость стала прозрачной, часовое стекло снимают и выпаривают на водяной бане до малого объема (чтобы облегчить выпаривание, помещивают к концу стеклянной палочкой). Чашку ставят на финкенеровскую башню, нагревают вначале слабо, а потом сильнее, пока не будет больше выделяться азотная кислота, и в конце сильно прокаливают, закрыв чашку часовым стеклом, до разрушения нитратов [2].

Чашку охлаждают, растворяют окислы в соляной кислоте (уд. вес 1,124) и отделяют кремневую кислоту, как указано на стр. 104 [3].

Фильтрат после отделения кремневой кислоты упаривают, остаток подкисляют азотной кислотой (уд. вес 1,2) (стр. 19) и высаживают фосфорную кислоту молибденовым раствором (стр. 19). Промытый осадок растворяют в разбавленном аммиаке, собирают раствор и промывные воды в стакан емкостью 150 *см*^{3}, и если раствор имеет большой объем, то упаривают до 20 *см*^{3}. Во время упаривания раствор должен быть бесцветным, а потому при появлении желтого окрашивания прибавляют несколько капель аммиака. К охлажденному слабо щелочному раствору прибавляют 5—6 *г* твердого хлористого аммония, некоторое время сильно взбалтывают, для того чтобы раствор быстро насытился хлористым аммонием; при этом небольшое количество хлористого аммония должно оставаться в осадке. Если количество ванадиевой кислоты достаточно, то раствор при быстром растворении хлористого аммония становится мутно-молочного цвета и выделяется пушистый осадок ванадиевокислого аммония. По истечении 6 час. осаждение заканчивается, осадок фильтруется и промывается раствором хлористого аммония [4].

Фильтрат слабо подкисляют азотной кислотой и осаждают фосфор молибденовым раствором. Ввиду присутствия большого количества хло-

---

[1] Кислоту прибавляют маленькими порциями; чашку охлаждают в холодной воде.

[2] При этом фосфористая кислота окисляется в фосфорную; кремневая кислота становится нерастворимой.

[3] Если не приходится определить кремневую кислоту, операцию можно произвести более удобно, растворяя и прокаливая в колбе.

[4] 250 *г* хлористого аммония на 1 *л* воды.

ристою аммония желтый осадок содержит избыток молибденовой кислоты, а поэтому осадок растворяют в разбавленном аммиаке и вторично осаждают фосфор магнезиальной смесью по методу Иоргенсона (стр. 21). При малом содержании фосфора промытый осадок растворяют в азотной кислоте и высаживают фосфор молибденовым раствором.

Кремний, серу и углерод определяют по способу, указанному при исследовании ферросилиция. При определении углерода прибавляют в лодочку для сжигания всасывающее вещество, например глиноземм (см. определение ферромолибдена).

Анализ ферротитана

Техническое определение титана и кремния

0,5 *г* тончайшего порошка сплава сплавляют при низкой температуре в платиновом тигле с 16-кратным количеством бисульфата калия до полного разложения сплава[1]. Охлажденный сплав при сильном перемешивании в холодной воде[2] растворяют.

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и прокаливают, но так как последняя не совсем чиста, то ее обрабатывают серной и плавиковой кислотой (стр. 104). Если кремневая кислота содержит неразложившиеся частички, то остаток вторично сплавляют с бисульфатом калия. Фильтрат от кремневой кислоты разбавляют водой до 1 *л*, избыток свободной кислоты нейтрализуют аммиаком и прибавляют водный раствор сернистой кислоты[3]; затем медленно нагревают до кипения и кипятят в закрытой эрленмейеровской колбе в течение 1½—2 час., время от времени добавляя воды по мере выпаривания. Выделившуюся титановую кислоту фильтруют и промывают 4% раствором уксусной кислоты. Фильтрат, содержащий небольшое количество железа, должен быть совершенно прозрачным. Чтобы убедиться в полноте осаждения, прибавляют вторично к фильтрату аммиака, чтобы нейтрализовать избыток кислоты далее прибавляют сернистой кислоты и продолжают кипятить в течение 1 часа. Выпавшее малое количество титановой кислоты прибавляют к главной массе. Фильтр вместе с осадком метатитановой кислоты озоляют в платиновом тигле, и так как остаток содержит еще некоторое количество железа, то вторично сплавляют с бисульфитом калия и сплав обрабатывают, как указано выше.

Полученную таким образом титановую кислоту прокаливают с небольшим количеством углекислого аммония[4] и после охлаждения взвешивают.

---

[1] Циглер предпочитает бисульфат калия вместо бисульфата натрия, как более легкоплавкий.

[2] Тредвелл рекомендует пропускать через жидкость струю воздуха для того, чтобы держать в постоянном движении, вследствие чего сплавленная масса быстро растворяется.

[3] Вместо сернистой кислоты Розе употребляет сероводород для восстановления железа. Если же восстановлением пренебречь, то титан во время кипения выпадает, загрязненный железом.

[4] Углекислый аммоний прибавляется ввиду того, что осадок удерживает серную кислоту.

Титановая кислота почти никогда не получается чисто белого цвета, даже при самом незначительном содержании железа. Большей частью цвет титановой кислоты на холоду светлосерый, до коричневого, при прокаливании — темножелтый.

Второй способ. Сплав разлагают 10-кратным количеством смеси углекислого калия и магнезии, охлажденный сплав размешивают в холодной воде до кашицеобразной массы и прибавляют раствор 30% серной кислоты до сильно кислой реакции. При большом избытке серной кислоты растворение можно ускорить медленным нагреванием до 50—60°, не боясь выпадения титановой кислоты.

Выпавшую кремневую кислоту отфильтровывают [1]. Фильтрат нейтрализуют аммиаком и осаждают титановую кислоту кипячением. Титановая кислота почти всегда содержит кремневую кислоту [2] и незначительное количество железа, а потому осадок обрабатывают серной и плавиковой кислотами (стр. 104) и сплавляют титановую кислоту (свободную от кремния) с бисульфатом калия.

Определение фосфора

Навеску материала сплавляют со смесью углекислого натрия и магнезии, выщелачивают сплав холодной водой и отфильтровывают. Чтобы избежать потери фосфорной кислоты, остаток на фильтре просушивают и вторично сплавляют с углекислым натрием и магнезией; выщелачивают сплав водой, осадок, содержащий титан, отфильтровывают, соединяют оба фильтрата вместе и осаждают фосфорную кислоту молибденовым раствором.

Остальные элементы определяют, как указано при анализе ферросилиция (стр. 144).

Анализ ферроалюминия

Определение алюминия

В фарфоровой чашке растворяют 5 *г* тонкого порошка сплава в разбавленной серной кислоте (1 : 4), выпаривают и нагревают на башне Финкенера до выделения белых паров серной кислоты. По охлаждении сульфаты растворяют при нагревании в воде. Переводят раствор, не фильтруя, в измерительную колбу емкостью 300 *см*^{3}, добавляют до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр. От фильтрата берут 100 *см*^{3}, восстанавливают железо раствором $Na_2S_2O_3$ при кипячении, охлаждают и нейтрализуют углекислым натрием. Полученный раствор наливают в кипящую смесь из 50 *см*^{3} раствора чистого едкого кали (содержащего 10 *г* NOH) и 40 *см*^{3} чистого раствора цианистого калия (содержащего 8 *г* цианистого калия) [3].

---

[1] Кремневую кислоту пробуют на содержание титана. Для этого ее плавят с бисульфатом калия и определяют титан колориметрически.

[2] Не рекомендуется переводить кремневую кислоту в нерастворимое состояние выпариванием, так как при этом может выделиться частично и титановая кислота.

[3] Если не было полного восстановления, то выделяется гидроокись железа и марганца.

Охлажденный раствор переводят в измерительную колбу емкостью 500 *см*^{3}, наполняют до метки водой, фильтруют через складчатый сухой фильтр, от фильтрата берут 300 *см*^{3}, прибавляют концентрированный раствор азотнокислого аммония (15 *г* соли, разведенной в воде) и кипятят до удаления избытка аммиака. Выпавший глинозем отфильтровывают и промывают. Осадок просушивают, прокаливают и взвешивают. При долгом кипячении аммиачного раствора железосинеродистый калий легко разлагается, и тогда гидроокись алюминия получается загрязненной железом. В этом случае глинозем растирают в тонкий порошок, вторично прокаливают, взвешивают и обрабатывают соляной кислотой, пока осадок не станет чисто-белым. Раствор, не отфильтровывая, титруют хамелеоном, предварительно восстановив железо хлористым оловом по методу Рейнгардта. Полученное количество пересчитывают на Fe_2O_3 и вычитают из общего количества глинозема. Более точные результаты дает метод, указанный на стр. 108.

Определение остальных элементов производится, как указано при исследовании железа.

ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методы определения Sn

Весовой метод

Принцип. Крепкой азотной кислотой олово окисляется в нерастворимую метаоловянную кислоту по реакции:

$$3Sn + 16HNO_3 = 3Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O$$

$$Sn(NO_3)_4 + 3H_2O = H_2SnO_3 + 4HNO_3$$

Аморфный белый осадок метаоловянной кислоты легко адсорбирует соли железа, меди и др., а потому осадок олова обычно бывает загрязнен посторонними примесями. Кроме того сурьма и фосфорная кислота количественно выпадают вместе с оловом, а потому осадок в дальнейшем приходится тем или иным способом обрабатывать; при значительном же содержании железа часть олова остается в растворе. В этом случае осаждают олово из фильтрата от метаоловянной кислоты.

Производство определения. Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 10 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) в закрытом часовым стеклом стакане емкостью на 150 *см*³. Растворение ведется вначале на холоду, а затем при слабом нагревании. По окончании бурной реакции, раствор нагревают до удаления окислов азота, прибавляют 50 *см*³ горячей воды, дают осадку отстояться в теплом месте (на водяной или песчаной бане) в течение 30—40 мин., отфильтровывают осадок декантацией и промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой (2 *см*³ азотной кислоты уд. вес 1,4, на 100 *см*³ воды) до полного удаления ионов меди (проба раствором железистосинеродистого калия или аммиака). Раствор фильтруют горячим, так как, в противном случае, часть осадка может перейти в коллоидную растворимую форму.

Влажный фильтр вместе с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно просушивают и прокаливают до постоянного веса. Полученный осадок в большинстве случаев никогда не бывает чист, а потому необходима дальнейшая его обработка. Для количественного определения примесей в прокаленном осадке его переносят в колбу Эрленмейера на 500 *см*³, прибавляют 0,05 *г* сахара и 15 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) и нагревают до обесцвечивания раствора, что происходит через 8—10 час. Раствор охлаждают, осторожно прибавляют 75 *см*³ холодной воды и 15 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,12), кипятят до удаления SO_2 и определяют сурьму титрованием с бромноватокислым калием.

Оттитрованную жидкость переливают в стакан, прибавляют 5 *см*³ 50% раствора винной кислоты и избыток раствора NaOH, а затем

по каплям при перемешивании слабый раствор Na_2S. Выпавшему осадку сернистых металлов дают отстояться, отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей Na_2S, и определяют сумму окислов железа, меди и свинца. Для получения чистого веса SnO_2 вычитают из первоначального веса вес окислов сурьмы, железа меди, свинца и фосфора, если таковой имеется (см. определение фосфора, стр. 207). Содержание олова получают умножением полученного веса SnO_2 на 78,77 и делением на навеску. При содержании в сплаве железа свыше 0,25% часть олова остается в растворе. В этом случае к фильтрату от метаоловянной кислоты прибавляют 2—3 *г* азотнокислого аммония и 10—15 капель 10% раствора хлорного железа и аммиака до образования аммиачного комплекса меди. Раствор нагревают до кипения и осадок отфильтровывают, промывают и присоединяют к первому осадку олова.

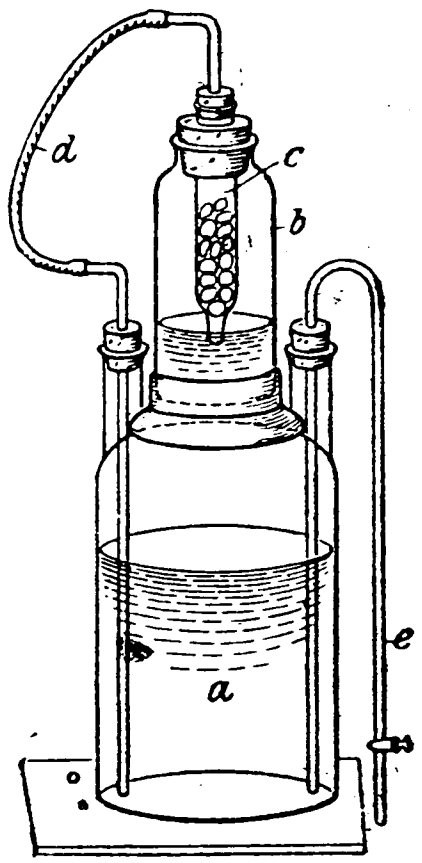

Рис. 30. Сосуд для хранения раствора хлористого олова.

Объемное определение Sn иодометрическим способом

Принцип. В солянокислом растворе двухвалентное олово окисляется иодом до четырехвалентного по реакции:

$$SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ$$

Как видно из реакции, олово должно быть переведено в двухвалентное, а потому и анализ нужно вести соответствующим образом. Возможное присутствие меди, сурьмы и мышьяка не мешает титрованию; лишь при высоком содержании меди получаются пониженные результаты. Двухвалентная медь реагирует с иодистым калием с выделением иода, который окисляет олово, и следовательно расход иодного раствора понижается.

Производство определения. Навеску сплава в 0,5—1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 250 *см*³ в 30 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19); для лучшего растворения пользуются окислителями. Для этого в раствор по каплям прибавляют 3% перекись водорода или же насыщенный раствор бертолетовой соли. По растворении стружки прибавляют 30 *см*³ горячей воды и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор охлаждают, прибавляют 2—3 *г* железного порошка (Ferrum reductum) и слабо нагревают в течение 10—15 мин.[1], затем прибавляют 25—30 *см*³ горячей воды и еще 0,5—1 *г* железного порошка. Во все время процесса восстановления должен быть избыток железа, так как выделение водорода не должно прекращаться. Жидкость нагревают до кипения и фильтруют в колбу Эрленмейера на 600—700 *см*³. Осадок смывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Чтобы быть уверенным в том, что в осадке больше нет олова, его растворяют в соляной кислоте с прибавлением окислителя и снова осаждают сурьму и

[1] При этом сурьма и медь восстанавливаются и выделяются в виде металла. Для восстановления можно пользоваться чистой железной проволокой или никелевой пластинкой.

медь железным порошком. При фильтровании часть олова может окислиться, а потому в собранный фильтрат прибавляют 3—4 *г* цинка и 1—2 *г* алюминия, при этом образуется восстановительная среда, и олово в виде губчатой массы оседает на дно. После этого в колбу прибавляют 80 *см*³ концентрированной соляной кислоты и закрывают прибором Контат-Гекеля (рис. 12), в который наливается насыщенный раствор двууглекислого натра. Раствор кипятят до полного растворения олова, охлаждают и титруют иодом в присутствии крахмала. При охлаждении раствора необходимо следить за тем, чтобы в приборе Контат-Гекеля было достаточное количество двууглекислого натра.

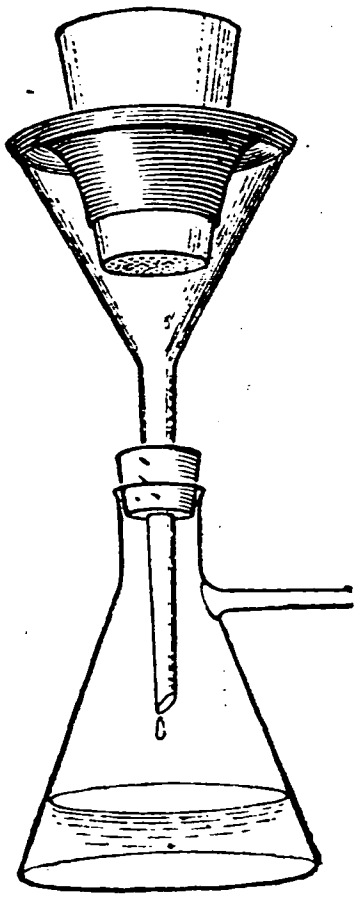

Рис. 31. Приготовление асбестового фильтра.

Необходимые растворы.

Приготовление иодного раствора и установка его титра. Иодный раствор готовят, растворяя 21,34 *г* чистого иода в концентрированном растворе иодистого калия (30 *г* иодистого калия на 500 *см*³ воды) в литровой колбе, и после того как иод полностью растворится, доливают колбу водой до метки. 1 *см*³ такого раствора при навеске в 1 *г* соответствует 1% олова. Титр иодного раствора устанавливается по металлическому олову. Вес олова, взятого для определения, деленный на число куб. сантиметров иода, расходованного на титрование, показывает количество олова открываемого 1 *см*³ иода.

Титр иодного раствора можно установить также и по химически чистой As_2O_3. Для этого навеску 0,2 *г* As_2O_3 растворяют в 10 *см*³ 20% раствора NaOH. По растворении прибавляют воды (150—200 *см*³) и подкисляют раствор соляной кислотой в присутствии метилоранжа, затем прибавляют аммиака до щелочной реакции и снова соляной кислоты до слабокислой реакции. Раствор охлаждают, прибавляют 3—4 *г* Na_2CO_3 и титруют иодом в присутствии крахмала до постоянной синей окраски. Из количества куб. сантиметров иода, пошедших на титрование, вычитают количество иода, идущего на титрование «слепой» пробы. Допустим, что на титрование пошло *a* *см*³ иода, тогда 1 *см*³ открывает 0,2 : As_2O_3; из реакции же следует, что на окисление SnO до Sn_2O_3 необходим 1 атом кислорода, тогда как на окисление As_2O_3 до As_2O_5 требуется 2 атома кислорода, следовательно 2Sn эквиваленты As_2O_3, откуда

$$TI/Sn = \frac{0{,}2 \cdot 237{,}4}{a \cdot 197 \cdot 92}$$

Раствор крахмала. 1 *г* крахмала растворяют в 10 *см* холодной воды и вылизают в кипящую воду (200 *см*³). Хотя раствор сохраняется в течение нескольких дней, но при определении он обязательно должен быть свеж приготовленным. Долго сохраняющийся раствор крахмала готовится таким образом: 3 *г* крахмала растворяют в 500 *см*³ насыщенного раствора поваренной соли, кипятят, а затем прибавляют 10 *см*³ уксусной кислоты; такой раствор сохраняется в течение нескольких месяцев.

Электролитическое определение Sn

Существует несколько способов определения олова электролизом. Одним из лучших считается осаждение олова из солянощавелевокислого раствора. Во избежание порчи, платиновый катод, предварительно покрывается медью или кадмием. Из загрязненных электролитов вместе с оловом осаждаются медь, свинец и сурьма. При незначительном содержании соляной кислоты также выделяется цинк и железо; для предотвращения их осаждения надо прибавлять достаточное количество соляной кислоты.

Производство определения. Навеску сплава в 0,5 *г* растворяют в 20 *см*^{3} соляной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 250 *см*^{3}, по растворении добавляют 25 *г* щавелевой кислоты и доливают водой до 250 *см*^{3}. Такая концентрация необходима при содержании олова не более 0,3 *г*, при более же высоком содержании олова нужно увеличить количество соляной кислоты. Так, при содержании 1 *г* надо прибавить 60 *см*^{3} соляной кислоты (1 : 1), количество же щавелевой остается одно и то же. Перед началом электролиза раствор нагревают до 80°, покрывают часовым стеклом, разрезанным на две половины, и включают электроды. Вначале электролиз ведут при силе тока 0,3—0,4 А и напряжении 3—4 V, под конец же силу тока поднимают до 1 А. Чтобы убедиться в полноте осаждения олова, приливают в электролит воды: если на вновь погруженной поверхности электрода не будет осадка, то следует считать, что олово осадилось полностью, в противном случае электролиз продолжают еще некоторое время. По окончании электролиза, не прекращая тока, опускают электроды в стакан с дестиллированной водой, затем ток прерывают и выключают электроды. Платиновый катод опускают в стакан с водой, затем в спирт и сушат при 80°. При правильной работе электроды после электролиза не должны изменяться в весе. При соблюдении всех указанных выше условий это определение олова дает точные результаты.

Методы определения Sb

Весовой способ определения Sb в виде Sb_2S_3

Принцип. Из кислого раствора сурьма осаждается сероводородом в виде сульфида по реакции:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$$

Выделяющаяся при этом свободная сера определению не мешает.

Производство определения. Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 20 *см*^{3} соляной кислоты (уд. вес 1,19), в некоторых случаях для лучшего растворения прибавляют бром. По растворении приливают 100 *см*^{3} холодной воды и пропускают в течение 15—20 мин. сероводород, затем, не прерывая тока сероводорода, нагревают раствор до кипения и в горячий раствор пропускают сероводород в продолжение 15—20 мин. Выпавшему осадку дают осесть, а затем отфильтровывают через тигель Гуча, предварительно высушенный при 280—300° и взвешенный. Осадок сернистой сурьмы промывают горячей разбавленной

уксусной кислотой, насыщенной сероводородом, а затем два-три раза горячей водой. Тигель с осадком, предварительно просушенным при 100°, помещают в сушильный шкаф, который плотно закрывается дверкой и имеет три отверстия, из которых два служат для пропускания и выхода углекислого газа, а третье для термометра. Вначале пропускают ток углекислоты для вытеснения воздуха, а затем нагревают шкаф до 280—300° и держат тигель при этой температуре в течение двух часов, причем постоянно пропускают струю углекислоты. Сера, которая может быть примешана, улетучивается, пятисернистая же сурьма распадается на трехсернистую и серу. Вся сурьма переходит в черный негигроскопичный кристаллический сульфид, который по охлаждении в эксикаторе взвешивается. Вес осадка Sb_2S_3, умноженный на 71,69 и деленный на навеску, дает процентное содержание сурьмы в сплаве.

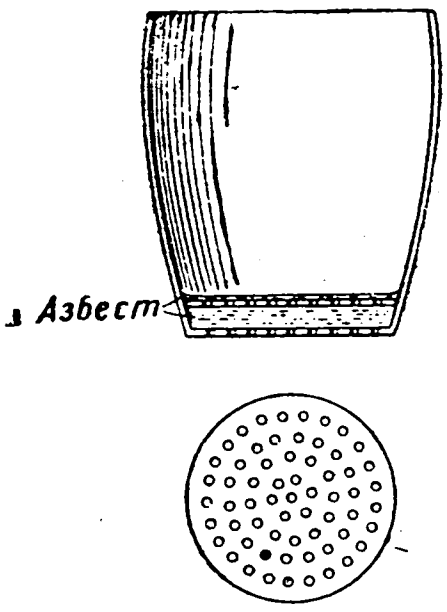

Рис. 32. Тигель Туча.

Определение Sb титрованием марганцевокислым калием

Принцип. При нагревании с крепкой серной кислотой сурьма непосредственно переходит в закисную форму. Так как закисный сульфат сурьмы при разбавлении распадается гидролитически, прибавляют соляной кислоты.

Треххлористая сурьма в кислом растворе окисляется марганцевокислым калием до пятихлористой по уравнению:

$$5SbCl_3 + 16HCl + 2KMnO_4 = 5SbCl_5 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Производство определения. Навеску сплава 0,5—1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 250—300 *см*³ в 10 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84), прибавляют 2—3 *г* безводного сернокислого или кислого сернокислого натрия и нагревают на слабом огне до полного растворения. Раствор охлаждают, приливают 50 *см*³ холодной воды, 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и кипятят для удаления следов сернистого ангидрида в течение 2—3 мин. По охлаждении приливают 100 *см*³ холодной воды и титруют раствором марганцевокислого калия до появления розовой окраски. Титр $KMnO_4$ устанавливается по металлической сурьме. Навеску 0,25 *г* растворяют в серной кислоте и поступают, как описано выше. Титр $KMnO_4$ можно устанавливать и по щавелевокислому натру, а затем пересчитать на сурьму. Титр $KMnO_4$ по Fe умножают на коэфициент 1,075 и получают титр $KMnO_4/Sb$.

Определение Sb броматным способом

Принцип. В солянокислом растворе пятихлористая сурьма восстанавливается сернистокислым натрием до треххлористой:

$$SbCl_5 + Na_2SO_3 + H_2O = SbCl_3 + NaSO_4 + 2HCl$$

а затем окисляется бромноватокислым калием до пятивалентной по реакции:

$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = SbCl_5 + KBr + 3H_2O$$

Когда вся сурьма окислена, первая излишняя капля бромноватокислого калия вступает в реакцию с бромистым калием и соляной кислотой с выделением брома:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

который, действуя на индикатор, обесцвечивает раствор. При титровании следует прибавлять индикатора как можно меньше, так как на разрушение его затрачивается некоторое количество $KBrO_3$.

Производство определения. Навеску сплава 0,5—1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера на 250—300 *см*³ в 40—50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), насыщенной бромом. По растворении сплава прибавляют 20—30 *см*³ воды и кипятят раствор до удаления брома. Раствор охлаждают, приливают 100—120 *см*³ воды, 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 3—4 *г* Na_2SO_3. Раствор кипятят, при этом следы брома и сернистого ангидрида удаляются, а сурьма восстанавливается. Горячий раствор (60—70°) титруют бромноватокислым калием с индикатором метилоранжем или индиго. Индикатора прибавляют каждый раз одно и то же количество. Разрушение индикатора происходит медленно, а потому и титрование надо вести как можно медленнее, особенно к концу реакции при сильном перемешивании. После обесцвечивания раствора приливают еще две-три капли индикатора; если нет излишка $KBrO_3$, то раствор должен окраситься, и при прибавлении одной-двух капель бромноватокислого калия окраска снова исчезает. Допустим, что на титрование сурьмы пошло A *см*³ $KBrO_3$ при навеске $Б$; титр $KBrO_3$ по сурьме пусть будет T, тогда:

$$Sb = \frac{TA \cdot 100}{Б}\%$$

Необходимые растворы. Раствор $KBrO_3$ приготовляется таким образом: 2,82 *г* бромноватокислого калия растворяют в воде и разводят раствор до 1 *л*. Титр раствора $KBrO_3$ устанавливают по химически-чистой металлической сурьме.

Индикаторы. Метилоранж — 0,1% водный раствор. Раствор индиго приготовляют таким образом: растворяют на холоду 0,5 *г* индиго в 3 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84), раствор оставляют на два-три дня, разбавляют 70—90 *см*³ воды и отфильтровывают от взвешенных частиц.

Электролитический способ определения Sb

Принцип. Сурьма осаждается из раствора сульфосоли в виде блестящего металлического осадка на платиновом катоде:

$$Na_3SbS_3 \rightarrow 3Na' + SbS_3'''$$

Ион натрия идет к катоду, и как только переходит в атом, действует на воду с выделением водорода:

$$2Na + 2H_2O = 2Na(OH) + H_2$$

водород восстанавливает сульфосоль до металлической сурьмы по уравнению:

$$Na_3SbS_3 + 3H = Sb + NaSH$$

Металлическая сурьма осаждается на катоде в виде черного осадка.

Производство определения. Навеску сплава 0,5—1 *г* растворяют в стакане емкостью 250—300 *см*³ в 10 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84), по растворении приливают 50 *см*³ воды, осадок отфильтровывают и промывают водой. Раствор нагревают и пропускают сероводород до полного выделения сурьмы. Осадок сернистой сурьмы отфильтровывают, промывают водой, а затем растворяют в смеси азотной и соляной кислоты (1 объем азотной и 2 объема соляной), раствор выпаривают досуха и слегка прокаливают. По охлаждении приливают 100 *см*³ 3% раствора едкого натра, кипятят 10 мин., приливают 40 *см*³ 25% раствора Na_2S и еще кипятят в течение 10 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 0,5% раствором едкой щелочи. К фильтрату прибавляют 10 *см*³ 3% перекиси водорода и ставят в теплое место на три часа. Холодный раствор подвергают электролизу при силе тока в 0,2—0,4 А. Продолжительность определения сурьмы при указанных условиях 8—12 час.

Нагретый же до 60—70° раствор подвертают электролизу при 1,5—1,7 А в продолжение 2—3 час.

По окончании электролиза катод промывают водой, а затем спиртом, сушат и взвешивают. Разность веса катода до и после электролиза дает вес сурьмы в анализируемом сплаве.

При малом содержании сурьмы в металлах и сплавах ее можно определить колориметрическим методом, как, например, в электролитной меди (0,001—0,002% Sb).

Колориметрический метод определения Sb

Принцип. Колориметрический метод определения основан на образовании окрашенного комплексного соединения сурьмы с пиридином и иодистым калием.

Производство определения. Навеску в 5 *г* сплава или металла растворяют в 30 *см*³ H_2SO_4 1 : 3 и 5 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,4). По растворении выпаривают жидкость до появления густых белых паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 150 *см*³ воды и 150 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до растворения сернокислых солей, а затем небольшими порциями прибавляют 10 *г* гипофосфита натрия ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$). Раствор кипятят в течение 20—30 мин., охлаждают, прибавляют 20 *см*³ бензола или бензина и сильно взбалтывают. Осадок собирается в верхнем слое жидкости. Раствор фильтруют, осадок удерживается на фильтре, так как слой бензина через фильтр не проходит.

В раствор опускают медную спираль, предварительно очищенную от окиси меди. Раствор нагревают, не доводя до кипения, и горячим

держат часа два; при этом сурьма выделяется на медной спирали в виде темнофиолетового налета. Спираль быстро промывают водой, переносят в небольшой стакан с водой, прибавляют 1 *г* перекиси натрия и нагревают в течение 5—10 мин. Сурьма переходит в раствор, а медная спираль окисляется. Спираль промывают дестиллированной водой.

Щелочной раствор сурьмы содержит следы меди; ее осаждают сероводородом, нагревают и осадок отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 5—6 $см^3$ серной кислоты, при этом сурьма выпадает в виде сернистой сурьмы; раствор выпаривают до появления белых паров серной кислоты, а затем охлаждают и окисляют сурьму несколькими каплями азотной кислоты и приливают 15 $см^3$ воды.

Колориметрирование производят следующим образом. В цилиндр Неслера или обыкновенный градуированный цилиндр приливают 10 $см^3$ 1% раствора гуммиарабика, 5 $см^3$ 20% раствора иодистого калия, 1 $см^3$ 10% водного раствора пиридина, 1 $см^3$ разбавленного водного раствора сернистого ангидрида (1 часть насыщенного раствора SO_2 и 9 частей воды) и 60 $см^3$ серной кислоты (1 : 3). Все содержимое перемешивают и приливают испытуемый раствор, предварительно отфильтровав от серы. При этом раствор в присутствии сурьмы окрашивается в желтый цвет.

В другой неслеровский или обыкновенный цилиндр для сравнения окраски приливают те же реактивы, что и в первый, а затем по каплям прибавляют стандартный раствор сурьмы, содержащий в 1 $см^3$ 0,0001 *г*, до тех пор, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется.

Стандартный раствор готовится таким образом: 0,1 *г* химически чистой металлической сурьмы растворяют в 20 $см^3$ серной кислоты (уд. вес 1,84). Раствор охлаждают, разбавляют водой, приливают 80 $см^3$ серной кислоты, снова охлаждают и, перелив в мерную литровую колбу, доливают водой до метки. Металлическую сурьму иногда заменяют рвотным камнем.

Методы определения Pb

Весовое определение Pb в виде $PbSO_4$

Принцип. Из азотнокислого раствора свинец выделяется серной кислотой в виде сернокислого свинца по реакции:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

Сернокислая соль растворима в HNO_3, трудно растворима в воде и совсем нерастворима в алкоголе. Отсюда вытекают условия осаждения.

Производство определения. Навеску сплава 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 $см^3$ в 20 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,2), по растворении отфильтровывают олово и сурьму, если таковые имеются, а затем в фильтрат приливают 20 $см^3$ серной кислоты (1 : 4), нагревают и выпаривают раствор до выделения густых белых паров SO_3. Охладив стакан, приливают 100 $см^3$ воды, нагревают, кипятят в течение 10—15 мин. и приливают $^1/_3$ объема спирта, перемешивают и оставляют стоять на два часа до полного отседания осадка, после чего фильтруют через тигель Гуча, промывают холодной водой, под-

кисленной серной кислотой, затем спиртом, и высушивают при 110° [1].

Фильтровать можно также через бензольный плотный фильтр. Осадок промывают водой, подкисленной серной кислотой, затем спиртом до исчезновения реакции на серную кислоту, сушат, снимают главное количество осадка с фильтра и осторожно озоляют фильтр в предварительно взвешенном фарфоровом тигле. При озолении фильтра часть сернокислого свинца, приставшего к бумаге, восстанавливается до металла, который должен быть переведен в сернокислую соль. Для этой цели осадок смачивают несколькими каплями азотной кислоты, прибавляют 1—2 капли серной и нагревают на голом огне до исчезновения паров серной кислоты. После этого главную массу осадка переносят в тигель, прокаливают до постоянного веса и взвешивают. Вес осадка $PbSO_4$ умножают на 68,3 и делят на навеску; получают процентное содержание свинца в сплаве.

Весовое определение Pb в виде $PbCrO_4$

Принцип. Способ основан на нерастворимости хромовокислого свинца в уксусной кислоте. Вначале свинец переводят в сернокислый свинец, последний растворяют в уксуснокислом аммонии с образованием уксуснокислого свинца по реакции:

$$PbSO_4 + 2NH_4CH_3COO \rightleftarrows Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Из уксуснокислого раствора свинец осаждается бихроматом калия в виде хромовокислого свинца по уравнению:

$$2Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2KCH_3COO + 2CH_3COOH$$

Производство определения. Навеску сплава 0,5—5 *г* в зависимости от содержания свинца растворяют в 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и в 5—15 *см*³ азотной (уд. вес 1,4) в стакане емкостью в 300 *см*³. По растворении прибавляют 15—30 *см*³ серной кислоты (1 : 2) и выпаривают раствор до появления белых паров SO_3. Раствор охлаждают, приливают 100 *см*³ воды, нагревают и по охлаждении прибавляют спирт, хорошо перемешивают, оставляют стоять на два часа, затем фильтруют, промывают водой, подкисленной серной кислотой, и один-два раза холодной водой. Фильтр с осадком сернокислого свинца переносят в стакан, где производилось растворение, приливают 25 *см*³ уксуснокислого раствора (200 *см*³ ледяной уксусной кислоты разбавляют 275 *см*³ воды, затем постепенно прибавляют 200 *см*³ аммиака) и 25 *см*³ воды [2].

Фильтр разбивают в хлопья и кипятят раствор в течение 10—15 мин., после чего остатки фильтра отфильтровывают и промывают горячей водой. Уксуснокислый раствор свинца нагревают до кипения и приливают при помешивании 10—20 *см*³ 10% раствора двухромовокислого калия, слабо кипятят раствор до тех пор, пока желтая окра-

[1] В присутствии сернокислого аммония прибавление спирта излишне, так как последний, так же как и спирт, препятствует переходу в раствор сернокислого свинца.

[2] Если сернокислый свинец растворяется в уксуснокислом аммонии, то раствор подкисляется уксусной кислотой с избытком последней в 2—3 *см*³ на 100 *см*³ раствора.

ска не перейдет в оранжево-красную и жидкость не станет прозрачной. Оранжево-красный осадок хорошо фильтруется и через фильтр не проходит. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают водой с прибавлением уксуснокислого аммония до тех пор, пока промывные воды не будут больше давать реакции с раствором азотнокислого серебра на $K_2Cr_2O_7$, прокаливают и взвешивают. Вес осадка $PbCrO_4$ умножают на 64,1, делят на навеску; получают процентное содержание свинца в сплаве.

Объемное определение Pb молибденовокислым аммонием по методу Александера

Принцип. Из уксуснокислого раствора свинца молибденовокислый аммоний осаждает молибденовокислый свинец, не растворимый в уксусной кислоте, по реакции:

$$Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2MoO_4 = PbMoO_4 + 2NH_4CH_3COO$$

Для определения конца реакции пользуются раствором танина. Способ Александера применяется для материалов с небольшим или средним содержанием свинца. При большом содержании свинца этот способ непригоден, так как в последнем случае трудно определить конец реакции при титровании. Определению свинца мешает барий и кальций; висмут и сурьма не препятствуют.

Производство определения. Навеску сплава 0,5—5 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *см*³ в 10 *см*³ соляной (уд. вес 1,19) и 10 *см*³ азотной кислот (уд. вес 1,4). По растворении приливают 20 *см*³ серной кислоты (1 : 2) и поступают, как описано выше (см. определение свинца весовым методом на стр. 163). Фильтр с осадком сернокислого свинца переносят в стакан, где производилось осаждение, приливают 30 *см*³ 30% раствора уксуснокислого аммония и нагревают в течение 20—30 мин., затем прибавляют 5 *см*³ уксусной кислоты, разбавляют пробу горячей водой до 250 *см*³ и горячий раствор, не отфильтровывая осадка, титруют раствором молибденовокислого аммония до появления слабожелтого окрашивания с раствором танина.

Титрование производят следующим образом: в углубление фарфоровой пластинки помещают стеклянной палочкой несколько капель 2% раствора танина. Стеклянной палочкой берут пробу титруемого раствора и смешивают на фарфоровой пластинке с каплей танина. Такие капельные пробы берут после каждого прибавления в титруемый раствор 2—4 капель молибденовокислого аммония до тех пор, пока на фарфоровой пластинке от капли раствора с каплей танина не появится слабожелтое окрашивание.

После каждого нового прибавления раствора молибденовокислого аммония титруемый раствор тщательно перемешивается стеклянной палочкой. Когда получат отчетливую слабожелтую окраску, отмечают показания бюретки, прибавляют еще несколько капель раствора молибденовокислого аммония и снова смешивают капли титруемого раствора с каплей танина. Если окраска будет значительно интенсивнее первой, это значит, что титрование закончено.

При неизвестном и большом содержании свинца нужно много капельных проб, что сильно затягивает титрование. В этом случае ре-

комендуется вначале оттитровать половину раствора, прибавляя каждый раз по 2 или 3 *см*³ молибденовокислого аммония и пробуя после каждого прибавления реакцию на танин. После того как получена слабожелтая окраска, отмечают показания бюретки, приливают вторую половину титруемого раствора и прибавляют сразу молибденовокислый раствор на 2—3 *см*³ меньше того количества, которое пошло на титрование первой половины; затем осторожно дотитровывают раствор до конца, отбирая пробы после прибавления 2—3 *см*³ молибденовокислого аммония. Зная титр молибденовокислого аммония и число куб. сантиметров израсходованных на титрование, вычисляют содержание свинца в сплаве по уравнению:

$$\frac{PT \cdot 100}{a} = \%\,\text{P}$$

где T — титр раствора молибденовокислого аммония по свинцу, P — число кубических сантиметров, израсходованных на титрование, и a — навеска вещества.

Метод Александера несколько видоизменяется, когда в сплаве присутствует кальций, барий и др.

Определение Pb в присутствии Ca

Выделенный в осадок сернокислый свинец смывается обратно горячей водой в стакан. Фильтр при этом оставляют нетронутым в воронке. Прибавляют 25 *см*³ раствора уксуснокислого аммония, нейтрализуют раствор аммиаком до слабощелочной реакции, нагревают до кипения; при этом сернокислый свинец растворяется. Посторонние примеси, содержащиеся в осадке, отфильтровывают и в фильтрат прибавляют 10 *см*³ 10% раствора сернистого натра и слабо нагревают; при этом свинец выпадает в осадок, кальций же остается в растворе; часть железа, которая обычно бывает в сплаве, может остаться в осадке вместе с сернистым свинцом; сернистый свинец отфильтровывают. Чтобы отмыть от железа, промывают 5% серной кислотой, содержащей сероводород, а затем сероводородной водой. Промытый осадок вместе с фильтром помещают в стакан и обливают 5 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до растворения сернистого свинца и побеления фильтровальной бумаги, затем приливают 2—3 капли азотной кислоты (уд. вес 1,4), кипятят, прибавляют 25 *см*³ холодной воды, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции, а затем приливают уксусной кислоты до кислой реакции, разбавляют пробу до 250 *см*³ горячей водой и титруют молибденовокислым аммонием, как описано выше.

Определение Pb в присутствии Ba

В присутствии бария в сплаве последний вместе со свинцом выпадает в осадок в виде $BaSO_4$, который при кипячении осадка с уксуснокислым аммонием частично растворяется и титруется молибденовокислым аммонием. Чтобы отделить свинец от бария, оба элемента не должны быть в виде сернокислых солей, а потому в описанных ниже

способах вначале свинец переводится в хлористую соль и после отделения от бария — в сернокислую.

Навеску сплава 1 *г* растворяют в 10 *см*³ концентрированной соляной кислоты. По растворении приливают 3—5 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4). Раствор выпаривают досуха, остаток смачивают концентрированной соляной кислотой и снова выпаривают досуха, затем приливают 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), кипятят, приливают 68 *см*³ воды и снова кипятят. Кремнекислоту отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

В случае, когда в фильтрате находится незначительное количество железа (ниже 4—5%), поступают следующим образом: в присутствии индикатора фильтрат нейтрализуют аммиаком до слабо щелочной реакции, приливают 10 *см*³ 10% раствора сернистого натрия, слабо нагревают, пока осадок не осядет, затем последний отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей сернистый натрий. Тонкой струей горячей воды смывают осадок в стаканчик, где производилось растворение, приливают 10 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 12 *см*³ разбавленной серной 1 : 1, нагревают и упаривают до появления густых белых паров SO_3. Раствор охлаждают, разбавляют водой, сернокислому свинцу дают осесть и отфильтровывают. Промытый сернокислый свинец растворяют в уксуснокислом аммонии с прибавлением уксусной кислоты и титруют молибденовокислым аммонием.

При содержании железа свыше 4—5% выделить свинец посредством сернистого натрия нельзя, так как осадок, содержащий свинец, и кроме того все железо очень плохо фильтруются и образуют коллоидные растворы, поэтому целесообразно свинец выделять сероводородом.

Необходимые растворы

Раствор молибденовокислого аммония. 4—5 *г* молибденовокислого аммония растворяют в 1 *л* воды в мерной колбе. Титр устанавливают по химически чистому свинцу. Навеску для установки титра берут 0,2—0,3 *г*. Необходимо иметь в виду, что установка титра раствора молибденовокислого аммония должна производиться в таких же условиях, как и титрование анализируемого вещества и одной и той же окраски, зависящей от количества избытка молибденовокислого аммония. Отсюда необходимо устанавливать титр каждому работающему, чтобы знать оттенок, до которого следует проводить титрование.

Раствор танина. 0,2 *г* танина растворяют в 250 *см*³ воды, слабо подкисляют уксусной кислотой и сохраняют в колбе с притертой пробкой.

Электролитическое определение Pb

Принцип. Свинец из растворов своих солей может быть выделен электролизом в металлическом виде или же в виде перекиси. Последний способ наиболее распространен. Чтобы выделить свинец полностью на аноде в виде перекиси, необходимо строго соблюдать определенную концентрацию азотной кислоты. Из слабого азотнокислого раствора наряду с выделением перекиси свинца на аноде получают свинец в металлическом виде на катоде. Это явление устраняется

при большей концентрации азотной кислоты. Классен рекомендует на 100 *см*³ электролита добавлять 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4). В присутствии меди количество свободной кислоты может быть уменьшено. В этом случае на катоде будет выделяться только одна медь, а не свинец, так как катодный потенциал не достигает величины, необходимой для восстановления свинца. Медь благоприятствует выделению перекиси свинца на аноде, другие же металлы мешают определению, как марганец, висмут, мышьяк, цинк и железо; в их присутствии получаются повышенные результаты. В этом случае рекомендуется осадок растворить в азотной и щавелевой кислотах и вторично осадить. При значительном содержании марганца электролитическое определение свинца провести нельзя; в этом случае свинец определяют каким-либо из описанных выше способов. Перекись свинца получается в результате гидролиза перекисной соли $Pb(NO_3)_4$, образовавшейся при окислении:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NO_3 \rightleftarrows Pb(NO_3)_4$$

$$Pb(NO_3)_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + PbO_2$$

Перекись свинца выделяется на сетчатом аноде Фишера компактным слоем в том случае, когда количество свинца не превышает 0,06—0,07 *г*. При более высоком содержании осадок получается неплотный и легко спадает с анода.

Производство определения. Навеску сплава 1 *г* растворяют в 30 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) в стакане емкостью 200—300 *см*³. По растворении разбавляют водой, отфильтровывают осадок, промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан для электролиза емкостью в 250 *см*³, разбавляют водой до 150 *см*³, покрывают стакан часовым стеклом, разрезанным в середине на две половины, и ставят под электролиз при силе тока 1—1,5 А и напряжении 3—4 V. Электролиз продолжается 40—50 мин. Чтобы убедиться в полноте осаждения свинца, в электролит приливают воды так, чтобы уровень раствора поднялся на 1 *см*. Если вновь погруженная поверхность электрода не потемнеет, — свинец полностью осажден, в противном случае надо прилить воды и продолжить электролиз. Когда свинец осаждается полностью, электроды снимают следующим образом: не прерывая тока, левой рукой поддерживают стакан с электролитом, а другой рукой опускают кольца с сеткой, на которых стоял стаканчик. Правой рукой быстро заменяют стаканчик для электролиза заранее приготовленным таким же стаканчиком с водой. В этот момент ток прерывают. Электроды нельзя отвинчивать, не прервав тока, так как может получиться короткое замыкание, и тогда свинец растворится. Электроды опускают в стакан с холодной водой, которую несколько раз меняют. Анод промывать спиртом нельзя, так как он может восстановить свинец. Промытый водой анод сушат в сушильном шкафу при 180—200° и взвешивают. Теоретический фактор для вычисления свинца 0,8662 высок, так как перекись свинца при этой температуре не вполне обезвоживается. Более точные результаты получаются при вычислении фактором 0,8648.

Тверделл предлагает переводить перекись свинца в окись слабым прокаливанием. При небольших количествах свинца получаются все-

гда хорошие результаты. В этом случае фактор для перечисления 0,9283. Электроды очищаются от перекиси щавелевой и азотной кислотой или же для этой цели пользуются смесью разбавленной азотной кислоты и нитрата натрия.

Методы определения Cu

Весовой метод

Осаждение Cu сероводородом

Принцип. Как известно, сероводород осаждает из нейтрального или слабокислого раствора солей как закиси, так и окиси меди, полусернистую или сернистую медь:

$$Cu_2Cl_2 + H_2S = 2Cu_2S + 2HCl$$

или:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Сернистая и полусернистая медь растворимы в разбавленной теплой азотной кислоте. Сернистая медь может находиться в растворе в виде гидрозоля и тогда она легко проходит через фильтр. Гидрозоль может быть превращен в гидрогель с прибавлением достаточного количества кислоты. И в том и в другом случае кислотность не должна быть слишком низкой, также и для того, чтобы предотвратить выделение других металлов, в особенности цинка. С другой стороны, кислотность не должна быть и слишком высокой. Таким образом для сероводородного осаждения меди необходимы следующие условия:

1) полное отсутствие азотной кислоты в растворе,
2) определенная концентрация кислоты,
3) если медь взвешивают в виде Cu_2S, то солянокислый раствор предпочтительнее.

При осаждении меди сероводородом все элементы сероводородной группы должны быть предварительно отделены.

Производство определения. В нагретый раствор, в котором в случае солянокислого раствора должно находиться 20 *см*³ HCl (уд. вес 1,2) и в случае сернокислого 40 *см*³ H_2SO_4 (1 : 3) на 100 *см*³ испытуемого раствора пропускают сероводород до полного насыщения. При достаточном количестве кислоты осадок быстро осаждается в виде крупных хлопьев. После оседания осадка его быстро отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой, и высушивают вместе с фильтром.

Следует иметь в виду, что влажный осадок как сернистый, так и полусернистой меди легко окисляется кислородом воздуха по реакции:

$$2Cu_2S + 5O + 2H_2O = 2CuSO_4 + 2Cu(OH)_2$$

Образующаяся сернокислая медь растворяется в воде, что влечет за собой потерю меди, фильтрование поэтому следует проводить насколько можно быстро через хорошо приготовленный фильтр, осадок немедленно поместить в тигель и просушить, не оставляя его в воронке даже на самое непродолжительное время.

Из полученного высушенного осадка медь может быть определена различным образом.

Взвешивание Cu в виде CuO

Высушенный осадок, не отделяя от фильтра, помещают в фарфоровый тигель, медленно озоляют, прокаливают сначала медленно, а затем на сильном огне до постоянного веса и взвешивают в виде CuO; полученный вес осадка перечисляют на медь, умножая на 0,7989.

Взвешивание Cu в виде Cu_2S

Высушенный осадок осторожно отделяют от фильтра на глянцевую бумагу, а фильтр озоляют отдельно. Затем золу и осадок помещают вместе в тигель Розе, смешивают с равным количеством чистой серы и слабо прокаливают в токе чистого водорода до постоянного веса. При повторном прокаливании снова прибавляют некоторое количество серы. Прокаленный и охлажденный в эксикаторе осадок взвешивают в виде Cu_2S и вычисляют медь, умножая на 0,7986.

Объемное определение Cu

Прокаленный осадок после охлаждения переносят в стакан, в котором производилось осаждение анализируемого вещества, и обрабатывают 3—5 $см^3$ HNO_3 (уд. вес 1,4). Если часть осадка трудно отделяется от тигля, то в последний приливают 2—3 $см^3$ HNO_3 и слабо подогревают до полного растворения осадка, затем раствор сливают в стакан с главной массой осадка и смывают возможно меньшим количеством воды. Раствор нагревают до полного растворения осадка, прибавляют 3 $см^3$ бромной воды для окисления восстановителей (C, S, As), а также для удаления мышьяка в виде $AsBr_3$ и осторожно выпаривают почти досуха, но не прокаливая остатка. Затем раствор охлаждают, прибавляют 10 $см^3$ воды, нагревают до полного растворения остатка, прибавляя, если нужно, несколько капель разбавленной HNO_3 (1 : 4) и определяют медь иодометрически, как описано ниже (стр. 172).

Определение Cu электролизом

Прокаленный осадок окиси меди растворяют в стакане в небольшом количестве азотной кислоты, кипятят раствор до удаления паров окиси азота, приливают небольшой избыток аммиака, подкисляют азотной кислотой так, чтобы на 150 $см^3$ раствора приходилось примерно 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и определяют медь электролитически (стр. 175).

Осаждение Cu гипосульфитом

Принцип. Из сернокислого раствора медь осаждают гипосульфитом в виде полусернистой меди по следующему уравнению:

$$2CuSO_4 + 4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + Cu_2S + SO_2 + S$$

при этом вначале сернокислая соль окиси меди восстанавливается до соли закиси по реакции:

$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 = Cu_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

Соль закиси сейчас же реагирует с избытком гипосульфита:

$$Cu_2SO_4 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_2O_3 \quad Cu_2S_2O_3 + Na_2SO_4$$

Двойная серноватистокислая соль натрия и меди при кипячении разлагается с выделением полусернистой меди и серы:

$$Na_2S_2O_3 \quad Na_2S_2O_3 = Cu_2S + Na_2SO_4 + S + SO_2$$

Естественно, что в растворе не должно быть азотной кислоты, в которой Cu_2S растворима. Осаждение следует вести в слабокислой среде, чтобы избежать выпадения некоторых металлов (Pb, Ba), а также и для того, чтобы воспрепятствовать выпадению слишком большого количества серы, благодаря разложению гипосульфита. Количество прибавляемого гипосульфита должно быть строго определенным из расчета, чтобы его было достаточно для восстановления железа, восстановления и осаждения мышьяка и сурьмы и на осаждение меди. Если гипосульфита прибавлено слишком много, то образуется сухой расползающийся по стенкам осадок, трудно смываемый на фильтр, если же мало, — получается слишком мелкий, проходящий через фильтр осадок. На состояние осадка влияет также температура, при которой ведется осаждение: если его вести в холодном растворе, то при дальнейшем кипячении образуется комковатый осадок, заключающий некоторое количество FeS. Во избежание этого необходимо перед осаждением раствор подогреть почти до кипения и после этого приливать горячий раствор гипосульфита.

Этот метод дает довольно точные результаты, но имеет тот недостаток, что при дальнейшей работе с фильтратом необходимо разрушение гипосульфита.

Производство определения. Слабосернокислый раствор, содержащий медь, обычно фильтрат, после отделения свинца нагревают до кипения, приливают до обесцвечивания с небольшим избытком 100% кипящий раствор гипосульфита, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор с выпавшим темнобурым осадком сернистой меди до тех пор, пока осадок полностью не отсядет и жидкость над ним не станет совершенно прозрачной. После этого раствор сейчас же фильтруют и быстро промывают осадок горячей водой до тех пор, пока промывная вода перестанет давать муть с хлористым барием [1].

Осадок насколько возможно отжимают от излишней влаги и, прикрыв воронку ладонью, помещают в тигель и, высушив, сжигают и прокаливают при медленном повышении температуры. Последнее существенно, так как только в этом случае реакция окисления

$$Cu_2S + 2O_2 = CuO + SO_2$$

протекает без сплавления и до конца. Медь из прокаленного осадка определяют по одному из методов, указанных при осаждении меди сероводородом (стр. 170). Ввиду трудности получения равномерного окисления и осадка и постоянства его веса лучше всего медь определить иодометрически.

---

[1] При фильтровании следует соблюдать предосторожности, указанные на стр. 169.

Осаждение Cu роданистым калием

Этот метод применяется при анализе технической меди и может служить для отделения главной массы от примесей.

Принцип. Медь из нейтрального слабосернокислого или солянокислого раствора, не содержащего окисляющих веществ, осаждается роданистым калием в виде роданової меди:

$$CuSO_4 + 2KCNS = K_2SO_4 + Cu(CNS)_2$$

которая в присутствии сернистой кислоты тотчас же переходит в белую роданистую медь:

$$2Cu(CNS)_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCNS + Cu_2(CNS)_2$$

Роданистая медь нерастворима в разбавленных серной и соляной кислотах, но растворима в избытке роданистого калия, поэтому при осаждении следует избегать избытка последнего. Роданистая медь может быть просушена до 160° без разложения, которое начинается только при 180°.

Производство определения. В сернокислый раствор, содержащий медь, прибавляют избыток сернистой кислоты (или же сернистокислого аммония, получаемого насыщением аммиака SO_2) до явного запаха и приливают раствор роданистого калия до тех пор, пока не будет больше образовываться осадка; при этом следует избегать избытка. После этого стакан с осадком нагревают на водяной бане до полного отседания осадка, после чего раствор фильтруют и промывают холодной водой до тех пор, пока он не будет давать лишь слабого окрашивания с хлорным железом. Из осадка медь может быть определена по одному из следующих способов.

1. Осадок отфильтровывают лучше всего через тигель Гуча и, просушив в сушильном шкафу при 100—120° до постоянного веса, взвешивают в виде $Cu_2(CNS)_2$.

2. Промытый осадок высушивают, отделяют от фильтра; фильтр сжигают отдельно, присоединяют к золе главную массу осадка, помещают все в тигель Розе, слабо прокаливают при доступе воздуха для разложения родана, смешивают с серой, прокаливают в токе водорода, как это указано на стр. 70, и взвешивают в виде Cu_2S.

Определение Cu электролизом

Отфильтрованный и промытый осадок прокаливают, растворяют полученную окись меди в азотной кислоте и полученный раствор подвергают электролизу (стр. 176).

Объемное определение меди

Принцип. Метод основан на взаимодействии окисной соли меди, обычно уксуснокислой, с иодистым калием:

$$2Cu(CH_3COO)_2 + 4KJ = Cu_2J_2 + 4KCH_3COO + 2J$$

Выделившийся иод титруется гипосульфитом:

$$2J + Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

По объему израсходованного на титрование гипосульфита вычисляют содержание меди.

Как видно из первого уравнения, медь играет роль окислителя, поэтому в растворе не должно быть других окислителей и восстановителей, например свободной азотной кислоты, углерода, серы или железа, сурьмы, мышьяка и т. п.

Присутствие свинца и висмута затрудняет титрование, так как они дают с KJ окрашенные соединения.

Свободной серной кислоты высокой концентрации также не должно быть, так как она разлагает KJ; титрование следует вести в слабокислом растворе, лучше всего уксуснокислом. Этот метод дает очень точные результаты. В присутствии малого количества железа парализовать его вредное влияние можно прибавлением к аммиачному раствору фосфорнонатриевой соли (Na_2HPO_4), отчего железо переходит в комплексную соль, не реагирующую с KJ.

Окисляющего действия мышьяка можно не опасаться, если титрование проводить как можно быстрее.

Производство определения. К слабокислому раствору, содержащему медь (обычно фильтрату после отделения свинца), прибавляют по каплям 25% аммиака до интенсивносиней окраски и нагревают раствор до удаления избытка аммиака. При этом комплексные соединения меди распадаются по реакции:

$$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + 2NH_4NO_3 + 4NH_3$$

Выпавший в осадок гидрат окиси меди при нагревании разлагается по реакции:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Раствор с выпавшим осадком CuO кипятят до полного удаления запаха аммиака (раствор приобретает светлосиний оттенок кислых растворов меди), прибавляют 5 *см*³ уксусной кислоты (80%) и кипятят до полного растворения осадка.

После охлаждения раствор разбавляют холодной водой,[1] прибавляют 2—3 *г* кристаллического иодистого калия и сейчас же титруют *N*/10-раствором гипосульфита.

После того как вначале темнобурый от выделившегося йода раствор при приливании гипосульфита станет лимонножелтым, прибавляют крахмал и титруют до исчезновения синего окрашивания. Окраска не должна возвращаться в течение 3—4 мин., если же это произошло, определение следует считать ненадежным.

Установка титра гипосульфита (приготовление *N*/2-раствора — стр. 110).

Навеску 0,2 *г* чистой электролитической меди растворяют в 5 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,4), разбавленной 5 *см*³ воды, приливают в полученный раствор 40 *см*³ воды и кипятят до полного удаления окислов азота, так как они окисляют иод. С полученным раствором поступают, как описано выше.

---

[1] В присутствии железа прибавляют 5 *г* Na_2HPO_4.

Если на титрование навески (0.2 *г*) пошло *P* *см*³ раствора $Na_2S_2O_3$, то титр его по меди будет:

$$T\frac{0{,}2\ (\text{навеска меди})}{P}.$$

Если навеска анализируемого сплава *P*. число куб. сантиментров, пошедших на ее титрование, —*B*, то содержание меди будет:

$$\frac{TP}{B}100 = {}^0/_0\text{Cu}.$$

Метод Low

Принцип. Принцип метода Low тот же, что и предыдущего метода. При иодометрическом методе — при высокой концентрации раствора и в присутствии других металлов — получается большая ошибка, поэтому Low изменил этот метод, вводя в раствор какой-либо восстановитель, вытесняющий медь, выделяющуюся в виде так называемой цементной меди, которая отфильтровывается, снова растворяется и титруется иодом.

Производство определения. В сернокислый раствор, содержащий медь, из которого выпариванием предварительно удалена азотная кислота, опускают алюминиевую пластинку и нагревают в течение 10 мин. Раствор быстро сливают на фильтр, вынимают пластинку и ополаскивают ее водой. Осадок меди на фильтре также промывают водой. К фильтрату прибавляют немного сероводородной воды для осаждения оставшейся растворенной меди. Выпавший небольшой осадок сернистой меди отфильтровывают, промывают, прокаливают и присоединяют остаток к основному осадку на первом фильтре. Весь осадок на фильтре растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте в стакане, в котором производится осаждение, промывают фильтр водой и помещают в полученный раствор ту же алюминиевую пластинку с приставшей медью. Как только медь на алюминиевой пластинке растворится, пластинку вынимают ополаскивают водой. Затем для разрушения окислов азота к раствору приливают бромной воды до желтого цвета и кипятят раствор до удаления брома. К охлажденному раствору прибавляют аммиака до появления мути от выпадающих основных солей меди, прибавляют уксусной кислоты до растворения осадка, охлаждают, прибавляют к раствору иодистого калия и титруют гипосульфитом, как в предыдущем методе.

Электролитическое определение Cu

Принцип. Электролитический способ является наиболее точным и удобным, а потому и самым употребляемым из всех способов определения меди. Электролитически медь может быть выделена из сернокислого, азотнокислого, аммиачного или содержащего цианистый калий раствора. Обычно электролиз проводят в кислой среде. Если электролиз вести в азотнокислом растворе, то вначале получается красивый осадок, но азотная кислота отчасти восстанавливается током до аммиака, который с неразложенной кислотой образует азотноаммиач-

ную соль; кислотность раствора при этом понижается. Осадок может сделаться губчатым. Во избежание этого приходится или давать в раствор большой избыток кислоты, но при этом невозможно осадить медь полностью, или же приходится следить во все время электролиза за кислотностью раствора и время от времени прибавлять кислоты, что неудобно, и осадок все же не получается надлежащего качества.

Если же осаждение вести в одном сернокислом растворе, то выделяющийся вследствие разложения током воды водород восстанавливает сернокислую соль меди до закисной, а последняя гидролизируется:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

$$2CuSO_4 + H_2 + H_2 = Cu_2SO_4 + H_2SO_4$$

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + Cu_2O$$

Образующаяся окись меди осаждается на катоде вместе с медью и препятствует плотному осаждению меди и загрязняет осадок, придавая ему бурый оттенок. В присутствии азотной кислоты восстановления $CuSO_4$ не происходит. Таким образом совместное присутствие двух кислот дает наилучшие условия для осаждения: серная кислота препятствует понижению кислотности раствора, азотная — предупреждает восстановление сернокислой соли меди.

В одинаковых условиях вместе с медью выделяются следующие элементы:

серебро — полностью,
мышьяк — частично,
висмут — полностью,
сурьма — полностью,
фосфор — при большом содержании,
свинец — при большом содержании при малой концентрации HNO_3,
молибден — частично.

Присутствие железа затрудняет электролиз в силу возникающих в его присутствии побочных реакций. Пока в растворе находится двухвалентное железо, электролиз идет нормально. Как только под действием тока железо окисляется до трехвалентного, соли последнего начинают растворять выделившуюся на электроде медь:

$$Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4$$

Эта реакция особенно интенсивно идет при нагревании.

От вредного влияния примесей, если они присутствуют в незначительном количестве, можно освободиться специальными добавками. Так, прибавление в электролит NH_4NO_3 препятствует осаждению Sb, Ni и Co, прибавление $PbSO_4$ — осаждению Sb и Bi, прибавление мочевины препятствует накоплению в растворе HNO_2. Вредное влияние железа можно предотвратить прибавлением винной кислоты или сернокислого гидрозина. Все же лучше предварительно отделить медь и, обработав соответствующим образом осадок, выделить медь электро-

лизом. При сомнительной окраске полученного осадка лучше всего медь переосадить, таким образом можно избавиться от некоторых примесей. При быстром электролизе. при высокой плотности тока раствор необходимо перемешивать как для того, чтобы ускорить электролиз, так и для того, чтобы удалить обильно выделяющиеся газы (O_2 и H_2). Для этого применяются вращающиеся электроды или какой-либо другой способ перемешивания. Подогревание также ускоряет электролиз, но при этом следует опасаться растворения осадка при вынимании электродов. так что к концу электролиза раствор не должен быть слишком горячим.

Силу тока выбирают, сообразуясь с объемом раствора. площадью поверхности катода и количеством меди в растворе. Объем раствора не должен быть слишком большим. что может затянуть работу в связи с уменьшением концентрации меди под конец электролиза.

Производство определения. Испытуемый раствор, содержащий медь. в котором должно находиться 7 *см*³ H_2SO_4 (1 : 1) и 8 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2), разбавляют приблизительно до 150 *см*³ водой. нагревают до 40°. опускают в стакан электроды и закрепляют их так. чтобы верхний край выступал над уровнем жидкости приблизительно на 1 *см*³. Электроды не должны касаться дна. И далее поступают так. как указано при электролитическом определении меди в стали стр. 107.

Колориметрическое определение Cu

Принцип. Аммиачные растворы солей меди вследствие образования комплексных соединений меди

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4,\ [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$$

окрашены в интенсивносиний цвет, обусловленный присутствием катиона $[Cu(NH_3)_4]$. Это обстоятельство дает возможность колориметрического определения меди при содержании ее в растворе до 2%. Интенсивность окраски пропорциональна количеству содержания меди в растворе. Растворы. имеющие при одинаковых объемах одинаковую окраску. содержат и одинаковое количество меди. Следовательно, зная концентрацию меди в каком-либо растворе. являющемся эталоном. можно определить содержание меди в испытуемом растворе при одинаковых объемах и одинаковой окраске.

Так как окраска зависит также от природы соли и количества аммиака, то испытуемый раствор должен быть приготовлен совершенно так же, как и эталонный. Окраска растворов точно соответствует содержанию меди только в том случае. если молекулы соли меди вполне диссоциированы. следовательно сравнение возможно только при достаточно разбавленных растворах, а потому колориметрический метод пригоден для определяемых веществ. содержащих небольшое количество меди.

Такие методы. как Ni, Co и Cr. мешают определению. так как они также дают окрашенные катионы.

На практике обычно применяют сернокислый и азотнокислый метод.

Приготовление эталонных растворов

Отвешивают точно 0.5 *г* электролитической меди и растворяют в стакане, покрытом часовым стеклом, в 5 *см*³ NHO_3 (уд. вес 1,4) и 5 *см*³ H_2SO_4 (уд. вес 1,84), выпаривают до появления белых паров, охлаждают, приливают 50 *см*³ воды, нагревают до растворения и, охладив, переводят раствор в мерную колбу на 500 *см*³.

Раствор в колбе доводят водой до метки и хорошо перемешивают. В 1 *см*³ такого раствора содержится 0,001 *г* меди. Из полученного раствора отбирают при помощи точной бюретки в склянки из бесцветного стекла с притертыми пробками по 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 и 20 *см*³, прибавляют в каждую склянку по 10 *см*³ аммиака (уд. вес 0,96), разбавляют водой до 300 *см*³ и хорошо перемешивают. Таким образом получают эталонные растворы, содержащие соответственно 0,001, 0,002, 0,003 и т. д. *г* меди.

Производство определения. Навеску сплава 1—5 *г* (в зависимости от содержания меди) растворяют в стакане в 10 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), прибавляют 15 *см*³ серной кислоты (1 : 2) и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 50 *см*³ горячей воды, кипятят до полного растворения и фильтруют раствор в стакан. Осадок на фильтре промывают горячей водой, прибавляют к фильтрату 50 *см*³ аммиака (уд. вес 0,96), кипятят несколько минут и охлаждают. Раствор фильтруют в мерительную колбу на 500 *см*³, промывают осадок гидроокисей горячей водой и, охладив фильтрат в колбе, разводят его водой до метки. Из раствора отбирают пипеткой 100 *см*³ раствора в склянку или цилиндр (такую же, как и для эталонов) и разбавляют водой до 300 *см*³.

Испытуемую пробу сравнивают с эталонами при рассеянном свете на белом экране. Если окраска испытуемого раствора совпала, предположим, с эталоном, содержащим 0,005 *г* меди, навеска же *A* *г*, то процентное содержание меди в образце будет:

$$\frac{0{,}005 \cdot 100}{A}\ \%$$

Пример. Первоначальная навеска 5 *г*, взято для сравнивания из мерной колбы на 500 *см*³ 100 *см*³ раствора, следовательно навеска испытуемого раствора 1 *г*. Окраска совпала с эталоном, содержащим 0,003 *г* меди, содержание меди в пробе будет:

$$\frac{0{,}003 \cdot 1}{1}\ 100 = 0{,}3\%$$

Понятно, что нет необходимости приготовлять много эталонных образцов, а только те из них, которые наиболее близко подходят по содержанию меди к пробе. Если окраска пробы не подходит ни к одному из эталонов, то можно приготовить любые промежуточные эталоны.

Методы определения Ni

Весовой метод определения Ni посредством осаждения диметилглиоксимом по Чугаеву и Брунку

Принцип. Спиртовой раствор диметилглиоксима в нейтральном растворе солей никеля образует красный осадок диметилглиоксима никеля по реакции:

$$NiCl_2 + 2(CH_3)_2C_2(NOH)_2 = (CH_3)_2C_2(NO)_2Ni(CH_3)_2(NOH)_2 + 2HCl$$

Образующаяся при реакции соляная кислота растворяет осадок, а потому осаждение никеля из нейтральных растворов его солей не может быть полным. Для полноты осаждения минеральную кислоту нейтрализуют аммиаком или же к раствору прибавляют ацетат натрия. В последнем случае образуется уксусная кислота, в которой осадок нерастворим. Аммиака следует прибавлять небольшой избыток, так как последний несколько растворяет диметилглиоксим никеля. При нейтрализации раствора аммиаком железо, алюминий и хром выпадают в осадок в виде гидратов, что мешает осаждению никеля. В присутствии же винной кислоты эти элементы удерживаются в растворе в виде комплексных солей винной кислоты. Винная же кислота осаждению никеля не мешает. В присутствии солей цинка, марганца, магния вводят избыток хлористого аммония для того, чтобы удержать в растворе названные элементы при нейтрализации аммиаком. Медь осаждению никеля не препятствует, но при большом содержании ее (свыше 60%) осадок диметилглиоксима никеля загрязняется медно-аммиачным комплексом, вследствие чего результаты определения бывают повышенные. В таком случае следует растворить полученный осадок диметилглиоксима никеля и вторично переосадить. Навеску сплава или металла берут с таким расчетом, чтобы содержание в ней никеля не превышало 0,1 *г*, так как большой объемистый осадок диметилглиоксима никеля усложняет анализ.

Производство определения. Навеску сплава или металла 1 *г* растворяют в стакане емкостью 100—150 *см*^{3} в 10 *см*^{3} HNO_3 (уд. вес 1,2), по растворении кипятят раствор до удаления окислов азота, отфильтровывают осадок, если таковой образуется, переводят в мерную колбу на 500 *см*^{3} и доливают водой до метки. Хорошо перемешав раствор, отбирают в стакан пипеткой раствор, отвечающий 0.1 *г* никеля, прибавляют 2—3 *г* винной кислоты и в присутствии цинка, марганца, магния, 10 *см*^{3} 10% раствора хлористого аммония, нейтрализуют аммиаком большую часть кислоты, оставляя раствор слабокислым. Раствор нагревают до кипения, приливают при постоянном помешивании небольшими порциями 50 *см*^{3} 1% спиртового раствора диметилглиоксима, затем прибавляют аммиака до слабощелочной реакции. Образовавшемуся осадку дают отстояться 40—60 мин., после чего фильтруют через тигель Шотта или через тигель Гуча, декантируют два-три раза горячей водой, содержащей несколько капель аммиака, и окончательно отмывают горячей водой. Фильтр с осадком сушат при 110—120° до постоянного веса и взвешивают. Вес осадка, умноженный на 20.31 и разделенный на навеску, дает процентное содержание никеля в пробе.

Можно также определить никель в виде NiO. Для этого осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячей водой, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно сжигают. Затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Вес осадка умножают на 78,58 и делят на навеску — получают процентное содержание никеля в анализируемом веществе.

Электролитическое определение Ni

Принцип. Из кислого раствора никель выделить электролизом не удается, так как благодаря легкому разряжению водорода к концу выделяется только водород, никель же совсем не выделяется. В аммиачном растворе легко удается провести количественное осаждение никеля ввиду более трудного выделения водородных ионов. Для этого чрезвычайно точного осаждения необходимо соблюдать следующие условия: 1) никель должен присутствовать в виде сернокислой или хлористой солей, но не азотнокислых; 2) необходим достаточный избыток аммиака; в противном случае на аноде образуется черный налет окиси никеля; 3) электролиз никеля в аммиачном растворе не рекомендуется вести слишком долго, так как катод после осаждения никеля увеличивается в весе; вследствие растворения анода часть растворенной платины выделяется на катоде. Никель выделяется на взвешенном платиновом катоде. Разница в весе катода до и после электролиза дает количество никеля.

Производство определения. Навеску сплава или металла растворяют в стакане, прикрытом часовым стеклом, на 100 $см^3$ в 10 $см^3$ HNO_3 (уд. вес 1,2). По растворении раствор кипятят для удаления окислов азота, а затем осторожно прибавляют 10 $см^3$ разбавленной серной кислоты (1 : 1) и упаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты. По охлаждении прибавляют 100 $см^3$ воды, снова кипятят, пока все соли не растворятся, нейтрализуют раствор аммиаком, прибавляют 3 $г$ сернокислого аммония, 50 $см^3$ аммиака, разбавляют водой до 250 $см^3$ и подвергают электролизу. Электролиз ведут на холоду при силе тока 3—5 А и напряжении 3—4 V. Электролиз продолжается 1½—2 час. Чтобы убедиться в полноте осаждения никеля, берут несколько капель электролита и прибавляют спиртовой раствор диметилглиоксима. Отсутствие красного осадка показывает на полноту осаждения никеля. По окончании электролиза электроды промывают водой, спиртом, сушат и по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Методы определения Zn

Определение Zn фосфатным методом

Принцип. Из слабокислого раствора фосфорнокислый аммоний осаждает цинк в виде хлопьевидного осадка фосфорнокислого цинка по реакции:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_3PO_4 = NH_4ZnPO_4 + 2NH_4Cl$$

Фосфорноаммониевоцинковая соль NH_4ZnPO_4 по своим свойствам похожа на соответствующую соль магния NH_4MgPO_4, но растворяется

в избытке аммиака, поэтому осаждение необходимо вести в очень слабокислой среде, лучше в уксуснокислой. Этим способом пользуются тогда, когда отделены все остальные металлы и в растворе остался один только цинк.

Производство определения. После предварительного отделения меди, свинца, железа, никеля, если таковые имеются в сплаве, раствор, содержащий цинк, нейтрализуют аммиаком, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, разбавляют водой до 150 $см^3$ и слабо нагревают. К теплому раствору прибавляют фосфорноаммониевую соль в количестве, превышающем в 10 раз количество имеющегося цинка, и нагревают до кипения. Затем прибавляют аммиака, пока выпавший осадок снова весь не растворится, и дальше приливают уксусной кислоты по каплям до кислой реакции. Выделяющийся цинкаммонийфосфат, сначала аморфный, при дальнейшем нагревании переходит в кристаллический. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр Шотта, промывают 1% раствором фосфорноаммониевой соли, затем столько же раз чистой горячей водой и сушат при 100—150° до постоянного веса. Вес осадка NH_4ZnPO_4 умножают на 36,64 и делят на навеску — получают процентное содержание цинка в анализируемом веществе.

Отфильтровывать осадок фосфорнокислого цинка можно также через плотный беззольный фильтр. Промытый горячей водой осадок высушивают в фарфоровом тигле, сжигают отдельно от фильтра, присоединяют главную массу осадка и прокаливают до постоянного веса. Прокаливание осадка сопровождается превращением цинкаммонийфосфат в пирофосфорноцинковую соль по реакции:

$$2NH_4ZnPO_4 = Zn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Вес полученного осадка, умноженный на 42,10 и разделенный на навеску, дает процентное содержание цинка в сплаве.

Весовое определение Zn в виде ZnO

Принцип. В сернокислом растворе цинк осаждается сероводородом в виде сернистого цинка:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

Сернистый цинк прокаливанием переводится в окись цинка, в виде которой он взвешивается.

Сернистый цинк может также осаждаться в аммиачном, уксуснокислом, муравьинокислом, лимоннокислом или роданистокислом растворах.

Производство определения. После предварительного отделения сурьмы, олова, меди, свинца и железа к раствору прибавляют разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) до кислой реакции в присутствии метилоранжа, а затем нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции. Прибавляют по 3,5 $см^3$ $N/2$ серной кислоты на каждые 100 $см^3$ раствора и пропускают сероводород. Сернистый осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой с прибавлением сернокислого аммония. Осадок прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле. При прокаливании сернистый цинк переходит в окись цинка.

Вес ZnO, умноженный на 80,34 и разделенный на навеску, дает процентное содержание цинка в анализируемом веществе.

Для испытания на чистоту взвешенный осадок ZnO переводят в колбу Эрленмейера на 100 *см*³, прибавляют 10 *см*³ разбавленной HNO_3 (1 : 1), нагревают, разбавляют водой до 20 *см*³ и нагревают до кипения. Затем прибавляют аммиака до щелочной реакции и кипятят в течение нескольких минут. Осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей аммиак, сушат, прокаливают и вес осадка вычитают из общего веса загрязненной ZnO.

Объемное определение Zn по способу Галетти.

Принцип. Из солянокислого раствора определяют цинк титрованием раствором железистосинеродистого калия. Вначале образуется железистосинеродистый цинк, который с избытком $K_4Fe(CN)_6$ дает осадок железистосинеродистого цинк-калия $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, не растворимого в воде и минеральных кислотах. Реакции, протекающие при этом, следующие:

$$6ZnCl_2 + 3K_4Fe(CN)_6 = 3Zn_2Fe(CN)_6 + 12KCl$$
$$3Zn_2Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 = 2K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

Конец реакции определяют капельной пробой с раствором молибденокислого аммония, который дает коричневое окрашивание с железистосинеродистым калием. В качестве индикатора берут раствор уксуснокислого или азотнокислого урана.

Необходимым условием определения цинка этим методом является отделение его от тяжелых металлов, так как последние вступают в реакцию с $K_4Fe(CN)_6$, вследствие чего результаты определения бывают повышенными.

Производство определения. Навеску сплава или металла 0,5—1 *г* в зависимости от содержания цинка растворяют в смеси соляной и азотной кислоты (2 части соляной и 1 часть азотной). По растворении приливают 20 *см*³ серной кислоты (1 : 3), выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты, разбавляют водой, кипятят и пропускают сероводород. Осадок сернистых металлов отфильтровывают, в фильтрате удаляют сероводород кипячением, а затем прибавляют при перемешивании раствора небольшими порциями бром, пока жидкость не примет оранжевую окраску.

В качестве окислителя можно пользоваться персульфатом аммония или же 3% перекисью водорода.

Раствор кипятят до удаления избытка брома, а затем прибавляют 5 *г* хлористого аммония и осаждают железо и алюминий аммиаком. Последний прибавляют небольшими порциями при частом помешивании до появления неисчезающего осадка гидроокиси железа, прибавляют небольшой избыток 10—15 *см*³ аммиака для того, чтобы удержать цинк в растворе. В избытке аммиака гидроокись цинка растворяется с образованием аммиачноцинкового комплексного катиона. Раствор с осадком гидроокиси кипятят, дают отстояться, а затем фильтруют. Осадок промывают несколько раз горячей водой, содержащей аммиак. Часть цинка адсорбируется осадком гидратов. Ввиду того

что адсорбированный цинк не может быть отдален от отсорбента никаким промыванием, для полного выделения цинка необходимо произвести переосаждение гидратов. С этой целью осадок растворяют в горячей соляной кислоте и вновь переосаждают аммиаком. Осадок вторично отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей аммиак, а фильтрат присоединяют к первому. Раствор, содержащий весь цинк, нейтрализуют соляной кислотой и прибавляют избыток соляной кислоты (уд. вес 1.19) в количестве 8 $см^3$.

Перелив жидкость в мерную колбу на 300 $см^3$, берут половину всего количества, переносят в коническую колбу на 500 $см^3$, нагревают до 60—65° и титруют железистосинеродистым калием. Индикатором служит 3% раствор молибденовокислого аммония или 2% раствор уксуснокислого или азотнокислого урана. Индикатор наносится в виде ряда капель (см. определение свинца по методу Александера) стеклянной палочкой на фарфоровую пластинку. Ввиду того что реакция между цинком и железистосинеродистым калием происходит медленно и образующийся при этом комплекс $Zn_2Fe(CN)_6$ должен успеть прореагировать с избытком $K_4Fe(CN)_6$, чтобы образовать комплекс $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, необходимо титрование производить медленно. Когда полагают, что конец реакции достигнут, отмечают показания бюретки и прибавляют 2—3 капли раствора железистосинеродистого калия, хорошо взбалтывают и еще раз пробуют реакцию индикатором. Если окраска индикатора становится более интенсивной, чем в предыдущей пробе, титрование можно считать законченным. Зная титр $K_4Fe(CN)_6$ по цинку, умножают количество куб. сантиметров $K_4Fe(CN)_6$, израсходованных на титрование, и делят на навеску; получают содержание цинка в анализируемом веществе.

При титровании надо обратить внимание на то, чтобы не получились голубые осадки, которые свидетельствуют о разложении комплексов. Происходит это явление или благодаря слишком высокой температуре раствора или благодаря высокой кислотности. Раствор во время титрования должен иметь все время температуру не ниже 60—65°, так как при более низкой температуре образование $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ замедляется и в осадке возможно наличие $Zn_2Fe(CN)_6$, не прореагировавшего с железистым синеродистым калием, вследствие чего результаты получаются пониженные.

Приготовление раствора $K_4Fe(CN)_6$ и установка его титра

Растворяют 21,6 *г* кристаллической химически чистой желтой кровяной соли в 40 $см^3$ воды и доводят раствор до 1 *л*. 1 $см^3$ этого раствора соответствует примерно 0,005 *г* желтой кровяной соли.

Титр раствора железистосинеродистого калия устанавливают по химически чистому металлическому цинку. Навеску цинка 0,2 *г* растворяют в 10 $см^3$ HCl (1 : 1) и по растворении приливают 10 $см^3$ H_2SO_4 (1 : 2). Выпаривают раствор до появления белых паров серной кислоты, разбавляют водой, прибавляют 5 *г* NH_4Cl, нейтрализуют аммиаком и дают избыток HCl (уд. вес 1,19) 8 $см^3$. Раствор нагревают до 60—65° и титруют железистосинеродистым калием. Так как приблизительный расход желтой кровяной соли известен, то за 1—2 $см^3$ до предполагаемого конечного количества берут капельные пробы.

Индикатором служит молибденовокислый аммоний или уксуснокислый или азотнокислый уран. Титр железистосинеродистого калия вычисляют следующим образом. Положим, что взята навеска цинка A *г* куб. сантиметров $K_4Fe(CN)_6$, израсходованных на титрование B, следовательно титр железистосинеродистого калия по цинку будет равен $\frac{A}{B}$.

Определение Zn по способу Шаффнера

Принцип. Из аммиачного раствора определяют цинк титрованием раствором сернистого натрия. При этом происходит следующая реакция:

$$[Zn(NH_3)_6]Cl_2 + NaS + 6H_2O = ZnS + 2NaCl + 6NH_4(OH)$$

Индикатором служит блестящая свинцовая бумажка. Если в растворе есть избыток Na_2S, то капля титруемого раствора, нанесенная на свинцовую бумажку, дает темное пятно PbS. Тяжелые металлы при титровании вступают в реакцию с сернистым натрием, а потому их необходимо отделить от цинка.

Раствор приготовляют таким же образом, как и при объемном методе Галетти, с той разницей, что после удаления сероводорода кипячением раствор окисляют вместо брома азотной кислотой. Способ Шаффнера не совсем удобен в том отношении, что титр раствора Na_2S сильно меняется, а потому необходимо перед каждым титрованием устанавливать титр.

Производство определения. Навеску сплава растворяют в смеси HNO_3 и HCl (1 : 2). По растворении прибавляют 20 *см*^{3} H_2S_4O (1 : 3). Раствор выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты, разбавляют водой и пропускают H_2S. Осадку сернистых металлов дают отстояться в теплом месте, а затем его отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Фильтрат кипятят, удаляя сероводород, а затем приливают 3—5 *см*^{3} HNO_3 (уд. вес 1,4) и снова кипятят, при этом железо переходит из закисного двухвалентного в окисное трехвалентное. Раствор охлаждают и приливают аммиака, кипятят в течение 10—15 мин. и отфильтровывают гидроокиси. Осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте и снова переосаждают аммиаком. Фильтраты от первого и второго осаждений собирают в литровый стакан, разбавляют водой до 500 *см*^{3}, оставляют на 12 час. и после этого титруют раствором Na_2S.

Раствор испытуемого вещества и раствор для определения титра титруют одновременно из двух проверенных бюреток. В качестве индикатора применяют блестящую свинцовую бумажку, причем капельная проба производится на одной и той же полоске. В течение 10—15 сек. капли воздействуют на свинцовую бумажку, после чего их смывают. Если в растворе имеются хотя бы следы свободного сернистого натрия, то на бумажке на месте пробной капли остается слабобурое пятно. Продолжают титровать до тех пор, пока пятна от раствора для определения титра и испытуемого будут одинаковы. Для контроля к одному раствору прибавляют 0,2 *см*^{3} раствора NaS, отчего этот раствор должен стать явноперетитрованным.

Количество куб. сантиметров сернистого натрия, израсходованных на титрование, умножают на титр сернистого натрия по цинку, делят на навеску и получают содержание цинка в анализируемом веществе.

Приготовление раствора Na_2S

Раствор сернистого натрия приготовляют, растворяя 40 *г* кристаллического Na_2S в 300 *см*³ воды, а затем доливают водой до 1 *л*. Чтобы ослабить гидролитическое разложение сернистого натрия, к раствору прибавляют 1 *г* $NaHCO_3$. Так как раствор очень неустойчив, быстро разлагается, то он должен храниться в плотнозакупоренной бутыли с пропарафиненной корковой пробкой.

Титр устанавливается по химически чистому металлическому цинку. Навеску берут 0,2 *г* и производят определение в одинаковых условиях с анализируемым веществом. 1 *см*³ такого раствора примерно открывает 10 *мг* Zn.

Электролитический метод определения Zn

Принцип. Существует несколько способов определения цинка электролизом, но из всех способов наилучшим считается способ определения цинка из раствора цинката щелочных металлов. Этот метод вытеснил метод с цианистым калием, в котором тоже применяется щелочной электролит, но он всегда связан с потерей платины. Цинк должен присутствовать в виде сернокислой соли. В присутствии аммиака цинк выделить не удается. Аммонийные соли должны быть разрушены кипячением с едким натром до тех пор, пока не будет вытеснен весь аммиак. Присутствующие нитраты разрушают путем выпаривания с серной кислотой до появления густых белых паров SO_3. Для сохранения применяемых платиновых электродов надо избегать непосредственного осаждения цинка на платину, так как цинк образует с платиной сплав. При осаждении электрод покрывают предохранительным слоем, каковым является медь или серебро. Выделившийся этим способом цинк плотно пристает к катоду и имеет сине-серый цвет. Для осаждения цинка часто применяют вместо платинового серебряный сетчатый электрод.

Производство определения. Сернокислый раствор, содержащий цинк, нейтрализуют едким натром в присутствии фенолфталеина до остающейся красной окраски, затем приливают 20—25 *см*³ 4*N* раствора NaOH. В присутствии небольшого количества едкого натра получается губчатый осадок цинка, поэтому необходимо придерживаться вышеуказанной концентрации едкого натра. Разбавляют электролит водой до 150—200 *см*³ и подвергают электролизу, при силе тока 0,5 А с постепенным увеличением его до 3—5 А и напряжения 4 V. По прошествии 40—45 мин. отбирают небольшую часть электролита и проверяют полноту осаждения реакцией с сернистым натром. Если осадок сернистого цинка не образуется, следует считать, что цинк высадился полностью, в противном случае продолжают электролиз еще некоторое время. По окончании электролиза, не прекращая тока, опускают электроды в стакан с дистиллированной водой. Прервав теперь ток, катод промывают спиртом, сушат при темпера-

туре 80—100°, но не выше, так как цинк чрезвычайно легко окисляется. По охлаждении в эксикаторе катод взвешивают; разность в весе катода до и после электролиза и дает содержание цинка в анализируемом веществе. Электроды очищают кипячением соляной кислотой (1 : 1), затем их промывают дестиллированной водой и прокаливают.

Методы определения Bi

Колориметрическое определение Bi

Принцип. Соли висмута дают с иодистым калием черный осадок иодистого висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KJ = BiT_3 + 3KNO_3$$

Иодистый висмут растворяется в избытке иодистого калия с образованием комплексного висмутойодистого калия по уравнению:

$$BiJ_3 + KJ = KBiJ_4$$

окрашенного в интенсивный оранжево-желтый цвет. Необходимо прибавлять достаточное количество иодистого калия, так как в противном случае при разбавлении водой комплексная соль $KBiJ_4$ разлагается на иодистый калий и иодистый висмут, который гидролизуется на иодоокись висмута и иодоводород по реакции:

$$BiJ_3 + H_2O = BiOJ + 2HJ$$

Колориметрическое определение основано на сравнении окраски испытуемого раствора с окраской раствора стандартного. Колориметрическое определение висмута часто производится в красной меди, где висмут является вредной примесью. При содержании 0,05% Bi медь становится непригодной для механической обработки.

Производство определения. Навеску металла 10—20 *г* растворяют в 80—120 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2). Раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют водой до 300 *см*³ и нейтрализуют избыток кислоты 10% раствором Na_2CO_3, прибавляя последнюю до неисчезающего при взбалтывании осадка (мути). После этого прибавляют несколько капель 10% раствора $FeCl_3$, а затем несколько капель 10% раствора Na_2CO_3 до неисчезающего при перемешивании заметного помутнения раствора. Раствор кипятят, дают осадку осесть в течение часа на водяной бане, затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре теплой разбавленной соляной кислотой, собирая раствор в стакан. В раствор прибавляют 5 *см*³ 50% винной или лимонной кислоты, затем жидкость нейтрализуют едким натром до сильно щелочной реакции и прибавляют 1 *см*³ свежеприготовленного 5% раствора KCN. В щелочной раствор пропускают сероводород, который образует с едким натром сернистый натрий, осаждающий висмут и свинец в виде сернистых металлов. Выделившемуся осадку дают отстояться на водяной бане, отфильтровывают, промывают водой и растворяют в горячей азотной кислоте (уд. вес 1,2). Для осаждения свинца прибавляют 2 *см*³ серной кислоты и выпаривают до появления белых паров SO_3. По охлаждении

разбавляют 20—30 *см*³ воды, отфильтровывают осадок сернокислого свинца, если таковой окажется, и промывают 2% раствором H_2SO_4.

Прозрачный раствор переводят в несслеровский или обыкновенный цилиндр на 100 *см*³, прибавляют 2 *г* KJ. 0.05 *г* $NaHSO_3$, взбалтывают и сравнивают со стандартным раствором. В другой цилиндр прибавляют такое же количество иодистого калия и кислой сернистонатриевой соли и 50 *см*³ 4% раствора H_2SO_4, приливают из бюретки стандартный раствор, содержащий в 1 *см*³ 0.1 *мг* Bi, до получения одинаковой окраски в обоих цилиндрах.

Стандартный раствор приготовляют следующим образом. Прокаливают химически чистую основную азотновисмутовую соль и получают окись висмута. 0.111 *г* окиси висмута растворяют в 10 *см*₃ HCl (уд. вес 1.19) и разбавляют до 1 *л* 5% раствором H_2SO_4. Для приготовления стандартного раствора пользуются также металлическим висмутом. 0.1 *г* металлического висмута растворяют в 5 *см*³ HNO_3, прибавляют 15 *см*³ концентрированной H_2SO_4, выпаривают до появления паров SO_3 и по охлаждении разбавляют водой до 1 *л*; 1 *см*³ этого раствора содержит 0.0001 *г* Bi.

Методы определения As

Определение AS методом перегонки

Принцип. Мышьяк, находящийся в сплавах и металлах, азотной кислотой переводится в мышьяковую кислоту, последняя восстанавливается до мышьяковистой. В качестве восстановителя может служить сернокислое железо. Оно восстанавливает мышьяковую кислоту, а само переходит в окисное по реакции:

$$2FeSO_4 + H_3AsO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_3AsO_3 + H_2O$$

В присутствии HCl мышьяковистая кислота переходит в треххлористый мышьяк:

$$2H_3AsO_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 6H_2O$$

который при нагревании вместе с парами соляной кислоты перегоняется в аппарате Ледебура и собирается в приемнике. Полученный $AsCl_3$ окисляется бромноватокислым калием до пятивалентного по уравнению:

$$KBrO_3 + 3AsCl_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$

Этот метод применяется для определения мышьяка при значительном его содержании. Он совершенно непригоден для определения небольших количеств мышьяка, порядка сотых или тысячных долей процента. В последнем случае употребляется изложенный ниже метод выделения мышьяка гипофосфитом натрия.

Производство определения. Навеску сплава 10—20 *г* растворяют в стакане на 500 *см*³ в 150 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2). По растворении стружки раствор кипятят до удаления окислов азота и разбавляют водой до 500 *см*³, а затем нейтрализуют 30% раствором NaOH и в дальнейшем ведут нейтрализацию 10% раствором соды, прибавляя его до появления неисчезающего при перемешивании

осадка, растворяющегося от прибавления 1—2 капель разбавленной HNO_3. После этого прибавляют 1 *см*³ 10% раствора $FeCl_3$, а затем от 0,5—2,5 *см*³ 10% раствора Na_2CO_3. Как хлорное железо, так и соду прибавляют по каплям при постоянном помешивании жидкости, затем несколько минут кипятят, дают осадку осесть в течение часа на водяной бане, фильтруют и промывают горячей водой. Осадок, приставший к стенкам стакана, растворяют в HCl (уд. вес 1,12), разбавляют горячей водой и этой жидкостью растворяют осадок на фильтре, собирая раствор прямо в колбу перегонного аппарата Ледебура, куда положено 3 *г* сернокислого гидрозина и 1 *г* бромистого калия или 25 *г* железного купороса. Добавив воды до 150 *см*³, колбу соединяют с холодильником, приливают через делительную воронку 50 *см*³ HCl (уд. вес 1,19) и начинают перегонку. Чтобы поддерживать спокойное и равномерное кипение, в колбу опускают несколько кусочков пемзы или битого стекла. Приемником служит эрленмейеровская колбочка на 500 *см*³, в которую налита холодная вода. После того как в колбе останется $^1/_3$ первоначального объема жидкости, приливают еще 30—50 *см*³ HCl (уд. вес 1,19) и повторяют перегонку.

По окончании отгонки определяют мышьяк посредством титрования 0,02 *N*-раствором $KBrO_3$. Раствор титруют при 60° с индикатором метилоранжем до обесцвечивания. 1 *см*³ 0,02 *N*-раствора бромноватокислого калия соответствует 0,75 *мг* As.

Для проверки чистоты реактивов ставят слепой опыт с таким же количеством соляной кислоты и сернокислого железа, какие были взяты при определении мышьяка.

Приготовление титрованного раствора

Для приготовления 0,02 *N*-раствора бромноватокислого калия отвешивают 0,5567 *г* чистой перекристаллизованной и высушенной при 105—110° соли, растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 *л*.

Определение малых количеств As гипофосфатом натрия

Принцип. В солянокислом растворе (1 ч. HCl уд. вес 1,19 и 1 ч. воды) мышьяк, восстанавливаясь до металла, выпадает в виде темно-коричневых хлопьев. При незначительном количестве мышьяка раствор только темнеет. Выделяющийся мышьяк растворяется в избытке титрованного раствора иода по реакции:

$$As_2 + 5J_2 + 5H_2O = As_2O_5 + 10HJ$$

Избыток последнего оттитровывается *N*/100-раствором мышьяковистой кислоты:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HJ$$

Производство определения. Навеску сплава или металла 3—5 *г* растворяют в 10 *см*³ HNO_3, по растворении прибавляют 20 *см*³ H_2SO_4 (1 : 1). Раствор выпаривают до появления белых паров SO_3; по охлаждении приливают 75 *см*³ воды, кипятят, отфильтровывают свинец, если таковой имеется, приливают 75 *см*³ HCl (уд. вес

1,19) и затем прибавляют 2—3 *г* гипофосфита натрия [$NaH_2PO_2H_2O$] и нагревают до 50—60°. Когда жидкость становится бесцветной, прибавляют еще 5 *г* гипофосфита натрия, соединяют колбу с обратным холодильником и кипятят раствор в течение 30—40 мин.; при этом осадок мышьяка коагулирует. После этого раствор охлаждают и фильтруют через фильтровальную массу.

Фильтровальную бумажную массу получают при взбалтывании в закрытой колбе беззольного фильтра с водой.

Осадок промывают в начале разбавленной HCl (1 : 3), к которой прибавлены 2—3 *г* гипофосфита натрия, а затем 5% раствор NH_4Cl. Отфильтрованный осадок мышьяка вместе с фильтробумажной массой переносят в колбу Эрленмейера на 500 *см*³.

Приготовляют воду, заранее оттитрованную иодом и приготовленную следующим образом: к 300 *см*³ воды прибавляют 2—3 *г* $NaHCO_3$, 5 *см*³ 0,5% раствора крахмала и прибавляют иод из бюретки по каплям. Оттитрованную воду вливают в раствор мышьяка, а избыток иода титруют $N/100$ раствором мышьяковистой кислоты до обесцвечивания.

Положим, для растворения мышьяка потребовалось A *см*³ иода, на обратное титрование иода израсходовано B *см*³ мышьяковистой кислоты, титр иода по мышьяку C, тогда процентное содержание мышьяка будет:

$$As = \frac{(A - B)\,C}{D}\,100\ \%$$

где D — навеска анализируемого вещества.

Приготовление $N/100$-раствора мышьяковистой кислоты

Раствор $N/100$ мышьяковистой кислоты приготовляют следующим образом: 0,495 *г* химически чистой As_2O_3 растворяют в 15—20 *см*³ 20% раствора едкой щелочи. Раствор переливают в мерную литровую колбу, прибавляют 200—300 *см*³ воды и 2—3 *см*³ фенолфталеина, а затем нейтрализуют разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) до слабокислой реакции, после чего прибавляют 5 *г* $NaHCO_3$, растворяют его и доливают водой до 1 *л*.

Приготовление иодного раствора

1,27 *г* кристаллического иода растворяют в концентрированном растворе KJ (3 *г* KJ и 15 *см*³ воды); по растворении доливают водой до 1 *л*.

Методы определения Cd

Весовой метод определения Cd в виде сернокислой соли

Принцип. Необходимым условием определения Cd этим способом является отделение его от всех сопутствующих металлов. В начале кадмий выделяется в виде сернистого кадмия. Последний рас-

творяют соляной кислотой и переводят в хлористый кадмий по уравнению:

$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S$$

Хлористый кадмий, обрабатывая серной кислотой, переводят в сернокислую соль и взвешивают:

$$CdCl_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2HCl$$

Производство определения. Навеску сплава или металла 0,5—10 *г*, в зависимости от содержания кадмия, растворяют в 10 *см*³ HCl (уд. вес 1,19) и 10 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,4). По растворении приливают H_2SO_4 и выпаривают до появления белых паров SO_3. По охлаждении раствор разбавляют водой, кипятят и отфильтровывают свинец, если таковой имеется. Фильтрат разбавляют до 150 *см*³ водой, прибавляют 10 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и пропускают H_2S. Сернистый осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, а затем смывают его с фильтра обратно в стакан, приливают небольшое количество концентрированного раствора цианистого калия и взбалтывают. Кадмий остается в осадке желтого или оранжевого цвета. Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в небольшом количестве HCl (1 : 1). Фильтрат выпаривают в предварительно взвешенном фарфоровом тигле до полного высушивания хлористого кадмия, затем приливают в тигель небольшой избыток H_2SO_4 (1 : 1) и осторожно выпаривают до полного удаления паров SO_3. Полученный сернокислый кадмий охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Сернокислый кадмий — белого цвета и хорошо растворим в воде. Вес осадка умножают на 53,92, делят на навеску и получают процентное содержание кадмия в анализируемом веществе.

Электролитический способ определения Cd

Принцип. Кадмий в ряду напряжений является менее благородным, чем водород, но, несмотря, на это, он все же может быть выделен из кислого раствора благодаря значительному перенапряжению выделения водорода.

Для электролитического определения применяют сернокислый, солянокислый и уксуснокислый растворы. Из щелочных электролитов рекомендуется цианистокалиевый способ, последний чаще всего и применяется.

Производство определения. Выделенный из раствора кадмий в виде CdS (см. выше весовой способ определения кадмия) растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 4), прибавляют к раствору 10 *см*³ H_2SO_4 и выпаривают до выделения паров SO_3. По охлаждении приливают воды, кипятят раствор, а затем прибавляют NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, после чего прибавляют две капли насыщенного раствора KCN, разбавляют водой до 150—200 *см*³, нагревают раствор до 40° и подвергают электролизу при силе тока 0,5—1 А и напряжении 4 V. При этом кадмий осаждается на катоде в виде осадка серебряно-белого цвета. Полноту осаждения определяют, приливая к электролиту 10—15 *см*³ воды.

Если на свежепогруженной части катода не появится осадок, электролиз можно считать законченным. Не прерывая тока, электроды промывают водой, а затем, выключив ток, катод промывают спиртом, сушат при 100° и взвешивают.

Методы определения Al

Определение Al в виде Al_2O_3

Принцип. Из кислого раствора алюминий осаждают аммиаком в виде гидрата окиси алюминия по уравнению:

$$AlCl_3 + 3NH_4(OH) = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

которую прокаливанием переводят в окись:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Обыкновенно вместе с алюминием выпадает и гидрат окиси железа, тогда железо определяют из отдельной навески объемным путем по методу Рейнгарда. Из полученного веса вычитают вес Fe_2O_3 и получают вес Al_2O_3.

Кроме окиси алюминия и железа могут быть в осадке также окись фосфора, хрома, титана и марганца, в таком случае их приходится отделять. Обычно эти элементы редко встречаются в цветных металлах.

Производство определения. Навеску сплава или металла растворяют в стакане емкостью на 300 *см*³ в 10 *см*³ HCl (1 : 1). По растворении окисляют 5 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,4), разбавляют водой до 100 *см*³, прибавляют 3—4 *г* хлористого аммония и осторожно приливают аммиака до слабощелочной реакции, кипятят 2—3 мин. (никоим образом не следует долго кипятить раствор, содержащий аммонийные соли, так как вследствие разложения последних жидкость будет иметь кислую реакцию и поэтому может перейти в раствор гидрат окиси алюминия) и дают отстояться в теплом месте, после чего фильтруют, промывают горячей водой, содержащей несколько капель аммиака, до тех пор пока не будут отмыты ионы хлора. Осадок растворяют в соляной кислоте в стакане, где производилось осаждение, и снова осаждают аммиаком. Промытый осадок с фильтром помещают во взвешенный форфоровый тигель, высушивают, прокаливают и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Определив содержание железа из отдельной навески по методу Рейнгарда, вычитают из полученного осадка вес Fe_2O_3 и получают вес Al_2O_3.

Вес Al_2O_3, умноженный на 52,91 и деленный на навеску, дает процентное содержание алюминия в анализируемом веществе.

Определение Al фосфатным способом

Принцип. Из раствора, содержащего небольшой избыток уксусной кислоты, фосфорнокислым натрием или аммонием осаждают фосфорнокислый алюминий по реакции:

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

При этом закисное железо, восстановленное гипосульфитом, остается в растворе:

$$2FeCl_3 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaCl + 2FeCl_2 + Na_2S_4O_6$$

Вследствие разрушения гипосульфита соляной кислотой выпадает сера:

$$6HCl + 3Na_2S_2O_3 = 6NaCl + 3H_2O + 3SO_2 + 3S$$

которая способствует более полному осаждению и более легкому промыванию осадка алюминия.

Производство определения. Навеску сплава или металла растворяют в 10 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2), по растворении прибавляют 10 *см*³ H_2SO_4 (1 : 4) и упаривают до появления белых паров SO_3. Раствор разбавляют водой до 100 *см*³, нагревают до 50—60° и пропускают H_2S. Осадок сернистых металлов отфильтровывают. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода, а затем нейтрализуют до слабой щелочной реакции аммиаком, прибавляют 5 *см*³ HCl (1 : 2) и 10 *см*³ 10% раствора фосфорнокислого натрия или аммония. Если появляется муть, то прибавляют несколько капель соляной кислоты, жидкость при этом должна быть совершенно прозрачной. Затем приливают горячей воды до 300 *см*³ и 25 *см*³ 20% раствора гипосульфита, все хорошо перемешивают и прибавляют 7 *см*³ уксусной кислоты (1 ч. ледяной кислоты на 2 ч. воды). Раствор кипятят 20—30 мин. и осадку дают отстояться. Прозрачный раствор декантируют, фильтруют, осадок переносят на фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный форфоровый тигель, сушат, сжигают и прокаливают. По охлаждении в эксикаторе — взвешивают. Вес осадка $AlPO_4$ умножают на 22,2 и делят на навеску: получают процентное содержание Al в пробе.

Методы определения Fe

Колориметрическое определение Fe

Принцип. Роданистый калий с растворами солей окиси железа дает кровянокрасное окрашивание:

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftarrows 3KCl + Fe(CNS)_3.$$

Ввиду того что реакция обратима, в растворе должен быть избыток KCNS, чтобы все железо находилось в растворе в виде роданистого.

Окрашивание не появляется в присутствии азотистой и винной кислот, в присутствии большого количества фосфорной кислоты, а также в присутствии углекислых и некоторых других солей калия и натрия.

Этим методом можно определить железо при содержании его не более 0,10—0,15%, в противном случае получается слишком интенсивное окрашивание, затрудняющее колориметрирование.

Растворы: 1) раствор хлорного железа ($FeCl_3$), содержащего 1 *см*³ 0,005 *г* Fe (содержание железа устанавливается объемным путем) и 2/10% раствор роданистого калия (или аммония).

Производство определения. Гидрат окиси железа, выса-

женный аммиаком, растворяют в 10 *см*³ горячей *N*-соляной кислоты и приступают к колориметрированию. Последнее можно производить или в колориметре Дюбоска или в цилиндрах Несслера (рис. 33; как это описано в колориметрическом определении Cu или же, что наиболее просто, в колориметрах Генера (рис. 34) следующим образом.

Наливают в один цилиндр испытуемый раствор, прибавляют 10 *см*³ 10% раствора роданистого калия, доливают водой до 100 *см*³ и перемешивают, в другой цилиндр наливают 80 *см*³ стандартного раствора $FeCl_3$, 10 *см*³ 10% роданистого калия, доливают *N*-соляной кислотой до 100 *см*³ и перемешивают. Дно цилиндров должно находиться на белом

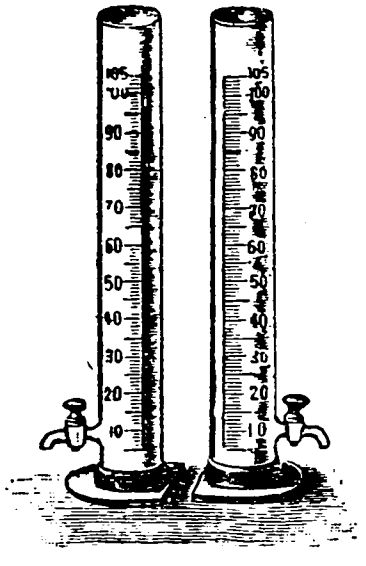

Рис. 33. Цилиндры Несслера.

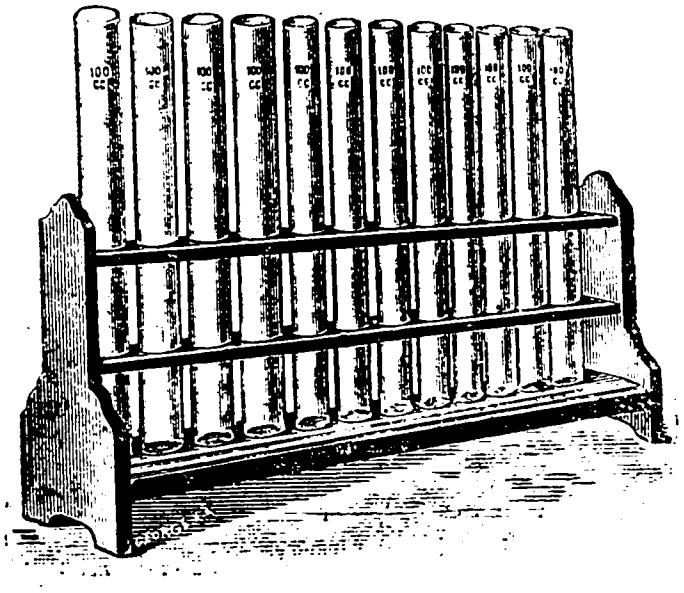

Рис. 34. Колориметр Генера.

фоне. Окраску наблюдают сверху. Если, предположим, стандартный раствор окажется темнее, то выпускают из второго цилиндра раствор через кран, пока окраски не сравняются. Если в 1 *см*³ стандартного раствора содержится *a г*, а *n* — число куб. сантиметров раствора в цилиндре после выпускания раствора, то содержание Fe в испытуемом образце будет:

$$\frac{80an}{100} = \%\,Fe$$

если же испытуемый раствор темнее и окраска его сравнялась при *m* *см*³, то в этом случае:

$$\frac{80a}{m} = \%\,Fe^{1}$$

---

[1] По ОСТ колориметрирование проводят следующим образом: берут три градуированных цилиндра белого стекла на 100 *см*³ одинаковой высоты и диаметра (20—25 *мм*). В один из цилиндров наливают испытуемый раствор, прибавляют 10 *см*³ 10% раствора роданистого аммония и доводят водой до 50 *см*³. В другой цилиндр, прибавив 10 *см*³ *N*-раствора HCl, 10 *см*³ раствора роданистого аммония и, доведя водой до 45 *см*³, приливают при помешивании по каплям из микробюретки раствор хлорного железа до получения окраски, почти одинаковой с окраской испытуемого раствора. После этого добавления воды и раствора хлорного железа получают такую же высоту столба и окраску раствора, как и в первом цилиндре. В третьем цилиндре, при тех же количествах соляной кислоты и роданистого аммония и при том же объеме, получают такой интенсивности окраску, чтобы интенсивность окраски испытуемого раствора была промежуточной между окрасками во втором и третьем цилиндрах. Точность определения 0,01%.

Анализ красной меди

В металлической меди обычно определяют следующие примеси: мышьяк, сурьму и висмут. В некоторых сортах меди помимо указанных примесей определяют еще железо и никель. Наиболее вредными примесями считаются сурьма и висмут. В металлической меди в большинстве случаев определяют примеси, медь же — по разности, но иногда применяется определение меди и непосредственно.

ОСТ 308 устанавливает следующие пять марок красной меди:

Марка	Cu не менее (%)	Всего	Примеси не более (%)	
			в том числе	
			Bi	Sb
M_1	99,9	0,1	следы	следы
M_2	99,8	0,2	»	»
M_3	99,7	0,3	»	»
M_4	99,5	0,5	0,003	0,005
M_5	99,0	1,0	0,005	0,010

Перед анализом стружка должна быть очищена от железа магнитом.

Определение Cu электролизом

Навеску 5 *г* меди растворяют в 40 *см*³ HNO_3 (1 : 4); по растворении прибавляют 9 *см*³ серной кислоты, кипятят раствор до удаления окислов азота, разбавляют водой и определяют медь электролизом (стр. 174).

Определение As и Sb

Навеску в 0,5—50 *г* меди растворяют в 150—300 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2). Растворение ведут сначала на холоду, а под конец — при нагревании. Раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют водой и нейтрализуют кислоту вначале 30% раствором NaOH, а затем 10% раствором Na_2CO_3 до тех пор, пока появится неисчезающий при перемешивании осадок, который растворяется от прибавления 1—2 капель разбавленной азотной кислоты. Затем прибавляют по каплям и при энергичном перемешивании 1—3 *см*³ 10% раствора $FeCl_3$ и 0,5—2,5 *см*³ 10% раствора Na_2CO_3, при этом мышьяк и сурьма вместе с железом выпадают в осадок. Раствор с осадком кипятят, осадку дают отстояться на водяной бане в течение одного часа, а затем его отфильтровывают и промывают горячей водой. Осадок растворяют на фильтре в теплой HCl (1 : 2), собирая фильтрат в колбу прибора Ледебура, и определяют мышьяк методом отгонки (см. 186).

Остаток в колбе после отгонки мышьяка переводят в стакан, разбавляют водой, нагревают до 70° и пропускают сероводород. Осадок сернистых металлов отфильтровывают, промывают сероводородной водой, содержащей серную кислоту, а затем растворяют его в соляной кислоте, прибавляя 0,1 *г* бертолетовой соли, и кипятят до удаления

хлора. Далее приливают воды, прибавляют 5 *см*³ 50% раствора винной кислоты и 30% раствора едкого натра до сильно щелочной реакции. Раствор нагревают до 70°, приливают 5% раствора сернистого натрия, дают осадку отстояться на водяной бане, а затем отфильтровывают его и промывают горячей водой, содержащей сернистый натр. В фильтрате, содержащем сульфосоли сурьмы и олова, осаждают сурьму и олово разбавленной серной кислотой. Пропустив сероводород, осадок сернистой сурьмы и олова отфильтровывают через небольшой слой асбестовой ваты, вставленной в небольшую воронку. Осадок сернистых металлов вместе с асбестом переносят в небольшую коническую колбочку, приливают 10 *см*³ H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и кипятят. Раствор охлаждают приливают 70 *см*³ воды и 7 *см*³ HCl (уд. вес 1,19) и, нагрев его до 70°, титруют раствором бромноватокислого калия с индикатором метилоранжем (см. определение сурьмы, стр. 160).

Колориметрическое определение Bi

Навеску меди в 20 *г* растворяют в 120 *см*³ HNO_3 (уд. вес 1,2) и определяют висмут, как описано на стр. 185.

Определение Fe и Ni

Раствор после выделения меди электролизом выпаривают до появления густых белых паров SO_3, прибавляют горячей воды, кипятят, прибавляют 5 *см*³ HCl (уд. вес 1,12) и осаждают сероводородом все металлы 4 и 5 групп. Осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, фильтрат же, содержащий железо и никель, кипятят до удаления сероводорода, прибавляют бромной воды для окисления железа и удаляют бром кипячением. К раствору прибавляют аммиака, осаждая железо в виде гидрата окиси. Промывают осадок горячей водой, после чего растворяют его в соляной кислоте и определяют железо по методу Рейнгарда. Аммиачный фильтрат по отделении железа нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции и определяют никель весовым методом по способу Чугаева и Брунка (стр. 178).

Анализ металлического олова

Металлическое олово обыкновенно содержит 2—4% примесей, в состав которых входят: медь, железо, сурьма, мышьяк и сера. Лучшие сорта олова, как, например, марки «Banca», содержат 99—98% чистого металла. При анализе металлического олова определяют обыкновенно примеси, а олово — по разности.

Определение Pb

Навеску металлического олова в 10—30 *г* в зависимости от чистоты олова растворяют в царской водке. По растворении стружки прибавляют 40—90 *см*³ 50% раствора винной кислоты. Охладив раствор, прибавляют аммиака до щелочной реакции, после чего приливают при частом перемешивании по каплям 2% раствора сернистого натрия до тех пор, пока не будет больше выделяться осадок. Раствор с осадком

кипятят 10—15 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой.

Осадок сернистого свинца, меди, висмута и железа часто содержит сернистое олово. Чтобы освободиться от последнего, осадок вместе с фильтром растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,12), отфильтровывают и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 5—10 $см^3$ 50% раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции и еще раз повторяют переосаждение сернистым натрием.

Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Промытый осадок растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,2). По растворении приливают 10 $см^3$ серной кислоты (1 : 2) и выпаривают до выделения белых паров SO_3. По охлаждении прибавляют воды, кипятят и определяют свинец в виде сернокислой соли (стр. 163).

Определение Bi

Фильтрат после свинца выпаривают до удаления спирта, прибавляют хлористого аммония, аммиака и немного углекислого аммония. При этом железо и висмут выпадают в осадок, их отфильтровывают и промывают горячей водой с аммиаком. Промытый осадок растворяют в соляной кислоте и еще раз переосаждают аммиаком с прибавлением углекислого аммония. Фильтрат соединяют вместе и определяют медь, как описано ниже.

Осадок гидрата окисей висмута и железа растворяют в горячей соляной кислоте, пропускают сероводород. При этом осаждается сернистый висмут; последний отфильтровывают и промывают сероводородной водой с прибавлением серной кислоты. Промытый осадок растворяют в горячей азотной кислоте (уд. вес 1,2), собирая фильтрат в фарфоровую чашку, прибавляют 5 $см^3$ серной кислоты (уд. вес 1,84) и упаривают до появления белых паров SO_3. По охлаждении прибавляют воды, кипятят и определяют висмут колориметрическим способом (стр. 185).

Определение Fe

Фильтрат после висмута кипятят до удаления сероводорода, прибавляют 3 $см^3$ перекиси водорода и осаждают железо аммиаком. Выпавший осадок гидрата окиси железа отфильтровывают, промывают горячей водой с прибавлением аммиака. Промытый осадок прокаливают и определяют железо в виде Fe_2O_3.

Определение Cu

Фильтрат после отделения висмута и железа выпаривают досуха и в остатке определяют медь колориметрическим способом (стр. 176).

Определение Sb

Навеску 10—30 $г$ металлического олова растворяют в 100—200 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19). Растворение ведут до тех пор, пока прекратится выделение водорода, после чего прибавляют 0,5—1,5 $г$ железного порошка. После прекращения выделения газа колбу закры-

вают и охлаждают. Выделившиеся металлы отфильтровывают через стеклянный фильтр, где находится 0,1—0,3 *г* железного порошка. Осадок промывают 5% раствором соляной кислоты. Губчатый металл обрабатывают соляной кислотой с бромом до тех пор, пока не растворится весь осадок, а затем пропускают сероводород, при этом выпадает сернистая сурьма и медь, их отфильтровывают. Осадок растворяют в бромсоляной кислоте, удаляют бром кипячением, сурьму восстанавливают 0,5 *г* сульфита натрия. Раствор кипятят до удаления сернистой кислоты и титруют сурьму бромноватокислым калием, как указано выше (стр. 160).

Определение 3

В металлическом олове серу определяют по методу Шульте. Для определения серы навеску берут от 10 до 30 *г* в зависимости от чистоты анализируемого олова (стр. 96).

Определение As

Мышьяк в металлическом олове определяют по методу перегонки при навеске 5—10 *г* (см. определение мышьяка методом перегонки, стр. 186).

Анализ металлического цинка

В металлическом цинке обычно определяют следующие примеси: свинец, медь, кадмий и железо. Некоторые сорта цинка бывают загрязнены сурьмой, оловом, мышьяком и серой. Проба должна быть приготовлена в виде тонкой стружки. Прежде чем приступить к анализу, цинковую стружку очищают магнитом от частиц железа, которые могут попасть при взятии пробы. Величина навески зависит от чистоты цинка. Для различных марок цинка берут различные навески: Zn_1 — 100, Zn_2 — 50, Zn_3 — 20 и Zn_4 — 10 *г*.

Ход анализа

Навеску цинка помещают в колбу Эрленмейера — емкостью на 500 *см*^{3} — 2 *л*, прибавляют 100—300 *см*^{3} воды и осторожно небольшими порциями — азотной кислоты до тех пор, пока не растворится металл. После этого раствор кипятят до удаления окислов азота, а затем охлаждают и приливают аммиака до полного растворения выделившегося осадка гидрата окиси цинка. Большого избытка аммиака давать не следует. К теплому раствору приливают по каплям при взбалтывании 2% раствор сернистого натрия. Вначале осадок бывает черного цвета, так как в первый момент выпадают сернистые соединения свинца и меди с небольшой примесью цинка. При дальнейшем прибавлении сернистого натрия выпадает белый осадок сернистого цинка. Как только начинает выделяться белый осадок, осаждение считается законченным. Раствор с осадком нагревают до 80° и дают отстояться на водяной бане в течение 1—2 час. Жидкость над осадком осторожно сливают и проверяют на полноту осаждения примесей прибавлением нескольких капель сернистого натрия. Выде-

лившийся осадок должен быть белого цвета, в противном случае добавляют еще немного раствор, полученный растворением сернистого натрия. Осадок отфильтровывают и, не промывая его, растворяют в 20 $см_3$ горячей 15% азотной кислоты, собирают фильтрат в стакан, предназначенный для электролиза. Из полученного раствора определяют свинец, медь, железо и кадмий.

Определение Pb и Cu

В азотнокислый раствор сульфидов прибавляют 10 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,4), доводят объем до 150 $см^3$, подогревают до 80—90° и ставят на электролиз. Электролиз производят при 2—3 V и 1—2 А. По осаждении всего свинца, что наступает через 20—30 мин. после начала электролиза, прибавляют 2 $см^3$ серной кислоты (1 : 1) и продолжают электролиз. Дальше поступают так, как списано при электролитическом определении свинца и меди (стр. 167 и 174).

Определение Fe

Раствор после электролиза нагревают до 60—80° и прибавляют мамиака до щелочной реакции. Выделяющуюся гидроокись железа и аллюминия отфильтровывают, промывают, растворяют в горячей соляной кислоте и переосаждают еще раз аммиаком. Фильтрат после второго осаждения соединяют с первым. Осадок гидроокиси железа, содержащий гидроокись алюминия, растворяют в горячей соляной кислоте и определяют железо по способу Рейнгарда (стр. 16).

Определение Cd

Фильтрат после осаждения железа подогревают до 70—80°, прибавляют по каплям 2% раствора сернистого натрия до начала выделения белого осадка сернистого цинка и дают отстояться на водяной бане 1—2 час., после чего осадок отфильтровывают, затем переносят его вместе с фильтром в стакан, где кипятят с 50 $см^3$ 10% серной кислоты и небольшим количеством (на кончике ножа) персульфата аммония.

Раствор отфильтровывают, разбавляют водой до 100 $см^3$, подогревают до 70° и пропускают сероводород. Выделяющийся осадок сернистого кадмия отфильтровывают, промывают сероводородной водой, содержащей 2% серную кислоту. Осадок снова растворяют в 50 $см^3$ 10% серной кислоты, добавляют персульфата аммония и еще раз переосаждают сероводородом. Осадок сернистого кадмия растворяют в соляной кислоте и дальше поступают так, как описано выше (стр. 188).

Определение Sn, Sb и As

Навеску цинка в 50 $г$ помещают в колбу Эрленмейера на 500 $см^3$, приливают 200 $см^3$ воды, добавляют постепенно смесь 140 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 10 $см^3$ соляной (уд. вес 1,12) и нагревают до полного растворения. По окончании растворения приливают воды до 750 $см^3$ и нейтрализуют аммиаком до появления осадка, после чего прибавляют 1—3 $см^3$ 10% раствора хлорного железа и 0,5—2,5 $см^3$

10% раствора соды, кипятят несколько минут и оставляют стоять на водяной бане в течение часа. Затем осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до удаления азотной кислоты.

Осадок, который содержит кроме железа все олово, сурьму и мышьяк, растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (уд. вес 1,12) и переводят в колбу Ледебура для определения мышьяка по способу перегонки (стр. 186).

Остаток в колбе после отгонки мышьяка переводят в стакан, разбавляют водой, нагревают до 70° и пропускают сероводород. Осадок сернистых металлов отфильтровывают, промывают сероводородной водой, содержащей серную кислоту, а затем растворяют в соляной кислоте, прибавляют 0,5 *г* бертолетовой соли и кипятят до удаления хлора. Раствор разбавляют водой и приливают 5 *см*³ 50% раствора винной кислоты и 30% раствора едкой щелочи до сильнощелочной реакции. Раствор подогревают, прибавляют 5% раствора сернистого натрия. При этом все металлы осаждаются за исключением сурьмы и олова. Осадку дают отстояться, затем его отфильтровывают и промывают горячей водой с прибавлением сернистого натрия. Фильтрат разлагают разбавленной серной кислотой, при этом выпадает сернистая сурьма и олово, последние отфильтровывают через небольшой слой асбестовой ваты, помещенной в небольшую воронку. Осадок вместе с асбестом переносят в небольшую коническую колбочку, прибавляют 10 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) и кипятят 10—15 мин. Раствор охлаждают, приливают 70 *см*³ воды и 7 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и кипятят до удаления SO_3, затем титруют сурьму бромноватокислым калием в присутствии метилоранжа. К оттитрованному раствору приливают 60 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и определяют олово иодометрическим методом (стр. 157).

Определение S

Сера в металлическом цинке встречается в незначительных количествах и потому для ее определения приходится брать навеску в 25—50 *г*. Определяют серу по методу Шульте (стр. 96).

Определение Zn

Обычно цинк в металлическом цинке определяют по разности, но можно определить цинк непосредственно фосфатным способом, предварительно выделив из раствора все остальные металлы.

Производство определения. Навеску цинка в 1 *г* растворяют в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). По растворении прибавляют 10 *см*³ серной кислоты (1 : 3) и упаривают до появления белых паров SO_3. По охлаждении приливают воды, кипятят и отфильтровывают сернокислый свинец. В фильтрат от сернокислого свинца подливают 2 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,12) и пропускают сероводород. Осадок сернистых металлов отфильтровывают. Фильтрат кипятят, удаляя сероводород, а затем прибавляют 10 капель перекиси водорода для окисления железа. В раствор приливают аммиака до полного растворения выделившегося гидрата окиси цинка, отфильтровывают железо, собирают фильтрат и промывные воды в мерную колбу на 200 *см*³, доводят водой до метки и для определения цинка

отбирают пипеткой 50 *см*³, что соответствует 0,25 *г* навески, и далее ведут определение так, как описано выше (стр. 179).

Анализ металлического свинца

Химической лаборатории приходится анализировать два сорта свинца: рафинированный свинец, так называемый вейхблей и 2) нерафинированный — веркблей. Рафинированный свинец (вейхблей) содержит ничтожное количество примесей (0,02—0,05%), но примеси обладают большим разнообразием; одновременно могут присутствовать серебро, медь, кадмий, висмут, железо, никель, цинк, сурьма и мышьяк. Нерафинированный свинец (веркблей) содержит до 4% примесей. Обычно определяют все примеси, а свинец по разности.

Ход анализа

Стружку, взятую от возможно большего количества слитков данной партии, слабо нагревают в разбавленной соляной кислоте (1 : 10) в течение 10—15 мин., быстро сливают кислоту, промывают дестиллированной водой и сушат. Обработанная таким образом стружка подвергается анализу.

Навеску в 200 *г* металлического свинца растворяют в 1,5-литровом стакане в 500 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). По растворении стружки приливают 250 *см*³ воды и дают отстояться в течение 12 час. В большинстве случаев чистые сорта свинца дают совершенно прозрачный раствор. В противном случае осадок сурьмянистого свинца или других соединений отфильтровывают, промывают и сохраняют (осадок 1).

К фильтрату прибавляют 65 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) и хорошо перемешивают. Дав отстояться осадку сернокислого свинца, осторожно сливают прозрачный раствор в 2-литровый стакан. Осадок сернокислого свинца промывают водой, подкисленной азотной кислотой, дают ему отстояться, а затем прозрачный раствор сливают в тот же стакан, в котором находится основной раствор. Осадок сернокислого свинца промывают таким образом два-три раза.

К раствору, содержащему все примеси и небольшое количество свинца, приливают аммиака до слабого запаха и 25—50 *см*³ сернистого аммония и нагревают на водяной бане в течение 2—3 час.

Осадок сернистых металлов отфильтровывают, промывают водой, содержащей сернистый и хлористый аммоний, смывают с фильтра в фарфоровый тигель и сушат (осадок 2), фильтрат сохраняют для дальнейшего анализа (фильтрат 1).

Осадок, полученный после растворения 200 *г* свинца (осадок 1), растворяют на фильтре в теплой соляной кислоте (1 : 2), прибавляют 15 *см*³ 20% винной кислоты и пропускают сероводород. Осадок сернистой сурьмы и свинца отфильтровывают, промывают и смывают с фильтра в тот же тигель, где находится осадок сернистых металлов (осадок 2), и вновь выпаривают досуха на водяной бане. Высушенный осадок (осадок 1 + 2) сплавляют с 6-кратным количеством по весу соды и серы (1 ч. соды и 1 ч. серы) или с обезвоженным гипосульфитом. После сплавления тигель охлаждают и выщелачивают горя-

чей водой. К раствору прибавляют 1 *г* хлористого аммония, несколько кристалликов сернокислого натрия и нагревают на водяной бане в течение 3—4 час. Полученный осадок (№ 3) отфильтровывают и промывают водой, содержащей сернистый натр (фильтрат 2).

Определение As

Фильтрат № 2, содержащий мышьяк и сурьму, присоединяют к фильтрату, полученному после выделения сернистых металлов сернистым аммонием (фильтрат 1), и подкисляют уксусной кислотой. Выпавшему осадку дают отстояться, а затем пропускают сероводород. Осадок сернистой сурьмы и мышьяка отфильтровывают, промывают сероводород водой, а затем смывают его с фильтра, растворяют в соляной кислоте с прибавлением 1,5 *г* бертолетовой соли. Выпавшую серу отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой. К фильтрату прибавляют 10 $см^3$ 10% раствора винной кислоты и нейтрализуют аммиаком. Нагрев раствор до 80—90°, прибавляют 2—3 $см^3$ магнезиальной смеси и $^1/_3$ объема аммиака и дают раствору стоять 24 часа. Выпавший осадок мышьяковокислого магния $Mg(NH_4)AsO_4$ отфильтровывают, промывают водой, содержащей аммиак, сушат и прокаливают, при этом осадок мышьяковокислого магния переходит в пиромышьяковокислый магний состава:

$$2Mg(NH_4)AsO_4 = 2NH_3 + H_2O + Mg_2As_2O_7$$

Вес осадка, умноженный на 48,28, делят на навеску и получают процентное содержание мышьяка в металлическом свинце.

Определение Sb

Фильтрат после осаждения мышьяка подкисляют соляной кислотой и определяют сурьму осаждением сероводорода (стр. 159).

Определение Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni

Осадок, содержащий свинец, медь, серебро, висмут, кадмий, цинк, железо, никель, растворяют в азотной кислоте (уд. вес. 1,2), прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения белых паров SO_3. По охлаждении прибавляют 50 $см^3$ воды, кипятят, отфильтровывают сернокислый синец и промывают водой, подкисленной серной кислотой. В фильтрат от сернокислого свинца пропускают сероводород, нагревают раствор и снова пропускают сероводород до охлаждения. При этом осаждаются медь, висмут, серебро, кадмий. Железо, цинк и никель остаются в растворе.

Из осадка определяют Cu, Bi, Ag, Cd; из раствора Fe, Zn, Ni.

Определение Bi

Осадок растворяют в азотной кислоте, по растворении приливают серной кислоты, выпаривают до появления густых белых паров SO_3, прибавляют воды и нейтрализуют сернокислый раствор едким натром, приливают раствор углекислого натрия, немного цианистого калия и осторожно нагревают. При этом выпадает осадок висмута; его отфильтровывают, промывают горячей водой с аммиаком. Осадок висмута

растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,2) и снова осаждают висмут аммиаком.

Вторично растворяют осадок висмута в азотной кислоте во взвешенном фарфоровом тигле, раствор выпаривают, а затем прокаливают. По охлаждении в эксикаторе взвешивают осадок в виде Bi_2O_3. Вес окиси висмута умножают на 89,68, делят на навеску и получают процентное содержание висмута в металлическом свинце.

Определение Ag

К фильтрату после осаждения висмута прибавляют 5—10 *см*³ 20% раствора цианистого калия, 3—5 *см*³ 25% раствора сернистого калия и слабо нагревают. Выпавший осадок сернистого серебра и сернистого кадмия отфильтровывают, промывают сероводородной водой и растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,2). По растворении приливают несколько капель соляной кислоты и кипятят раствор. Осадку хлористого серебра дают отстояться в темном месте в течение 5—8 час., после чего отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой, а под конец — горячей водой. Промытый осадок хлористого серебра сушат, при 100—110°, главную массу осадка переносят в фарфоровый тигель, фильтр сжигают отдельно и золу присоединяют к главной массе осадка в тигле. Осадок хлористого серебра смачивают 2—3 каплями азотной (уд. вес 1,2) и 2—3 каплями соляной кислоты, выпаривают и осторожно прокаливают до начала плавления хлористого серебра. По охлаждении в эксикаторе взвешивают. Осадок AgCl умножают на 75,26, делят на навеску и получают процентное содержание серебра в металлическом свинце.

Определение Cd

К фильтрату от хлористого серебра прибавляют 5—10 *см*³ 10% раствора цианистого калия и 2—3 *см*³ K_2S и нагревают. При этом выпадает осадок сернистого кадмия. Далее поступают, как описано выше (см. определение кадмия в виде сернокислой соли, стр. 188).

Определение Cu

К фильтрату от сернистого серебра и кадмия (см. выше) приливают серной кислоты, немного азотной и соляной кислоты и выпаривают до выделения паров SO_3. Раствор разбавляют водой и определяют медь осаждением сероводородом (стр. 169).

Отделение Zn, Fe от Ni и определение Ni

Фильтрат от сернистых соединений серебра, меди, кадмия и висмута нейтрализуют аммиаком, прибавляют 2—3 *г* хлористого аммония и сернистого аммония и дают стоять раствору с осадком в течение 24 час., после чего осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой и растворяют на фильтре смесью из 6 ч. воды, насыщенной водородом, и 1 ч. соляной кислоты (уд. вес 1,2); стекающий через фильтр раствор снова переносят на фильтр (это делают несколько раз). В результате этой операции сернистый цинк и железо переходят в раствор, а на фильтре остается сернистый никель.

Осадок никеля высушивают и слабо прокаливают. Остаток обрабатывают царской водкой и определяют никель осаждением диметилглиоксимом (стр. 178).

Определение Fe

Фильтрат от никеля выпаривают до небольшого объема, окисляют железо азотной кислотой и осаждают последнее аммиаком. Осадок гидроокиси промывают, сушат, прокаливают и взвешивают в виде Fe_2O_3.

Определение Zn

Фильтрат от железа нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции и определяют цинк фосфатным методом (стр. 179).

Анализ металлического алюминия

Металлический алюминий, в отличие от других металлов, растворяется в щелочах. Благодаря этому свойству можно в один прием выделить все примеси, присутствующие в металле. Обыкновенно в металлическом алюминии определяют кремний, железо, медь, а алюминий определяют по разности.

Определение Si

Навеску алюминия в 3 *г* растворяют в прикрытой часовым стеклом фарфоровой чашке в 75 *см*^{3} смеси кислот, состоящей из 100 *см*^{3} азотной (уд. вес 1,4), 300 *см*^{3} соляной (уд. вес 1,19) и 600 *см*^{3} серной кислоты (уд. вес 1,18).

По растворении металла раствор выпаривают до появления белых паров SO_3. К остатку прибавляют 100 *см*^{3} серной кислоты (уд. вес 1,18), кипятят, приливают 100 *см*^{3} горячей воды и нагревают до растворения сернокислых солей. Выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают, промывают соляной кислотой (1 : 5), а затем водой, сушат и прокаливают в платиновом тигле. К прокаленному остатку прибавляют 1 *г* соды и сплавляют. Сплав выщелачивают соляной кислотой, выпаривают, отфильтровывают кремнекислоту, промывают, сушат и прокаливают. По охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Для проверки чистоты кремнекислоты обрабатывают ее 2—3 *см*^{3} фтористоводородной кислоты с прибавлением 2—3 капель серной кислоты. Вес SiO_2 умножают на 46,93, делят на навеску и получают процентное содержание Si в металлическом алюминии.

Определение Cu и Fe

Навеску металлического алюминия в 3 *г* растворяют в 150 *см*^{3} 30% раствора едкого натра. По растворении отфильтровывают выпавший осадок меди и железа и промывают его водой. Полученный осадок вместе с фильтром обрабатывают азотной кислотой (1 : 1). Волокна фильтра отфильтровывают, промывают и определяют в фильтрате железо осаждением аммиаком. Гидрат окиси железа растворяют в соляной кислоте и определяют железо по способу Рейнгарда. В аммиачном фильтрате по отделении железа определяют медь колориметрическим способом (стр. 176).

Анализ медноцинковых и медноцинконикелевых сплавов (латунь, томпак, мельхиор и др.)

Общие сведения

Под латунями понимают цветные сплавы, главными компонентами которых являются медь и цинк, образующие между собой целый ряд твердых растворов, а также, как предполагают, одно химическое соединение Cu_2Zn_3, образующееся при содержании 60,66% Zn и обладающее большой твердостью и хрупкостью. По мере увеличения в сплавах содержания цинка цвет последних последовательно меняется: до 18—20% Zn он сперва желтовато-красный, а затем становится буро-желтым, а с 30% Zn — светложелтым. После содержания 42% Zn вновь появляется светлокрасный оттенок, переходящий при дальнейшем увеличении содержания Zn в зеленоватый цвет, а при 50% Zn — в золотисто-желтый и, наконец, при 60% Zn сплав приобретает серебристо-белый цвет. Медноцинковые сплавы по мере увеличения содержания цинка изменяют свои механические свойства. При большом содержании цинка они становятся слишком твердыми и хрупкими, а потому для технических целей главным образом употребляются сплавы, содержащие до 36% цинка, называемые α-латунями, и сплавы с 36—45% Zn цинка, называемые β-латунями.

Сплавы желтовато-красного цвета в литом виде с содержанием цинка не более 18% обычно называют томпаком, а с большим содержанием цинка — собственно латунью. В литых изделиях латунь называют желтой или зеленой медью.

Для улучшения механических и технологических качеств медноцинковых сплавов или для придания им некоторых специальных свойств вводятся различные добавки, например свинец, марганец, олово, железо, алюминий, никель, кремний и магний. Из случайных примесей особенно вредными для этих сплавов являются висмут, сурьма, мышьяк и фосфор. Последний применяется обычно для раскисления сплавов. Из этих элементов содержание висмута и сурьмы допускаются лишь следы, мышьяка не более 0,07% и фосфора не более 0,05%.

Из медноцинковых сплавов наиболее употребительны следующие:

1. *Латунь прутковая и листовая.* Содержание не менее 63% Cu, около 37% Zn и не более 0,5% Pb.

2. *Латунь гильзовая* — сплав, употребляемый для глубоких штамповок и вытяжек, содержит 28—35—% Zn, 72—65,5% Cu, и не более 0,5% посторонних примесей.

3. *Томпак* — пластичный сплав состава 81 — 79% Cu и 19 — 21% Zu.

Более дешевые сорта содержат цинка до 30%.

Сплав с содержанием цинка около 10% Zn носит название «Арко».

4. *Мунцметалл*, применяемый в машиностроении. Сплав употребляется для изготовления фасонных полос и труб. Состав: 60% Cu, 40% Zn с присадкой от 0,4—0,7% Pb.

5. *Дельтаметалл* (сплав Дика): 55—56% Cu, 40—43,5% Zn, 0,87 — 1,2% Fe, 0,8—2% Mn, 0,7—1,8% Pb.

6. *Дуранметалл* — применяется в машиностроении. Состав примерно следующий: 55—60% Cu, 1—2% Fe, 0,5—1,2% Al, 0,5—1,6% Sn, 0,2—0,4% Mn, 0,1—0,2% Pb, остальное Zn.

Сплавы меди, содержащие никель, обладают некоторыми характерными качествами, из которых самое важное — способность противостоять химическому воздействию слабых кислот и щелочей, а потому они употребляются для изготовления предметов, от которых требуется стойкость против химических влияний. Никель придает сплавам белый цвет.

Из этих сплавов наиболее употребительны следующие.

Мельхиор или нейзильбер. Химический состав самый разнообразный: 50—60% Cu, 20—40% Zn, 12—26% Ni, иногда к мельхиору присаживают специальные добавки Al, Mn, Fe, Pb и др. Сюда же можно отнести сплавы меди и никеля, употребляющиеся для измерительных приборов; это константан следующего состава: 60% Cu и 40% Ni, употребляющийся для термоэлементов и реостатов, и никелин состава: 68% Cu и 32% Ni, употребляющийся для изготовления реостатов.

Монельметалл — приблизительный состав: 28% Cu, 67% Ni и 5% Fe + Mn; употребляется для гребных винтов, конденсаторов и т. д.

Анализ медноцинковых сплавов (латуни)

Во всех случаях для анализа, если возможно, следует брать тонкую стружку, очищенную от грязи и масла. Для этого стружку промывают несколько раз эфиром, просушивают при 80° и охлаждают перед взвешиванием в эксикаторе.

Определение Sn

3 *г* испытуемого сплава растворяют в покрытом часовым стеклом стакане в 10 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), осторожно выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 25 *см*³ разбавленной азотной кислоты (уд. вес 1,2), для предупреждения образования аморфной оловянной кислоты прибавляют 2 *г* азотнокислого аммония, нагревают и дают осадку отстояться в теплом месте. После этого отфильтровывают через плотный фильтр и определяют олово весовым путем, как это указано на стр. 156. Если в латуни содержатся сурьма, железо и фосфор, то осадок оловянной кислоты бывает загрязнен этими примесями, в этом случае его очищают, как указано на стр. 156.

Определение As и Sb (по ОСТ 1705)

Навеску 30 *г* латуни растворяют в 180 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). После растворения кипятят до удаления окислов азота и разбавляют водой до 500 *см*³. Главную массу кислоты нейтрализуют 30% раствором едкого натра, а под конец 10% раствором соды, прибавляя последнюю до появления неисчезающего при перемешивании осадка, растворяющегося с небольшим остатком в 1—2 каплях разбавленной азотной кислоты. После этого прибавляют по каплям сначала 1 *см*³ раствора хлорного железа, а затем 0,5 *см*³ 10% раствора соды. Раствор при энергичном перемешивании доводят до кипения,

кипятят в течение нескольких минут и ставят на водяную баню, где держат до полного отседания осадка. После этого осадк выделившихся гидратов отфильтровывают и промывают горячей водой. Приставшие к стенкам стакана остатки осадка растворяют в соляной кислоте (уд. вес 1,12), разбавляют небольшим количеством горячей воды и этой жидкостью растворяют осадок на фильтре. Полученный раствор, содержащий железо, мышьяк и сурьму, переводят в колбу Ледебура, прибавляют для восстановления мышьяка 3 *г* сернокислого гидрозина и 1 *г* бромистого калия или, за неимением гидрозина, 15 *г* сернокислой закиси железа, разбавляют водой до 150 $см^3$, соединяют колбу с холодильником, приливают 150 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и перетоняют мышьяк, как это указано на стр. 186. По окончании отгонки в дестилляторе определяют мышьяк титрованием раствором $KBrO_3$, как это указано на стр. 187.

Определение Sb

Остаток в колбе после отгонки мышьяка переводят в стакан, разбавляют водой и, нагрев до 70°, осаждают сероводородом. Выпавшие сернистые металлы отфильтровывают, промывают осадок сероводородной водой, подкисленной 2% H_2SO_4, и растворяют на фильтре в стакан в соляной кислоте (уд. вес 1,12) с прибавлением 0,2—0,5 *г* $KClO_3$. Раствор кипятят до удаления хлора, разбавляют немного водой, прибавляют 5 $см^3$ 50% раствора винной кислоты и 30% раствора NaOH до сильно щелочной реакции. Подогрев затем раствор до 70°, осаждают металлы, кроме олова и сурьмы, 5% раствором сернистого натрия и, дав осадку отстояться, фильтруют. Осадок промывают горячей водой, к которой прибавлено немного сернистого натрия. Фильтрат, содержащий сульфосоли сурьмы и олова, разлагают разбавленной H_2SO_4 и пропускают сероводород. Выпавшие в осадок сурьму и олово отфильтровывают через небольшой слой асбестовой ваты, заложенной в воронку. Отфильтрованные сернистые металлы вместе с асбестом помещают в колбу Эрленмейера, прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты (уд. вес 1,84) и кипятят до удаления SO_3. По охлаждении к раствору прибавляют 70 $см^3$ воды и 7 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и титруют сурьму раствором $KBrO_3$ при 70° с метилоранжем, как индикатором (стр. 160).

Определение Bi

Навеску сплава в 20 *г* растворяют в 120 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,2), кипятят до удаления окислов азота, разбавляют водой до 300 $см^3$ и дальше анализ ведут, как указано на стр. 185.

Определение Cu

Навеску сплава в 20 *г* растворяют в 120 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,2) в стакане на 250 $см^3$, покрытом часовым стеклом. По растворении раствор кипятят до удаления окислов азота. В случае образования осадка или мути раствор выпаривают до половины объема, доводят до кипения, разбавляют 60 $см^3$ кипящей воды, кипятят минут 10, дают осадку отстояться, после чего раствор фильтруют и промывают осадок водой, подкисленной азотной кислотой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан для электролиза емкостью 250 $см^3$. Раствор упари-

вают до 100—125 *см*³, прибавляют 5 *см*³ серной кислоты (1 : 1) и подвергают электролизу при силе тока около 2 А и напряжении 2,7 V (стр. 174).

Определение Pb

Навеску сплава в 10 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *см*³ в 40 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2). Если имеется осадок олова или сурьмы, то его отфильтровывают и дальше свинец определяют, как это описано на стр. 163).

При небольшом содержании свинца в сплаве (до 2%) его можно определить вместе с медью электролизом, как это описывается ниже (стр. 209).

Определение Fe

Раствор после отделения меди и свинца переводят в мерную колбу на 500 *см*³, отбирают пипеткой 200 *см*³ и переводят в стакан. К раствору, нагретому до 70°, приливают аммиака до слабощелочной реакции. Выпавшие гидроокиси железа и алюминия отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре в 10 *см*³ горячей разбавленной соляной кислоты и промывают фильтр горячей водой. Из полученного раствора железо может быть определено путем восстановления хлористым оловом и последующим титрованием перманганатом (стр. 16).

Определение Al

Если в сплаве требуется определить алюминий, то поступают следующим образом. Отобрав пипеткой, так же как и при определении железа, две одинаковых порции раствора, осаждают из обоих растворов сумму гидратов окисей железа и алюминия. Осадки промывают горячей водой. Один из получаемых осадков сжигают и взвешивают сумму $Fe_3O_2 + Al_2O_3$ (стр. 190). Другой осадок растворяют на фильтре в соляной кислоте и определяют железо по предыдущему. Количество полученного железа перечисляют на Fe_2O_3 и вычитают из суммы $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; разность умножают на фактор 52,91, делят на навеску и таким образом получают процентное содержание алюминия в сплаве. Этим способом алюминий можно определить только в том случае, если в сплаве отсутствуют марганец и фосфор, в противном случае алюминий определяют, как указано на стр. 217.

Определение Mn

2 *г* испытуемого сплава растворяют в стакане на 300 *см*³ в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), выпаривают досуха, прибавляют 10 *см*³ серной кислоты (1 : 1) и осторожно выпаривают до появления белых паров. После охлаждения прибавляют небольшое количество воды и снова выпаривают до появления густых белых паров для полного удаления азотной кислоты. По охлаждении наливают 100 *см*³ воды и нагревают до полного растворения. Раствор после некоторого охлаждения нейтрализуют аммиаком, подкисляют несколькими каплями разбавленной серной кислоты, прибавляют 100 *см*³ 60% раствора персульфата аммония и кипятят в течение 15 мин. до полного выпаде-

ния перекиси марганца. Раствор фильтруют горячим через плотный фильтр (или через два сложенных вместе фильтра) и промывают осадок горячей водой, содержащей небольшое количество серной кислоты. Фильтр вместе с осадком переносят обратно в колбу, растворяют при незначительном нагревании осадок в отмеренном количестве титрованного раствора щавелевой кислоты с прибавлением серной кислоты, разбавляют раствор холодной водой и оттитровывают избыток щавелевой кислоты перманганатом. По количеству пошедшей на растворение осадка щавелевой кислоты определяют количество марганца в сплаве (стр. 81).

Определение Zn

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 30 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,2) и отделяют олово, если оно есть, как это указано на стр. 156. Из фильтрата после отделения олова осаждают свинец серной кислотой (стр. 174) и фильтруют. Из фильтрата медь определяют электролизом (стр. 163). Из раствора, освобожденного от олова, свинца и меди, цинк осаждают сероводородом, как это указано на стр. 180. и определяют цинк весовым путем.

Цинк можно определить и электролизом. Для этого осадок сернистого цинка, полученный по предыдущему, вместе с фильтром переносят в стакан, обрабатывают 25 *см*^{3} 10% серной кислоты с прибавлением нескольких куб. сантиметров 3% перекиси водорода и отфильтровывают от бумаги фильтра. К полученному раствору осторожно прибавляют едкого натра до растворения выделившегося вначале осадка и дальше определяют цинк электролизом (стр. 184).

Определение Ni

Фильтрат после отделения цинка сероводородом кипятят до удаления сероводорода и осаждают никель диметилглиоксимом, как это описано на стр. 178.

Определение P

Навеску сплава в 10 *г* расворяют в фарфоровой чашке в 50 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,4). По растворении прибавляют 5 *см*^{3} концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Охлажденную сухую массу смачивают концентрированной соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 10 *см*^{3} азотной кислоты и 25 *см*^{3} воды, прибавляют около 10 *г* кристаллического азотнокислого аммония и воды до полного растворения солей и высаживают фосфор раствором молибденовокислого аммония. Осадку дают время отстояться, затем его отфильтровывают и определяют фосфор весовым или объемным путем, как это описано на стр. 19.

Определение серы производят, как в сталях, по способу Шульте.

Систематический анализ медно-цинкового сплава (латуни)

Определение Sn

0,5 *г* предварительно промытой эфиром и просушенной стружки испытуемого сплава растворяют в фарфоровой чашке в 20 *см*^{3} азотной

кислоты (уд. вес 1.2) и покрывают часовым стеклом во избежание разбрызгивания. После того как в начале бурная реакция ослабеет, чашку ставят на водяную баню и нагревают до полного растворения. Раствор выпаривают досуха. Полученную сухую массу растворяют в небольшом количестве горячей воды с прибавлением небольшого количества азотной кислоты и вторично выпаривают досуха для получения более плотного кристаллического, непроходящего через фильтр, осадка оловянной кислоты. Полученную мельчайшую кристаллическую массу голубого цвета растворяют приблизительно в 50 *см*³ горячей воды с прибавлением нескольких сантиметров азотной кислоты для лучшего растворения. Выпавшему осадку оловянной кислоты дают отстояться, после чего раствор фильтруют в стакан и промывают осадок горячей водой, содержащей азотную кислоту. Если первая порция фильтрата все же мутная от проходящего через фильтр осадка, то ее еще раз перефильтровывают, пока поры фильтра не забьются осадком и фильтрат не станет прозрачным. Из полученного осадка олово определяют, как описано на стр. 156.

Определение Pb

Фильтрат и промывные воды после отделения олова выпаривают до малого объема, прибавляют 20 *см*³ 20% серной кислоты и выпаривают насколько возможно на водяной бане, переносят на огонь (сетку), осторожно нагревают до появления густых белых паров SO_3, охлаждают и приливают 50 *см*³ воды и 15 *см*³ винного спирта. Дав раствору с выпавшим осадком сернокислого свинца несколько часов постоять, осадок отфильтровывают и дальше определяют свинец, как описано на стр. 163.

Определение Cu

Фильтрат после отделения свинца выпаривают до полного удаления спирта, разбавляют водой до 100 *см*³, если нужно прибавляют серной кислоты с таким расчетом, чтобы раствор содержал 8—10 *см*³ серной кислоты, нагревают до кипения и пропускают сероводород, пока раствор не охладится примерно до 30—40°. Выпавший осадок сернистой меди отфильтровывают и определяют медь, как указано на стр. 169.

Определение Fe

1. Фильтрат после отделения меди сероводородом выпаривают до полного удаления сероводорода, окисляют железо 3 *см*³ перекиси водорода, кипятят для разрушения избытка перекиси водорода и осаждают железо аммиаком, прибавляя последний в небольшом избытке (до слабого запаха). Выпавший осадок гидроокиси железа отфильтровывают и промывают горячей водой. Так как осадок железа может содержать цинк, его растворяют на фильтре небольшим количеством соляной кислоты, хорошо промывают фильтр водой и снова осаждают аммиаком. Промытый осадок гидрата окиси железа прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде Fe_2O_3. Фильтрат после второго осаждения прибавляют к главному раствору, содержащему цинк.

Определение Zn

Фильтрат после отделения железа нейтрализуют разбавленной серной кислотой в присутствии метилоранжа до кислой реакции, а затем нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции, прибавляют по 3,5 $см^3$ $N/2$ серной кислоты на каждые 100 $см^3$ раствора и пропускают сероводород. Дальше цинк определяют, как это указано на стр. 180.

Определение Ni

Фильтрат после отделения цинка сероводородом кипятят до удаления сероводорода и осаждают никель диметилглиоксимом.

Систематический анализ медноцинконикелевых сплавов

Определение Sn

1 $г$ стружки или измельченного и расплющенного сплава растворяют в стакане в 10 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 10 $см^3$ воды и кипятят раствор до полного удаления окислов азота. Если при этом выделяется осадок метаоловянной кислоты, к раствору прибавляют 0,5 $г$ азотнокислого аммония, разбавляют до 100 $см^3$ водой и нагревают до кипения. Раствору дают постоять в теплом месте до осаждения осадка, после чего его отфильтровывают и промывают вначале водой с азотной кислотой, а затем чистой водой. Высушенный осадок прокаливают и взвешивают в виде SnO_2, как это описано на стр. 156.

Определение Pb и Cu

К фильтрату после отделения олова или к первоначальному раствору, если олова не было, прибавляют 5 $см^3$ H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до малого объема (для удаления главной массы азотной кислоты), после этого к охлажденному раствору осторожно приливают 100 $см^3$ воды, нагревают до полного растворения всех солей, прибавляют 2 $см^3$ H_2SO_4 (уд. вес. 1,4) и подвергают электролизу при силе сока около 2 А и 2,7 V, употребляя электроды Фишера. Осадок, выделяющийся на катоде, промывают спиртом, высушивают и взвешивают, осадок же перекиси свинца, выделяющийся на аноде, промывают водой, высушивают и взвешивают в виде PbO_2 (стр. 167).

Определение Zn

К электролиту, освобожденному от свинца и меди, осторожно по каплям приливают разбавленного раствора едкого натра (для связывания минеральных кислот) до слабощелочной реакции (реакции лучше всего определять бумагой конгорот). После этого раствор подкисляют уксусной или муравьиной кислотой (в растворе должно находиться свободной уксусной кислоты около 10% и муравьиной около 4%) и пропускают сероводород до насыщения. Чистый белый осадок сернистого цинка сейчас же отфильтровывают и определяют цинк весовым путем (стр. 180) или же лучше электролизом, как это описано на стр. 184. Осадок сернистого цинка должен быть чисто белым, если же вместе с цинком выпадет некоторое количество никеля, то отфильтро-

ванный осадок растворяют в царской водке и цинк осаждают вторично. промывные воды после вторичного осаждения прибавляют к первому фильтрату, чтобы не потерять никеля.

Определение Ni

К фильтрату от сернистого никеля прибавляют немного бромной воды и 5 *см*³ H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и выпаривают до небольшого объема (100 *см*³) до полного удаления сероводорода. Охлажденный раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют сверх этого 30 *см*³ 25% аммиака, подогревают до 70° и определяют никель электролитически при силе тока 2,5 А и напряжении около 3 V (стр. 179).

Если никель выделялся без предварительного отделения железа, то его следует растворить в азотной кислоте, из раствора выделить железо аммиаком, определить его количество и вычесть из веса выделившегося при электролизе никеля. Если в сплаве много железа и алюминия, то их следует предварительно отделить (см. ниже).

Определение Fe и Al

Если содержание железа в сплаве незначительно, то его определяют из электролита после определения никеля электролизом. Для этого раствор нагревают до удаления избытка аммиака, прибавляют 5 *г* хлористого аммония, отфильтровывают гидроокись железа и определяют железо, как указано на стр. 206.

Если в сплаве содержится значительное количество железа и алюминия, то их определяют до выделения никеля электролизом. Для этого к фильтрату после сернистого цинка прибавляют 3 *см*³ перекиси водорода, упаривают до малого объема, разбавляют водой (если при этом выделилась сера, ее отфильтровывают) и из охлажденного раствора железо и алюминий осаждают уксуснокислым натрием (стр. 217). Выпавшие основные уксуснокислые соли отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение. Полученные вторичным осаждением гидраты окисей снова растворяют в соляной кислоте и осаждают железо и алюминий аммиаком. Гидраты окисей отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают в виде ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$). Взвешенные гидраты сплавляют в тигле с 12-кратным количеством сернокислого калия в продолжение 2—3 час. Охлажденный тигель со сплавом обрабатывают в стакане водой и небольшим количеством соляной кислоты до полного растворения. Из полученного раствора железо определяют объемным путем.

Фильтрат после первого осаждения ацетатом натрия и промывные воды после второго осаждения соединяют вместе, выпаривают до малого объема и из раствора определяют никель электролитически по предыдущему. Если в сплаве содержится большое количество марганца, то никель в этом случае лучше определить после отделения Mn осаждением диметилглиоксимом из уксуснокислого раствора, так как марганец, так же как и железо, загрязняет осадок никеля при электролизе.

Остальные элементы определяются из отдельных навесок, как это описано выше.

Анализ бронзы

Общие сведения

Бронзами обычно называют сплавы меди с оловом. В некоторых случаях бронзами называют сплавы, совсем не содержащие олова, но по своим свойствам подобные типичным сплавам меди с оловом. Так, например, имеются алюминиевые, марганцевые и другие бронзы. Медь образует с оловом ряд твердых растворов, а также несколько химических соединений: Cu_3Sn, Cu_4Sn, Cu_6Sn_5. С увеличением в сплаве содержания олова свойства его резко меняются. Содержание в сплаве олова свыше 30% делает сплав слишком хрупким и непригодным для технических целей.

Для удешевления, а также для придания бронзам тех или иных технологических качеств (жидкоплавкости, лучшей обрабатываемости и т. п.) к сплаву добавляют некоторое количество других металлов: цинка, свинца, никеля и др. Из случайных примесей, особенно вредно отражающихся на свойствах оловянистых бронз, рекомендуется допускать сурьмы не более 0,05% висмута, кремния не свыше 0,002%, железа не более 0,2% и мышьяка не более 0,01%.

Бронзы имеют обширное применение в технике, в особенности в машиностроении, для изготовления подшипников, червячных шестерен, зубчатых колес, различной арматуры и т. д.

Следует отметить следующие типы бронз:

1) орудийная бронза употребляется для изготовления пушек, состав 89—91% Cu и 9% Sn;

2) машинная бронза;

3) художественная бронза, употребляется для изготовления различных художественных изделий; состав 80—90% Cu, 3—6% Sn, 1—10% Zn, 1—3% Pb;

4) зеркальная бронза — для изготовления зеркал: состав 66,67% Cu и 33,33% Sn;

5) фосфористая бронза — бронза, раскисленная помощью фосфора; в готовом сплаве не должна оставаться более 0,1% P, и только в исключительных случаях, например, в некоторых сортах подшипников, содержание его допускается до 1%;

6) кремнистая бронза, представляющая собой собственно медь, раскисленную кремнием, количество которого в готовом сплаве не более 0,1%;

7) алюминиевая бронза: 5—10% Al, 90—95% Cu и не более 0,3% случайных примесей; в некоторых случаях вводится марганец до 2% или кремний до 1,5%;

8) марганцевая бронза: 94—95% Cu и 5—6% Mn;

0) алюминиевоникелевая бронза различного состава, например 92% Cu, 3% Al и 5% Ni.

Определение Sn

5 *г* стружки испытуемого сплава осторожно растворяют в 30 $см^3$ азотной кислоты (уд. вес 1,4) в фарфоровой чашке, покрытой часовым стеклом. После полного растворения раствор выпаривают на водяной или песчаной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают при нагрева-

нии слабой азотной кислотой (уд. вес 1,2), смывают все содержимое чашки в стакан на 500 *см*³, прибавляют около 2 *г* азотнокислого аммония (азотнокислый аммоний можно получить нейтрализацией 20 *см*³ концентрированного аммиака азотной кислотой), разбавляют кипящей водой приблизительно до 300 *см*³, нагревают до кипения и дают осадку отсесть в теплом месте до полного просветления раствора. После отседания осадка его отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей азотнокислый аммоний, и сжигают вместе с фильтром. Полученный остаток сплавляют с 10-кратным количеством перекиси натрия в фарфоровом (очень осторожно), железном или никелевом тигле. Сплав вместе с тиглем помещают в стакан, обливают осторожно горячей водой, подкисляют соляной кислотой и вынимают тигель, обмывая его водой. Раствор доводят до кипения, охлаждают и прибавляют некоторое количество восстановительного железа (Ferrum reductum) для восстановления примесей, задержавшихся в осадке, и оставляют стоять в продолжение часа, после чего примеси (сурьма, медь, мышьяк, висмут) восстанавливаются железом и выпадают в осадок. Затем раствор фильтруют в мерную колбу на 500 *см*³ и разбавляют до метки. Из полученного раствора олово может быть определено следующими способами.

1. Берут пипеткой 100 *см*³ раствора, переводят в колбу Эрленмейра на 500 *см*³ и определяют олово иодометрически (стр. 157).

2. Отбирают пипеткой 50 *см*³ раствора в стакан емкостью 500 *см*³, сильно разбавляют водой и пропускают сероводород до насыщения. Раствору с осадком дают постоять до тех пор, пока почти полностью не исчезнет сероводородный запах, после чего осадок отфильтровывают, хорошо промывают раствором азотнокислого аммония и растворяют его на фильтре в возможно малом количестве сернистого натрия. Полученный раствор подкисляют уксусной кислотой для разложения сульфосоли, нагревают до кипения для удаления сероводорода и прибавляют 15 *г* твердого едкого калия для растворения выделившегося сернистого олова. Раствор нагревают и окисляют олово перекисью водорода (пергидролем) прибавляя ее по каплям до интенсивножелтого окрашивания раствора, после чего прибавляют еще немного перекиси водорода, кипятят 5—10 мин., прибавляют 25 *г* твердой чистой щавелевой кислоты, снова кипятят для окончательного разложения перекиси водорода и горячий раствор подвергают электролизу, прибавив соответствующее количество соляной кислоты, как указано на стр. 159.

Определение Sb

5 *г* стружки сплава растворяют в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) в стакане, покрытом часовым стеклом. По растворении постепенно разбавляют горячей водой до 100 *см*³, дают осадку отсесть в теплом месте, затем фильтруют его через плотный фильтр, промывают водой, подкисленной азотной кислотой и содержащей азотнокислый аммоний. Осадок, содержащий сурьму и олово, вместе с фильтром переносят обратно в стакан, где производилось осаждение, и растворяют при нагревании в 40—50 *см*³ соляной кислоты, насыщенной бромом. По растворении раствор переводят в колбу Эрлен-

мейера на 250 *см*³, пропуская его через фильтр, чтобы освободиться от волокон фильтра, промывают фильтр горячей водой, приливают к раствору 100—120 *см*³ холодной воды, 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 2 *г* сернокислого натрия, нагревают до кипения, кипятят несколько минут и определяют сурьму титрованием бромноватокислым калием (стр. 160).

Определение Pb, Cu, Fe, Al, Zn и Ni

1 *г* сплава растворяют в 40 *см*³ концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19), насыщенной бромом, в стакане на 500 *см*³. После растворения кипятят до удаления брома, разбавляют горячей водой приблизительно до 300 *см*³ и пропускают сероводород до насыщения. Осадку дают отстояться в теплом месте, после чего его отфильтровывают и промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой. Таким образом в осадке остаются все металлы V и IV групп Sn, Sb, Cu, Pb и др.) в фильтрате Fe, Al, Zn, Ni.

Определение Pb и Cu

Промытый осадок помещают вместе с фильтром в тот же стакан, где производилось осаждение, обливают теплым бесцветным сернистым натрием, непродолжительное время умеренно нагревают при постоянном помешивании и фильтруют. Металлы V группы (Zn, Sb и др.) выщелачиваются, образуя сульфосоли, а металлы IV группы (Cu, Pb) остаются в осадке. Осадок промывают вначале водой, содержащей сернистый аммоний, затем сероводородной водой и под конец чистой водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей азотной кислоте (уд. вес 1,2) в стаканчик для электролиза и промывают фильтр водой.

Из полученного фильтрата Pb и Cu определяют электролизом. Можно также выделить свинец серной кислотой и определить его весовым путем (стр. 163), а после свинца — высадить медь сероводородом, из полученного осадка сернистой меди определить медь тем или иным способом (стр. 169).

Определение Fe, Al, Mn, Ni, Zn

Фильтрат после отделения сероводородом Pb упаривают до малого объема для удаления сероводорода, окисляют железо несколькими каплями перекиси водорода и определяют последовательно Fe, Al, Zn и Ni, как это указано на стр. 208. Если в сплаве имеется марганец, то анализ после осаждения гидратов аммиаком ведут, как указано ниже на стр. 208.

Определение Bi

Определение Bi производится так же, как в латуни (стр. 205).

Определение As

Определение As производится, как указано на стр. 186.

Определение P

Фосфор лучше всего определять по Эртелю (см. Тредвель, т. II, стр. 182). 5 *г* бронзовой стружки растворяют в стакане в 25 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), по растворении нагревают до кипения для удаления паров окислов азота, разбавляют 50 *см*³ горячей воды, дают осадку метаоловянной кислоты, содержащему также всю фосфорную кислоту, хорошо дав осесть, фильтруют, промывают горячей водой, содержащей азотную кислоту. Осадок высушивают и отделяют от фильтра. Фильтр озоляют, присоединяют к главному осадку, все вместе помещают в фарфоровый тигель и прокаливают. Прокаленный и охлажденный остаток смешивают с тремя частями цианистого калия, закрывают тигель и осторожно сплавляют. Олово восстанавливается при этом до металла по уравнению:

$$SnO_2 + 2KCN = 2KCNO + Sn$$

а фосфор остается в сплаве в виде фосфорнокислого калия.

Во время плавления тигель следует поворачивать в различные стороны, мелкие шарики олова при этом сливаются, чем облегчается дальнейшее фильтрование.

Сплав вместе с тиглем после охлаждения помещают в стакан и обливают горячей водой. После полного разложения тигель вынимают, ополаскивают водой, а полученный раствор фильтруют. К фильграту прибавляют 10 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и кипятят под вытяжным шкафом для удаления синильной кислоты. В раствор для выделения остатков олова и меди пропускают до насыщения сероводород и отфильтровывают выпавшие осадки. Фильтрат кипятят до полного удаления сероводорода, охлаждают, прибавляют аммиака и осаждают фосфорную кислоту магнезиальной смесью, как это описано на стр. 91.

Если бронза содержит мало свинца, то фосфор можно определить, как это указано для латуни (стр. 207).

Определение Si

25 *г* бронзовой стружки осторожно растворяют в фарфоровой чашке в 150 *см*³ царской водки и по растворении выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают крепкой соляной кислотой и опять выпаривают досуха, выпаривание с соляной кислотой производят два раза; остаток обливают 30 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,12), разбавляют горячей водой и нагревают до растворения. Выпавшую кремневую кислоту отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают. Прокаленную кремневую кислоту проверяют на чистоту или путем выпаривания в платиновом тигле с плавиковой и серной кислотами или же вторичным выпариванием с соляной и серной кислотами.

Систематический анализ оловянистой бронзы

Определение Sn и Sb

1 *г* сплава в виде тонкой стружки, предварительно промытой чистым эфиром и затем просушенной при 80°, растворяют в закрытом

часовым стеклом стакане на 150 *см*³ в 10 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), ставят стакан на ½ часа на кипящую водяную баню и по исчезновения бурых паров окислов азота прибавляют 50 *см*³ кипящей воды, кипятят 5 мин. и, дав осадку в теплом месте осесть, фильтруют через плотный фильтр. Дальше олово, сурьму и адсорбированные осадком примеси определяют, как указано на стр. 156, вычитая из общего веса также и количество фосфора, определенное из отдельной навески.

Для контроля можно определить Sb и Sn из другой навески другими методами. Для этого 3 *г* стружки растворяют в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4), кипятят до удаления окислов азота, прибавляют для предохранения образования аморфной оловянной кислоты 2 *г* азотнокислого аммония, разбавляют кипящей водой до 100 *см*³, отфильтровывают осадок и промывают его несколько раз водой, содержащей азотнокислый аммоний, и под конец два раза — чистой водой. Промытый осадок еще влажным бросают в колбу Эрленмейера на 500 *см*³, прибавляют 0,5 *г* сахара и 15 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84), нагревают до обесцвечивания раствора и дальше определяют сурьму титрованием раствором $KBrO_3$, как это указано на стр. 160.

К оттитрованному охлажденному раствору прибавляют 3—4 *г* цинка и 1—2 *г* чистого алюминия и дальше олово определяют иодометрически, как это указано на стр. 157.

Определение Pb и Cu

1. К фильтрату после отделения олова и сурьмы приливают 2 *см*³ концентрированной серной кислоты, выпаривают на водяной бане до появления белых паров SO_3, растворяют остаток в 30 *см*³ воды, отфильтровывают свинец и определяют его весовым путем. Из фильтрата медь осаждают или электролизом или же осаждением сероводородом, как это описано на стр. 169.

2. Если бронза содержит мало свинца, то медь и свинец можно одновременно определить электролизом из фильтрата после отделения сурьмы и олова, как это описано на стр. 174 для латуни (см. также стр. 209).

Определение Fe, Al, Zn и Ni

Если медь была выделена электролизом, то железо и алюминий выделяют непосредственно из раствора аммиаком, и дальше цинк и никель определяют, как это описано при анализе латуни на стр. 209. Если же медь выделялась сероводородом, то фильтрат после отделения меди упаривают до небольшого объема до полного удаления сероводорода, окисляют железо перекисью водорода, кипятят раствор для разрушения избытка перекиси и определяют железо, алюминий, никель и цинк, как и в первом случае. Остальные элементы определяют из отдельных навесок, как это описано выше.

Анализ сплава, содержащего Sn, Sb, Cu, Mn, Al, Ni и Zn

Определение Sn и Sb

5 *г* стружки испытуемого сплава растворяют в покрытой часовым стеклом фарфоровой чашке или стакане в 25 *см*³ азотной кислоты

(уд. вес 1,4) и кипятят до удаления окислов азота. Выделяющуюся метаоловянную кислоту во избежание образования комочков осторожно растирают хорошо оплавленной короткой стеклянной палочкой. После этого раствор выпаривают досуха, приливают 25 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), разбавляют водой приблизительно до 100 *см*³, нагревают до кипения, кипятят несколько минут, дают выпавшему осадку осесть в теплом месте, фильтруют и промывают горячей водой, содержащей азотную кислоту. Промытый осадок высушивают, отделяют его от фильтра на глянцевую бумагу, фильтр озоляют отдельно в фарфоровом тигле, прибавляют главную массу осадка и прокаливают до постоянного веса.

В полученном осадке сурьму и адсорбированные примеси определяют, как это описано на стр. 156.

Полученное количество сурьмы и примесей перечисляют на соответствующие окислы (Sb_2O_4, CuO, PbO и если есть — другие) и вычитают из полученного общего веса осадка. Если в сплаве имеется фосфор, то его определяют из особой навески, перечисляют на P_2O_5 и также вычитают из общего веса осадка. Таким образом получают веса $SnO_2 + Sb_2O_4 + CuO + PbO$, общий вес осадка минус (посторонняя окись) (Sb_2O_4, Cu и др.) дает вес SnO_2. Умножая полученный вес SnO_2 на 0.7877, деля на навеску и умножая на 100, получают процентное содержание олова в сплаве.

Определение Pb

К фильтрату после отделения олова прибавляют 10 *см*³ серной кислоты (1 : 1), выпаривают до появления белых паров SO_3, охлаждают, разбавляют водой приблизительно до 150 *см*³, дают осадку сернокислого свинца осесть в течение нескольких часов и фильтруют в мерную колбу на 250 *см*³. Осадок промывают холодной водой, содержащей серную кислоту, осторожно сжигают в фарфоровом тигле, слабо прокаливают, охлаждают, смачивают несколькими каплями азотной кислоты, прибавляют несколько капель серной кислоты, выпаривают серную кислоту на песчаной бане, прокаливают и взвешивают в виде $PbSO_4$, фактор 68,30.

Определение Cu

Раствор, освобожденный от свинца, разбавляют в мерной колбе до метки, хорошо перемешивают, отбивают в стакан на 300 *см*³ 100 *см*³ раствора, что соответствует навеске в 2 *г*, разбавляют водой приблизительно до 200 *см*³ и пропускают сероводород до насыщения. Выделяющуюся сернистую медь отфильтровывают, промывают и определяют Cu тем или иным способом, как это указано на стр. 169. Из фильтрата после отделения меди определяют остальные элементы; для этого фильтрат упаривают до полного удаления сероводорода, прибавляют для окисления железа и серы 3 *см*³ перекиси водорода, кипятят несколько минут для разрушения перекиси и осаждают аммиаком. В осадок выпадают гидраты окиси марганца, железа и алюминия, в растворе — никель и цинк.

Определение Ni

Выпавшие гидраты отфильтровывают и промывают горячей водой; если при этом осадок большой, то его растворяют в соляной кислоте и снова осаждают аммиаком для полного отделения от Ni и Zn. Гидраты опять промывают и фильтрат присоединяют к первому. К фильтрату после отделения гидратов прибавляют диметилглиоксима и определяют никель, как это указано на стр. 178.

Определение Zn

Фильтрат после отделения никеля переводят в мерную колбу на 500 $см^3$, отбирают в стакан 200 $см^3$ раствора, что соответствует навеске 0,8 *г*, и определяют Zn двумя способами:

1) раствор подкисляют серной кислотой, выделяют сероводородом и определяют или весовым путем, как описано на стр. 180, или электролизом (стр. 184);

2) раствор подкисляют соляной кислотой и определяют цинк фосфатным методом (стр. 179).

Определение Mn

Выделенные аммиаком гидраты Fe, Al и Mn растворяют в подогретой слабой соляной кислоте (1 : 1), нейтрализуют раствор содой до появления неизчезающей при перемешивании мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты, после чего прибавляют 1—2 *г* уксуснокислого натрия и несколько капель уксусной кислоты. Раствор доводят до кипения, тотчас отфильтровывают выпавшие основные уксуснокислые соли железа и алюминия и промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют аммиака до насыщения, окисляют марганец перекисью водорода, отчего выпадает перекись марганца, которую отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют в фарфором тигле, прокаливают и взвешивают в виде Mn_3O_4, (фактор 0,7203) или же промытую перекись марганца растворяют в колбе Эрленмейера в титрованном растворе щавелевой кислоты с прибавлением серной кислоты и оттитровывают избыток щавелевой кислоты перманганатом.

Определение Fe и Al

Промытый осадок основных уксуснокислых солей железа и алюминия растворяют в теплой соляной кислоте, высаживают аммиаком и определяют железо и алюминий, как это указано на стр. 190.

Если в сплаве имеется фосфор, то осадок растворяют в соляной кислоте, прибавляют к раствору разбавленной серной кислоты, выпаривают до малого объема до удаления уксусной кислоты, разбавляют водой приблизительно до 100 $см^3$, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции, прибавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (1 : 2) и высаживают алюминий раствором фосфорнокислого натрия, как это указано на стр. 190. Из фильтрата определяют железо обычным способом.

Если в сплаве нет марганца, то ясно, что операция осаждения ацетатным способом опускается. Фосфор и остальные элементы определяются из отдельных навесок, как указано выше.

Анализ антифрикционных сплавов (баббитов)

Общие сведения

Антифрикционными сплавами называются белые сплавы, из которых главным образом изготовляются части вкладышей подшипников, непосредственно прилегающих к шейкам осей и подвергающихся трению.

Материал подшипникового сплава обычно состоит из основной пластичной массы, благодаря которой нагрузка распределяется равномерно на всю поверхность, и вкрапленных в эту основную массу мелких твердых частиц, непосредственно соприкасающихся с шейкой, принимающих на себя главным образом работу трения. Твердыми частицами служат обычно кристаллики сурьмы или ее химических соединений, основной же массой — олово или свинец; применяется иногда баббит с цинковой или алюминиевой основой.

В виде присадок или случайных примесей в баббитах могут находиться медь, железо, цинк, алюминий.

В баббитах обычно приходится определять следующие элементы: Sn, Sb, Pb, Cu, Fe, Zn и реже другие.

В последнее время в некоторых случаях стали применять (ввиду их дешевизны) подшипниковые сплавы со свинцовой основой, в которые для образования твердых вкраплений вместо сурьмы вводят щелочные или щелочноземельные металлы Ca, Na, K, Ba и др.; отсюда эти сплавы получили название щелочноземельных баббитов.

Примерный химический состав некоторых баббитов—стандартные баббиты по ОСТ

Марка	Sb	Cu	Sn	Pb	Примеси менее %
$Б_1$	12	5	остал.	—	0,3
$Б_2$	16	3	16	остал.	0,3
$Б_3$	15	3	12	—	0,5
$Б_4$	15	3	5	—	0,5
$Б_5$	17	0,5	—	81,5	0,5

Примерный состав некоторых щелочноземельных баббитов

Pb	Ca	Sr	Cu	Sn	Sb	Na	Ba
94,9	2,75	1,	1,35	—	—	—	—
92	2	—	2	2	2	—	—
97	—	—	—	—	—	3	—
96,5	0,4	—	—	—	—	0,3	2,8

Анализ баббитов с оловянной основой

Определение Sn

Навеску сплава в 1—3 *г* в зависимости от содержания олова растворяют в колбе Эрленмейра на 250 *см*³ в 30 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и определяют олово иодометрически, как это описано на стр. 157.

Определение Sb

1. Навеску в 1 *г* возможно тонкоизмельченного сплава растворяют в колбе Эрленмейра на 300 *см*³ в 40—50 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), насыщенной бромом, и дальше определяют Sb броматным способом, как это описано на стр. 160.

2. Навеску в 0,5—1 *г* тонкоизмельченного сплава (лучше всего опилок) растворяют в колбе Эрленмейера на 300 *см*³ в 10 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) при нагревании и определяют Sb титрованием марганцевокислым калием, как это описано на стр. 160.

Определение Cu, Pb, Fe и Zn по ОСТ 445.

Определение Cu и Pb

Навеску баббита в 2 *г* растворяют при слабом нагревании в стакане на 200 *см*³ в 25 *см*³ царской водки (1 : 5), приготовленной из HNO_3 (уд. вес 1,2) и HCl (уд. вес 1,12). По растворении кипятят до удаления бурых паров, приливают 20 *см*³ 50% раствора винной кислоты и 30% раствора едкого натра до щелочной реакции.

Полученный раствор разбавляют водой до 150 *см*³ и приливают при постоянном помешивании к 20 *см*³ 10% раствора сернистого натрия (считая на $Na_2S \cdot 9H_2O$), находящегося в стакане емкостью 350—400 *см*³. Раствор с образовавшимся осадком сернистых соединений помещают на водяную баню и держат до свертывания осадка. Осадку дают осесть, отфильтровывают его и промывают водой, содержащей 0,5% Na_2S. Осадок вместе с фильтром переносят в стакан емкостью 150 *см*³ и обрабатывают смесью 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2), 10 *см*³ воды и 5 *см*³ 50% раствора винной кислоты. Раствор фильтруют, фильтрат промывают горячей водой и еще раз осаждают сернистые металлы, как это описано выше.

Выпавшие сернистые металлы после коагуляции отфильтровывают и промывают пять раз горячей водой с 0,5% Na_2S.

Промытые сернистые металлы растворяют в 20 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2) и 10 *см*³ воды при нагревании. Полученный раствор фильтруют, промывают горячей водой, нагревают до 90° и подвергают электролизу при напряжении 2—2,2 V и силе тока 1,5—2 A, пользуясь электродами Фишера с перемешиванием электролита. Через 30 мин. приливают воды и, наблюдая свежепогруженные части электрода в течение 15 мин., проверяют полноту осаждения. Когда осаждение закончено, быстро отнимают электролитическую ванну и, не выключая тока, подставляют по очереди стакан сначала с 2% раствором H_2SO_4, а затем с чистой водой. Выключают ток и промывают катод спиртом, высушив его при температуре 100—105°, и, охладив, взвешивают.

Анод высушивают при температуре 180°, взвешивают и вычисляют количество свинца, пользуясь фактором 0,86.

Определение Fe

Раствор, оставшийся от электролиза, упаривают до объема 60—80 *см*³, бросают в него кусочек лакмусовой бумаги и, при нагревании на сильно кипящей водяной бане, приливают аммиака до посинения лакмусовой бумажки. Выпавший осадок гидрата окиси железа отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют его на фильтре в 10 *см*³ *N*-раствора соляной кислоты.

В фильтрате определяют железо колометрически, как это описано на стр. 191.

Определение Zn

В фильтрат после определения железа пропускают сероводород для осаждения цинка. Выпавший сернистый цинк отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Осадок на фильтре растворяют 2 *N*-раствором соляной кислоты, фильтрат и промывные воды собирают во взвешенный фарфоровый тигель, выпаривают до небольшого объема, прибавляют несколько капель серной кислоты, выпаривают досуха, затем до удаления свободной серной кислоты и по охлаждении взвешивают $ZnSO_4$. Фактор пересчета на Zn равен 0,4049.

Анализ баббитов со свинцовой основой

Определение Sn и Sb ведется так же, как и в баббитах с оловянной основой.

Определение Pb и Cu по ОСТ 1445

Определение Pb

Навеску баббита в 1 *г* растворяют при нагревании в стакане емкостью 200 *см*³, покрытом часовым стеклом в смеси 3 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 10 *см*³ 50% раствора винной кислоты. После полного растворения разбавляют водой до 120 *см*³ и приливают 4 *см*³ серной кислоты (1 : 1), нагревают почти до кипения и дают образовавшемуся осадку остояться в течение ночи. Затем осадок отфильтровывают через тигель Гуча, смыв предварительно со стекла в стакан частицы раствора, если они остались на нем. Затем промывают осадок в тигле сначала 1% раствором серной кислоты, а потом два раза спиртом. Тигель с осадком помещают в сушильный шкаф, где осадок просушивают при 100—105°, после чего с осадком прокаливают в фарфоровом тигле с асбестовым кольцом и по охлаждении взвешивают.

Фактор для пересчета на Pb равен 0,6832.

Перешедшее в раствор при промывании небольшое количество свинца учитывают при определении меди и добавляют к полученному по описанному методу количеству. Точность определения в марках $Б_2$, $Б_3$ и $Б_4$ 0,2%, а в марках $Б_5$ 0,3%.

Определение Cu

Фильтрат, оставшийся от определения свинца в стакане емкостью 300 *см*³, нейтрализуют 30% раствором едкого натра до щелочной реакции и затем прибавляют 30 *см*³ 10% раствора сернистого натрия (считая на $Na_2S \cdot 9H_2O$). Раствор с осадком при частом помешивании нагревают на водяной бане до свертывания осадка. Дают осадку осесть и фильтруют его еще горячим через обыкновенный фильтр. Затем промывают его два раза 2,5% раствором сернистого натрия и пять раз горячей водой. Осадок с фильтром переносят в стакан емкостью 150 *см*³ и растворяют при нагревании до кипения в 25 *см*³ 15% раствора азотной кислоты. Раствор отфильтровывают от остатков фильтра в стакан емкостью 150 *см*³, доводят объем до 80—100 *см*³, прибавляют 5 *см*³ раствора серной кислоты и выделяют медь электролизом при токе 1—1,5 А, при перемешивании электролита. В окончании процесса осаждения убеждаются, давая осаждаться меди в течение 15 мин. на свежих частях катода, для чего добавляют в ванну небольшое количество воды. По окончании электролиза, не выключая тока, быстро опускают электролитическую ванну и подставляют по очереди стаканы сначала 2% раствором серной кислоты, а затем с чистой водой. После этого выключают ток и промывают катод спиртом, быстро высушивают его при 100—105° и по охлаждении взвешивают. Точность определения 0,05%. Анод, если на нем заметно осаждение PbO_2, высушивают при 180° и по охлаждении взвешивают. Пересчитывают весь полученный PbO_2 на свинец, пользуясь фактором 0,86, и прибавляют к свинцу, полученному раннее в виде сульфата.

Метод быстрого анализа подшипникового металла

Метод дает возможность быстро провести анализ с достаточной для практических целей точностью. Общая ошибка не превышает 0,5%.

Определение Sb

Принцип см. на стр. 160.

Растворы: титрованный раствор бромноватокислого калия: 4,6390 *г* $KBrO^3$/ на 1 *л* воды; 1 *см*³ раствора соответствует 0,0100 *г* Sb.

Производство определения. 0,5 *г* тонкой стружки, а еще лучше — опилок испытуемого сплава обливают в сухой эрленмейеровской колбе на 500 *см*³ 15 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1,84) и сильно кипятят до тех пор, пока не будет заметно темных металлических частиц. После полного растворения охлаждают и осторожно при помешивании приливают 200 *см*³ воды и 30 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до кипения и, не обращая внимания на осадок сернокислого свинца, титруют раствором бромноватокислого калия с метилоранжем до обесцвечивания.

Определение Sn

Принцип см. стр. 157.

Растворы: *N*/10-раствора иода: 1 *см*³ раствора соответствует 0,005935 *г* Sn.

Производство определения. К раствору после титрования сурьмы прибавляют последовательно 10 *г* поваренной соли (NaCl pro analus), 25 *г* зерненного свинца, 20 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) и кипятят около ½ часа, все время прибавляя по каплям HCl. После этого колбу закрывают резиновой пробкой с двумя стеклянными трубками, из которых одна проходит в раствор почти до дна, а другая служит для выхода газа, и пропускают в раствор через длинную трубку ток углекислоты до охлаждения раствора до комнатной температуры. После охлаждения без предварительного фильтрования титруют олово *N*/10-раствором иода.

Определение Pb, Cu + Pb

Определение Pb

0,5 *г* тонкой стружки растворяют в стакане в 15 *см*³ крепкой серной кислоты (уд. вес 1,84) при сильном нагревании. После полного растворения раствор охлаждают и осторожно при помешивании прибавляют 15 *см*³ воды, кипятят, прибавляют еще 15 *см*³ воды, еще раз кипятят, дают отсесть выпавшему осадку сернокислого свинца и отфильтровывают его затем через маленький плотный фильтр. Осадок промывают водой, подкисленной серной кислотой [25 *см*³ H_2SO_4 (уд. вес 1,8) на 1 *л* воды], сжигают вместе с фильтром, выпаривают с несколькими каплями концентрированных азотной и серной кислот до полного удаления серной кислоты и взвешивают в виде $PbSO_4$. Полученный вес осадка умножают на фактор 0,6832.

$$Pb = \frac{a \cdot 68{,}32}{0{,}5}\,\%$$

где Q — вес осадка.

Определение Cu

Принцип. Ксантогеновокислые щелочи выделяют из растворов солей окиси меди ксантогеновокислую соль окиси меди бурого цвета

$$CuSO_4 + 2[CS(OC_2H_5) \cdot SK] = K_2SO_4 + [(CS)OC_2H_5)S]_2Cu$$

переходящую в желтую ксантогеновокислую соль закиси меди.

$$2[CS(OC_2H_5) \cdot S]_2Cu = [CS(OC_2H_5)S]_2Cu_2 + [CS(O_2C_2H_5]_2S_2$$

Ксантогеновокислую соль закиси меди $[CS(OC_2H_5) \cdot S]2Cu_2$ переводят прокаливанием в окись меди и взвешивают.

Реактивы: 10% водный раствор ксантогеновокислого калия. Ксантогеновокислый калий приготовляется смешением сернистого углерода с алкогольным раствором едкого натра.

Производство определения. К фильтрату после отделения свинца прибавляют 5 *г* виннокаменной кислоты, нагревают до растворения, прибавляют аммиака до слабощелочной реакции, охлаждают, медленно прибавляют 10% водный раствор ксантогеновокислого калия до окончания выпадения желтого осадка и осадок сбивают в плотные хлопья. Затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до исчезновения аммиачной реакции, помещают вместе

с фильтром в тигель, сжигают, прокаливают и по охлаждении в эксикаторе взвешивают в виде CuO. При перечислении на медь пользуются фактором 0,7989.

Определение Zn

Принцип см. стр. 221.

Реактивы:

1. (раствор желтого синькали): 21,63 *г* $K_4Fe(CN)_6$ + 5 *г* Na_2CO_3 на 1 *л* воды; 1 *см*³ раствора соответствует 0,005 *г* Zn.

2. (0,1% раствор железоаммиачных квасцов + 5 *см*³ 3% уксусной кислоты.

Производство определения. Фильтрат после высаждения меди титруют раствором желтого синькали до тех пор, пока капля титруемого раствора не дает в узком сосуде при рассматривании через проходящий свет едва заметного окрашивания (можно также пользоваться капельной пробой).

Анализ щелочно-земельных баббитов

Принцип. Навеску баббита в виде мелкой стружки нагревают с ртутью до тех пор, пока металлы не переходят в амальгаму, после чего последнюю разлагают водой. При этом Ca и Na превращаются в гидраты окисей. Углекислым газом кальций переводят в нерастворимый карбонат, который остается в осадке. Осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют Na.

Определение Na

Навеску баббита 4 *г* растворяют в 1,5 *см*³ ртути и 150—200 *см*³ воды в стакане емкостью 500 *см*³. По растворении стружки, что продолжается 25—30 мин., пропускают углекислый газ в течение 15 мин., все время нагревая раствор.

Нагревать раствор надо для того, чтобы предотвратить образование двууглекислого кальция.

Выпавший осадок углекислого кальция вместе с ртутью отфильтровывают декантацией и промывают горячей водой. Фильтрат кипятят в течение 10—15 мин.

Если в растворе присутствует двууглекислый кальций, то при кипячении кальций переходит в карбонат, который выпадает в осадок. Последний отфильтровывают и присоединяют к главному осадку. Фильтрат после отделения кальция охлаждают и титруют *N*/10-раствором HCl с индикатором метилоранцем; 1 *см*³ *N*/10-HCl соответствует 0,0023 *г* Na.

Определение Ca

Осадок углекислого кальция промывают в колбе декантированием 5% раствором уксусной кислоты, отфильтровывают через фильтр, который употребляли для первого фильтрования, и промывают несколько раз 5% раствором уксусной кислоты. Фильтрат нейтрализуют до слабокислой реакции и пропускают сероводород. При этом

свинец выпадает в осадок в виде PbS, его отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей уксусную кислоту и сероводород.

Фильтрат после отделения свинца кипятят для удаления сероводорода и нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции. Раствор нагревают до кипения и прибавляют 10 *см*³ горячего 10% раствора щавелевокислого аммония. Осадку дают отстояться, затем отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтр с осадком бросают в ту колбу, где производилось осаждение, приливают 100 *см*³ горячей воды и 20 *см*³ H_2SO_4 (1 : 1).

Раствор нагревают до 80—90° и титруют *N*/10-раствором $KMnO_4$ до появления розового окрашивания. Количество кубических сантиметров $KMnO_4$, пошедшего на титрование, умножают на титр $KMnO_4$ по Ca, делят на навеску и получают содержание кальция в щелочноземельном баббите.

Определение Pb

Свинец определяют, как в баббитах со свинцовой основой (стр. 215).

ПОДСОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Огнеупоры

Огнеупорные изделия в металлургической промышленности получили весьма большое распространение. Ни один действующий агрегат, работающий при высоких температурах, не может обойтись без применения того или иного сорта огнеупорного кирпича или материала. Огнеупоры представляют собой такие изделия, которые способны выдерживать высокую температуру (не ниже 1600°) и ее резкие колебания, хорошую стойкость против расплавленных шлаков, золы и хорошую сопротивляемость печным газам. Кроме того от огнеупорных материалов требуются и соответствующие механические качества — прочность, способность выдерживать нагрузку при высоких температурах и т. д.

Помимо химического анализа огнеупорные материалы подвергаются и ряду других исследований, в частности на механическую прочность, устойчивость под нагрузкой при высокой температуре, теплопроводность, сопротивляемость огнеупоров переменным температурам, сопротивляемость влиянию шлаков, пористость, прочность и газопроницаемость; производятся и микроскопические исследования.

В металлургической промышленности нашли широкое распространение такие огнеупоры, как динас, шамот, магнезит, хромистый железняк, хромистый магнезит, тальк и другие.

Первые три типа огнеупорных изделий получили в СССР массовый масштаб изготовления и применения; что касается трех остальных видов, то эти типы огнеупорных изделий не получили еще должного распространения, хотя уже есть коренной сдвиг в этом направлении.

Огнеупоры по содержанию в них кремнезема и глинозема могут быть разделены на три класса: 1) кислые, 2) основные и 3) полукислые.

Кварцевый или кислый кирпич изготовляется преимущественно из кварца с добавлением незначительного количества связующего материала. В качестве такового обычно применяется известь в виде известкового молока, иногда и глина. Сырьем для производства кварцевого кирпича служат кварциты. Кварцит подвергается дроблению и размельчается до определенной величины зерна, смешивается с известковым молоком, добавляемым около 2%; полученная масса идет на формовку кирпича. Кирпич просушивается и обжигается при температуре 1460—1500°. Полученный материал носит название динаса. Аналогичным путем изготовляется динас с применением в качестве связующего материала глины.

Основные виды огнеупорного кирпича содержат 30—40% глинозема. В качестве сырья для их изготовления применяют шамот (сильно обожженная при температуре 1300—1350° огнеупорная глина) и сырую глину для связывания. После соответствующего измельчения шамот смешивается с глиной, далее формуется и кирпич подвергается с последующим обжигом при температуре 1300—1400°. Такой кирпич называется шамотом.

Теоретически количество Al_2O_2 в шамотовом кирпиче, если не вводить каких-либо искусственных добавок, не должно превышать 46%, что следует из химического состава глины. Глина представляет гидросиликат алюминия $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. При обжиге шамотного кирпича содержащаяся в нем вода уходит, и содержание окиси алюминия может быть вычислено по модулю:

$$\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} 100 \approx 46\%$$

Полукислые огнеупорные кирпичи изготовляются из смеси глины, шамота и кварца и содержат 13—30% Al_2O_3 и 60—85% SiO_2.

Наконец магнезитовый кирпич приготовляется из предварительно обожженного магнезита, он содержит 2—3% SiO_2, 1—2% AlO_2, 1—2% Fe_2O_3, 1—2% CaO и 83—88% MgO.

Ниже приводятся таблицы анализов кислых основных и полукислых огнеупорных изделий.

Анализ кислых основных и полукислых огнеупорных изделий

Наименование кирпича	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Щелочн.
Динас (известковокварцевый кирпич)	95,07	1,56	0,92	1.75	0,06	0,70
	95,28	2,53	0,64	1,30	0,17	0,08
	96,25	0,88	0,79	1,85	0,14	0,39
Динас (глиноземный-кварцевый кирпич)	92,08	6,34	0,44	0,28	0,22	0,64
	94,32	3.68	0,67	0.23	0,10	0,94
	86,42	11,30	0.87	0,18	0,13	1,10
Шамотный кирпич	59,28	42,52	1,92	0,20	0,25	1,83
	52,50	43,60	1,60	0.56	0,48	1,22
Полукислый огнеупорный кирпич	75,18	21,83	1,75	0,50	0,16	0,62
	65,81	29,71	1,76	0,64	0,65	1,43
	83,71	13,03	1,03	0,26	0,31	1,66

Химический анализ огнеупорных изделий

Динас, шамот и полукислый кирпич в кислотах нерастворимы, поэтому анализ начинают с процесса сплавления. Для сплавления с целью перевода анализируемого вещества в растворимое состояние удобнее брать не поташ (K_2CO_3, температура плавления 894°) и не соду (Na_2CO_3, температура плавления их 853°), а углекислый калий-натрий ($KNaCO_3$), температура плавления которого много ниже, чем у вышеуказанных солей.

Сплавление производится исключительно в платиновом тигле.

Навеску 1,5 *г* тонкоизмельченного материала (глины, кирпича) смешивают в платиновом тигле с 5—6 *г* углекислого калия-натрия при помощи платиновой проволоки. Тигель помещают в муфельную печь и очень осторожно начинают нагревать, постепенно повышая температуру. Процесс сплавления не следует форсировать, так как выделяющийся угольный ангидрид вспучивает расплавляющуюся массу, которая может быть частично выброшена из тигля. В виде очень грубой схемы реакцию сплавления можно выразить таким условным уравнением:

$$(Me)SiO_3 + NaKCO_3 = (Me)O + CO_2 + KNaSiO_3$$

После того как сплав получает однообразную расплавленную массу и выделение пузырьков CO_2 прекращается, тигель еще охлаждают в холодной воде, поддерживая его щипцами. Вследствие неравенства коэфициентов расширения сплава и платины сплав отстает от стенок и иногда так удачно, что если опрокинуть тигель вверх дном и слегка постучать по дну палочкой, то из него выпадет застывший сплав (в фарфоровую чашку). Дальше тигель споласкивают горячей соляной кислотой, слабой концентрации, применяя в нужных случаях и крепкую, и при помощи стеклянной палочки с резиновым наконечником тщательно очищают тигель, смывая остатки сплава горячей дестиллированной водой в фарфоровую чашку.

Процесс обработки сплава соляной кислотой надо вести очень осторожно, избегая появления и возможной потери брызг от выделяющегося угольного ангидрида, выделяющегося в результате реакции избытка $NaKCO_3$ с HCl по уравнению:

$$KNaCO_3 + 2HCl = KCl + NaCl + CO_2 + H_2O$$

Кремнекислый натрий при взаимодействии с соляной кислотой дает кремневую кислоту:

$$KNaSiO_3 + 2HCl = KCl + NaCl + H_2SO_3$$

окислы металлов CaO, MgO, Fe_2O_3 и Al_2O_3 дают соответствующие соли:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$
$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl + 3H_2O$$
$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$

Дальнейшая операция имеет целью превратить всю кремневую кислоту как выделившуюся в виде студенистой массы, так и оставшуюся в растворе (гидрозоль) в нерастворимое состояние. Средством для этого служит повторное выпаривание раствора на песчаной или лучше на водяной бане и введение в раствор ионов водорода путем прибавления HCl.

Определение SiO_2

Содержимое чашки выпаривают досуха. К получившемуся остатку добавляют 5—10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и раствор снова выпаривают.

Для гарантии образования нерастворимой формы кремневой кислоты рекомендуется процесс обработки остатка соляной кислотой с последующим выпариванием повторить. Получившийся после выпаривания остаток смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и кремневую кислоту отфильтровывают через быстрофильтрующий фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью на 300 *см*³.

Осадок кремневой кислоты тщательно промывают горячей водой до удаления ионов хлора, затем его вместе с фильтром переносят в тигель, который помещают в муфельную печь и при постепенном подогреве прокаливают при температуре 900—1000° до постоянного веса.

При прокаливании кремневая кислота теряет элементы воды и по уравнению:

$$H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$$

дает кремневый ангидрид, который взвешивается.

Приведенное уравнение выражает только конечный результат постепенной дегидротации кремневой кислоты. В действительности же происходит ряд реакций, при которых образуется ряд поликремневых кислот, состав которых можно выразить общей формулой:

$$H_2SiO_3 \cdot nH_2O$$

где $m > n$ и только в предельном случае $m = n$.

Результат анализа выражается в процентах SiO_2.

Определение Fe_2O_3 и Al_2O_3

Из мерной колбы берут пипеткой 100 *см*³ раствора, переносят в стакан и определяют Fe-Al, Ca и Mg следующим образом: раствор нагревают до кипения и соли закиси железа, которые мотут присутствовать, переводят в окисные подкислением раствора 1—2 *см*³ азотной кислоты (уд. вес 1,2).

Для образования гидрогельной формы Al_2O_3 и Fe_2O_3, а также для удержания соли окиси магния в растворе добавляют 10—15 *см*³ 10% раствора NH_4Cl. Раствор нагревают до кипения и осаждают железо и алюминий аммиаком, давая последний в весьма незначительном избытке. Через 5—10 мин. выпадающий осадок гидрата окиси алюминия и железа отфильтровывают, собирая фильтрат в эрленмейеровскую колбу емкостью на 500 *см*³. Осадок на фильтре тщательно промывают горячей водой до удаления ионов хлора, переносят в тигель, прокаливают сначала при низкой температуре, а затем при высокой — до постоянного веса.

Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают осадок в виде полуторных окислов.

Для определения Fe отбирают пипеткой вторую порцию раствора и из нее определяют железо по методу Рейнгардта (стр. 16).

Определение CaO

Полученный фильтрат после отделения полуторных окислов нагревают до кипения и осаждают Ca_2 горячим насыщенным раствором 10—15 *см* щавелевокислого аммония. Раствор вместе с выпав-

шим осадком кипятят в течение ½—1 часа; при этом осадок делается крупнозернистым и легко фильтрующимся. Осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в химический стакан емкостью на 500 *см*³, промывают горячей водой до удаления ионов хлора и переносят в эрленмейеровскую колбу, в которой велось осаждение Ca. Приливают в колбу 200—300 *см*³ горячей воды и 30—40 *см*³ серной кислоты (1 : 3), раствор подогревают до температуры 80—90° C; выделившуюся свободную щавелевую кислоту титруют хамелеоном до появления малиновой окраски раствора:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + C_2O_4H_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5C_2O_4H_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Зная титр хамелеона, производят подсчеты на содержание CaO в анализируемом веществе.

Определение MgO

Фильтрат после отделения щавелевокислого кальция сгущают выпариванием до небольшого объема. К раствору добавляют 15—20 *см*³ 10% раствора кислого фосфорнокислого натрия и аммиака по каплям до нейтрализации и далее примерно в количестве 1/3 от объема имевшегося раствора:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O$$

При осаждении солей окиси магния рекомендуется перемешивать раствор стеклянной палочкой, избегая соприкосновения ее со стенками стакана. Раствор оставляют в теплом месте и через 8—10 час. выпадающий осадок фосфорноаммонийномагниевой соли отфильтровывают, промывают 2,5% раствором аммиака до удаления ионов хлора, переносят в тигель, прокаливают и взвешивают в виде пирофосфорного магния:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Полученный результат умножают на фактор 0,2184, чем определяется процентное содержание MgO.

Топливо

На металлургических заводах в качестве основного топлива применяются обычно кокс, антрацит, каменный уголь и мазут. Довольно значительное применение получил также и газ, получаемый на генераторных установках и от доменных печей (доменный или колошниковый газ).

Практика заводских химических лабораторий сталкивается в своей работе повседневно с анализом твердых видов топлива (каменного угля и кокса); надобность в анализе мазута, обычно производимом в отношении температуры вспышки и удельного веса, встречается значительно реже. Особенно сильное распространение получил газовый анализ.

Ниже приводятся описания методов анализов твердых видов топлива, за исключением дров.

Торф, принадлежащий к естественному виду топлива, представляет продукт разложения преимущественно луговой и болотной растительности: тростников, камышей, осоки, мхов и пр.

Степень разложения указанной выше растительности обусловливает торф того или иного качества. Торф древнего происхождения бурого цвета, сравнительно легкий: — вполне разложившийся; торф недавнего происхождения имеет неразложившиеся до конца растительные остатки. Залежи торфа в СССР достигают громадных размеров. На торфе работают построенные недавно электрические станции — Шатурская, Богородская, Ярославская и др. В последнее время значительно возрастает потребность в торфе в текстильной, металлургической, химической и других отраслях промышленности.

Начавшаяся химическая переработка торфа открывает богатейшие перспективы его использования не только в виде торфяного кокса, но и продуктов сухой перегонки. Проводившиеся опыты переплавки железных руд на торфяном коксе, а затем на торфе дают возможность надеяться на внедрение торфа в металлургической промышленности в больших количествах.

Торф добывается из болот или ручным способом или при помощи механизмов: фрезерный торф, гидроторф, резной и др.

В добываемом торфе содержание воды достигает 90%; удаление воды производится обычно просушиванием торфа на воздухе. Торф, применяющийся уже в виде топлива, содержит обычно 20—30% воды.

Анализы торфа различных месторождений СССР и Германии

Название торфа и место добычи	Химический состав торфа						
	C	H_2	O_2	N_2	S	Зола *A*	H_2O *W*
Ириновский сухой торф (Ленинградской области)	56,4	5,56	27,06		0,06	10,84	—
Фряновский торф (Ивановская промышленная область	35,7	3,70	23,08		—	7,80	29,0
Добыкинский торф (Литва)	32,3	6,10	40,20		—	5,60	15,8
Воздушносухой торф (Верхние Бобрики)	38,10	3,38	17,24	0,28	0,74	18,96	21,30
Сухой торф (Ольденбург)	50,59	4,71	34,75	1,01	0,29	8.05	—

Химический состав бурых углей различных месторождений

Название бурого угля и его месторождение	Химический состав сырого угля в %						
	C	H_2	O_2	N_2	S	Зола *A*	Вода *W*
Богословский район (Северный Урал)	41,5	2,5	18,7		—	12,0	33.6
То же	52,3	3,1	18,6		0,24	6,08	12,36
Челябинский	59,13	3,5	17,2	1,2	0,87	4,90	12,03
Хабаровский	52,1	3,9	21,97		0,15	4,0	22,6
Рейнский (Зап. Германия)	31,8	2,16	12,1	0,3	0,15	3,1	50,0

Теплопроизводительная способность торфа и других видов твердого топлива вычисляется по формулам Дюлонта, Общества германских инженеров или Менделеева.

По Дюлонгу:

$$Q = \frac{8140C + 34500\left(H - \frac{C}{8}\right) + 2500S}{100} \text{ кал.}$$

По Обществу германских инженеров:

$$Q = \frac{8100C + 29000\left(H - \frac{C}{8}\right) + 2500 - 600w}{100} \text{ кал}$$

По Менделееву:

$$Q = 81C + 300H - 26(O + S)$$

Теплотворная способность беззольного и безводного торфа:

$$Q_e = 5500 - 5600 \text{ кал}$$

Безводный торф с 10% золы:

$$Q_e = 5500 - 5000 \text{ кал}$$

Торф с 10% золы и 40% воды:

$$Q_e = 2700 - 2800 \text{ кал}$$

Бурый уголь является продуктом более раннего в геологическом смысле происхождения, чем торф. При тщательном изучении бурого угля видно, что бурый уголь является так же продуктом разложения, как и торф, но образовавшимся в предыдущие геологические эпохи. По самому процессу разложения бурый уголь — продукт более углеродистый, чем торф; содержание в нем водорода и кислорода значительно ниже. Бурый уголь представляет, однако, неполное разложение растительных организмов; в нем можно наблюдать не только растительные клетки, но даже части растений. При нагревании бурого угля появляются в результате перегонки кислые продукты, аналогичные получаемым при тех же условиях из дерева и торфа. Кроме того в буром угле так же, как и в торфе, содержится довольно значительное количество гигроскопической влаги. Содержание воды в буром угле колеблется от 20 до 30% и золы от 8 до 15%, кроме того нередко в нем содержится также довольно значительное количество серы, доходящей до 3—4%.

Теплопроизводительная способность бурого угля, вычисленная по формулам Дюлонта и Общества германских инженеров, будет:

для беззольного и безводного бурого угля . . .	$Q_e = 6000 - 6500$ *кал*
„ безводного угля с 10% золы	$Q_e = 5500 - 6000$ *кал*
„ угля с 10% золы 20% воды	$Q_e = 4000 - 4500$ *кал*

Бурый уголь вследствие значительного содержания золы, влаги и серы является низкосортным топливом. Кроме того он подвергается сравнительно быстрому выветриванию ввиду легкой окисляе-

мости на воздухе находящихся в нем органических соединений и пирита (FeS_2).

Выветривание сопровождается пылеобразованием и сохранение такой пыли сопряжено с опасностью разогревания до возможной температуры самовозгорания. В последнее время бурый уголь находит большое применение в виде пылевидного топлива; на последнем работает, например, Каширская электрическая станция:

Классификация каменных углей, принятая XII геологическим конгрессом

Классы		Содержание в %					Q
		Летуч. вещест.	H_2O	C	H	O+N	
A	Антрациты и тощие угли	3—12	—	90—95	2,0—4.5	3,0— 5,5	8000—8600
B+C	Битуминозные угли (коксовые, кузнечные газовые и сухие)	12—40	—	70—90	4,5—6,0	5,5—20,0	6600 - 8900
Д	Полубитуминозные угли (бурые угли лигниты)	—	>6	45--76	6,0—6,8	26,0—45,0	4000—7200

Приведенная выше таблица дает химический состав наиболее качественных углей: обычно содержание серы и золы значительно превосходит указанные пределы.

Каменный уголь. По химическому составу каменный уголь значительно отличается от бурого угля, главным образом большим содержанием летучих, меньшим содержанием влаги и большой теплотворной способностью.

Обычно пользуются старой классификацией Грюнера, имеющей только каменные угли без антрацитов с более детальной их характеристикой. В этой классификации приводится процентное содержание составных элементов каменных углей, далее указано отношение суммы $(O_2 + N_2) : H_2$, количество и свойства получающегося кокса.

Классификация каменных углей по Грюнеру

Классы каменных углей	C	H_2	O_2+N_2	$\frac{O_2+N_2}{H_2}$	Выход кокса	Содер. летучих %	Свойства кокса
1. Сухие длиннопламен. .	75—80	5,5—4,5	19,5—15	4—3	50—60	50—40	Порошковатый или слабоспекающийся
2. Жирн. длиннопламен. .	80—85	5,8—5,0	14,2—10	3—2	60—68	40—32	Спекающийся сильно вспученный
3. Жирн. кузнечные . .	84—89	5,5—5,0	11,0—5,5	2—1	68—74	32—26	Спекающийся средней плотности
4. Коксовые .	88—91	5,5—4,5	6,5—4,5	1,0	74—82	26—18	Спекающийся очень плотный блестящий
5. Тощие или антрацитов..	90—93	4,5—4,0	5,5—3,0	1,0	82—90	18—10	Порошковатый или слабоспекающийся

Первые два класса углей классификации Грюнера получили большее распространение в газовом производстве и в качестве топлива для паровых котлов; третий тип угля применяется преимущественно в кузнечных горнах; четвертый, идущий исключительно для производства кокса, дает твердый осадок после перегонки с максимальной прочностью и пористостью; наконец пятый класс идет для домашнего обихода и частично в газогенераторы.

Содержание серы в каменном угле не должно быть выше 1—1,5%; содержание воды колеблется между 3 и 5%.

Классификация донецких каменных углей

Название углей	Торговая марка	Содержание в беззольной и безводной массе: C	H_2	O_2+NO_2	В том чис. N_2	Летучих	Лет. серы	$Q^{л}_{н}$ Cal	$W^{р}$ %	Характеристика кокса
1. Длиннопламенный . .	Д	79,9	5,7	14,4	1,8	47	4,5	7500	7,1	Неспекшийся порошкообразный
2. Газовый . .	Г	83,0	5,6	11,4	1,7	42	3,4	7850	6,0	Слабоспекшийся вспученный рыхлый
3. Паровичный жирный . .	ПЖ	88,8	5,2	6,0	1,7	28	2,1	8350	3,5	Спекшийся умеренно плотный
4. Флотский .	Ф	89,5	5,1	5,4	1,7	25	1,5	8400	3,0	Спекшийся плотный
5. Коксовый .	К	90	4.8	5,0	1,7	23	2,0	8350	3,0	Спекшийся плотный
6. Паровичный спекающ. .	ПС	91,0	4.6	4.4	1,7	17	2,5	8450	3,0	Спекшийся плотный
7. Тощий . .	Т	91,7	4.3	4,0	1,7	14	2,3	8450	3,0	Неспекшийся порошкообразный
8. Антрацит .	А	96,0	2,0	2,0	—	4,5	2,0	8150	4,7	Неспекшийся порошкообразный

Антрацит отличается от каменного угля значительно меньшим содержанием летучих веществ, большим количеством углерода, небольшим содержанием золы и влаги. Антрацит имеет почти постоянный мало колеблющийся химический состав, поэтому классифицируется преимущественно по крупности кусков.

Сорт	Марка	Величина куска *мм*
Плита и кулак	АП	Больше 125
Крупный орех	АК	125—25
Мелкий орех	АМ	25—13
Семячко	$АС_1$	13—6
Зубок	$АС_2$	6—3
Штыб	АШ	6—0
Рядовой со штыбом . .	АРШ	125—0

Кокс, получивший большое распространение в металлургической промышленности и добывающийся путем сухой перегонки каменного угля (см. классификацию каменного угля по Грюнеру и донецких каменных углей), имеет следующий элементарный состав.

Химический состав кокса

Кокс	Содержание в %							
	C	H	O	N	S	P	Зола *A*	Влага *W*
Доменный (рурский) . . .	87,95	0,35	1,17		1,15	—	8,88	0,50
Литейный (рурский) . . .	87,63	0,56	1,39		1,03	—	9,17	0,22
Доменный (бельгийский) .	81,05	0,38	1,38		1,22	0,03	12,0	3,94
Газовый (верхнесилезский)	88,20	0,80	1,9	1,2	1,2	—	3,7	3,20
Донецкий (донецкий)	74,79	—	—	—	1,76	—	12,93	10,52
Полукокс (вестфальский) .	84,90	3,90	7,5	1,9	1,8	—	12,80	—

Теплотворная способность колеблется в пределах от 7000 до 7500 *кал*. Удельный вес кокса (действительный) — от 1,72 до 2,12; твердость, являющаяся одним из важнейших свойств кокса, колеблется от 90 до 230 *кг/см*^{2}.

Исследование топлива

В химической лаборатории металлургических заводов при анализе твердого топлива определяют содержание влаги, золы и летучих и выход кокса, содержание серы, теплотворную способность и, значительно реже, производят элементарный анализ.

Определение влаги

Навеску тонкоизмельченного угля в количестве 2—3 *г* отвешивают в стеклянной бюксе или на часовых стеклах, помещают в сушильный шкаф, просушивают в течение 2—3 час. при температуре 105—110°, помещают в эксикатор и взвешивают. Операцию просушивания повторяют до получения постоянного веса.

Потеря в весе, выраженная в граммах, умноженная на 100 и деленная на навеску, дает содержание влаги в топливе в процентах.

Определение золы

Навеску тонкоизмельченного угля в количестве 1—2 *г* помещают в фарфоровый или лучше в платиновый тигель. Тигель ставят в муфельную печь и прокаливают до постоянного веса в течение 2—3 час. Прокаливание, во избежание потери золы от выделения летучих и интенсивного сгорания угля, ведут сначала при низкой температуре, постепенно доводя ее до 800—900°. Прокаливание можно вести также и на горелке, но процесс определения золы в этом случае значительно затягивается.

После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вес золы, умноженный на 100 и разделенный на навеску, дает процентное содержание золы в топливе. Для перечисления содержания золы на абсолютно сухое вещество нужно сделать пересчет по следующей формуле: $A = \frac{100B}{100C}$, где B — процентное содержание золы

во влажном топливе, C — содержание влаги в анализируемом топливе и A — искомый процент золы при абсолютно сухом состоянии его.

Определение летучих и выхода кокса

Для определения летучих чаще всего применяется платиновый тигель; при отсутствии платинового тигля можно пользоваться и фарфоровым тиглем, хотя применение последнего не только удлиняет продолжительность анализа, но дает и недостаточно точные результаты определения. Платиновый тигель желателен следующих размеров: высота около 30 *мм* и диаметр 25 *мм*.

Навеску каменного угля 1 *г* помещают в платиновый тигель, закрывают плотно платиновой крышкой и тигель переносят на треугольник. Нагревание ведут на бунзеновской горелке, стараясь нагревать тигель так, чтобы пламя горелки лишь слегка касалось дна тигля.

Нагревают уголь до полного прекращения летучих, что заметно или по отсутствию языков пламени из-под крышки тигля или по отсутствию выделения летучих. Тигель переносят в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

При пользовании фарфоровым тиглем часто после нагрева тигля на стенках крышки появляются сконденсировавшиеся частички летучих темного цвета. Для правильного определения летучих и выхода кокса требуется дополнительный нагрев крышки, для чего пламя бунзеновской горелки направляют сверху вниз, нагревая почти докрасна крышку тигля и тем самым освобождая ее от налета.

Содержание кокса выразится: $\frac{100a}{b}$ %, где a — полученный вес кокса, а b — навеска топлива.

Для перечисления выхода кокса на сухое вещество производят следующий подсчет:

$$A = \frac{100B}{100 - C}$$

где B—найденный процент кокса, C—процент влаги в данном топливе.

При характеристике кокса следует отметить его внешний вид: цвет, блеск, степень спекаемости и пр.

Определение летучих веществ производится путем вычитания из 100 *г* топлива веса получившегося кокса, включая в него и вес золы. Уменьшая полученное содержание летучих на соответствующий процент влаги, содержащейся в топливе, получают выход безводных летучих.

Определение S

Серу в топливе различают двух видов: 1) встречающуюся в неокисленном состоянии и связанную с металлом (железный колчедан) или в виде органических соединений и 2) окисленную серу (гипс).

При сжигании топлива часть серы может остаться в золе — это сера нелетучая, часть же ее переходит в форму летучих соединений, давая серу летучую. Летучая и нелетучая сера в сумме дают общее

содержание серы в топливе. Наибольшее распространение определения общего содержания серы получил способ Эшке.

Навеску тонко измельченного топлива в 1 *г* помещают в фарфоровый или лучше в платиновый тигель, прибавляют 3—5 *г* смеси Эшке [1], состоящей из 2 ч. обожженной окиси магния MgO и 1 ч. безводной соды, Na_2CO_3, и тщательно перемешивают платиновой проволокой; затем насыпают небольшой слой Эшке сверху всей смеси и тигель ставят в муфельную печь. Подогревание вначале ведут на слабом пламени, после удаления паров воды — усиливают, доведя до температуры 800—900°. После того как вся масса принимает однородный цвет (белый, желтоватый или сероватый), тигель охлаждают и содержимое переводят в химический стакан емкостью на 300—400 *см*^{3}. Пристающие к стенкам тигля частички смеси смывают горячей водой в стакан, всю массу разбавляют 50—100 *см*^{3} воды, нагревают раствор до кипения и для окисления могущих присутствовать в растворе сернистых и сернистокислых соединений добавляют бромной воды до пожелтения (насыщенного при обыкновенной температуре раствора брома в дестиллированной воде). Раствор кипятят в течение 20—25 мин. и нерастворившийся остаток отфильтровывают, собирая фильтрат в химический стакан. Остаток на фильтре промывают несколько раз горячей водой и отбрасывают.

Полученный фильтрат, содержащий серную кислоту, подкисляют 10—15 *см*^{3} крепкой соляной кислоты (при этом присутствующий в растворе бром выделяется, окрашивая раствор в желтый цвет), нагревают до кипения и кипятят до удаления брома и осаждают серную кислоту кипящим 10% раствором хлористого бария, давая последнего 15—25 *см*^{3}. Раствор еще некоторое время кипятят и дают выделившемуся осадку сернокислого бария отстояться в теплом месте в течение нескольких часов. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой до удаления ионов хлора, прокаливают и взвешивают в виде сернокислого бария ($BaSO_4$); путем соответствующих перечислений, умножая полученный вес на фактор 0,1373, определяется общее содержание серы в топливе.

Элементарный анализ топлива

Элементарный анализ топлива состоит в определении в нем C и H_2. Обычно для анализа применяется газовая печь, имеющая трубку из тугоплавкого стекла, одним концом соединенную посредством тройника с двумя газометрами, наполненными один кислородом и другой воздухом, и другим концом с поглотителями образующихся после сгорания топлива воды и угольного ангидрида (CO_2).

В качестве аппарата для поглощения воды применяют U-образную трубку, наполненную хлористым кальцием, и для поглощения угольного ангидрида — калиаппарат, наполненный раствором едкого калия. Аппараты соединены с трубкой при помощи плотно вставленных резиновых пробок.

---

[1] Лучше брать точно отвешенное количество смеси, определив содержание серы из отдельной пробы.

Весь аппарат для элементарного анализа изображен на рис. 35 [1]: *А* — печь для сжигания, *Б* — трубка из тугоплавкого стекла, *В* — U-образная трубка, наполненная хлористым кальцием, и *Г* — калиаппарат.

В конце трубки, связанной с поглотителями, на расстоянии 5 *см* от края, помещается небольшой медный цилиндрик *а*, затем далее идет слой крупнозернистой окиси меди *б* длиной около 45 *см*, закрываемый коротким цилиндриком меди *в*; далее в трубке остается свободное пространство *г* длиной 10—15 *см* для установления фарфоровой лодочки с навеской испытуемого топлива и трубка закрывается медным цилиндриком *д* длиной 10—15 *см* на расстоянии 5 *см* от другого края: в том случае если присутствует в топливе сера, часть окиси меди, расположенной у поглотителей, заменяют хромовокислым свинцом для поглощения образующихся сернистых соединений.

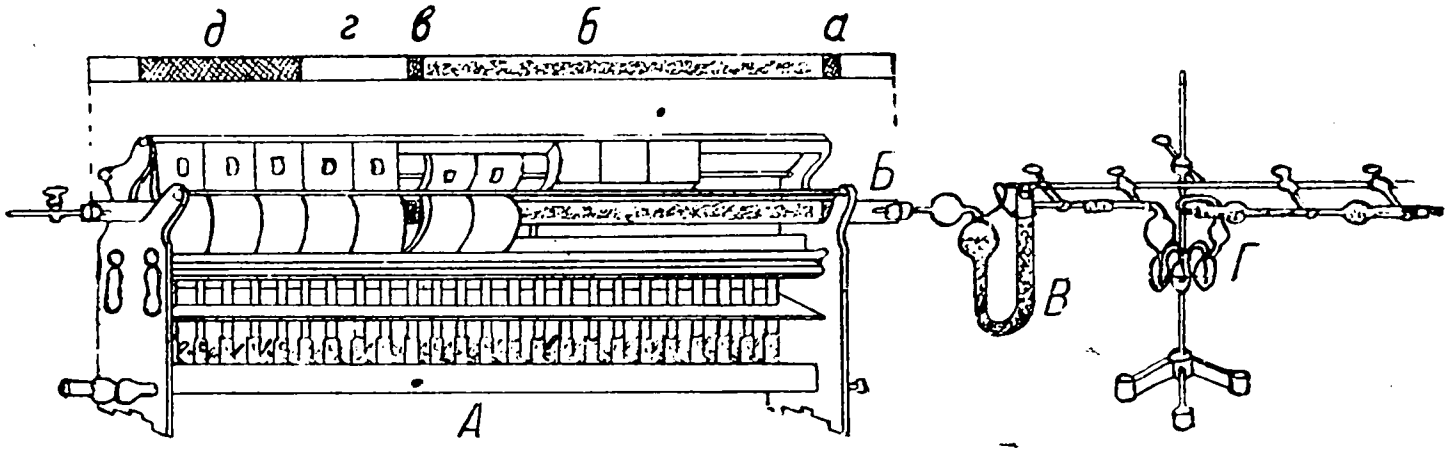

Рис. 35. Печь для сжигания топлива.

Кислород, применяемый для окисления анализируемого топлива, и воздух перед поступлением в трубку должны быть предварительно очищены от угольного ангидрида и воды, для чего по пути их следования помещают две U-образные трубки, наполненные последовательно хлористым кальцием и натронной известью, а также склянку Дрекселя с серной кислотой.

Само определение производится следующим образом. После того как аппарат собран с соблюдением указанной выше последовательности, трубку начинают медленно подогревать, пропуская в незначительном количестве ток кислорода. Спустя 1—1½ час., печь охлаждают, останавливают кислород, разъединяют поглотители и через 15—20 мин. взвешивают их, уравняв в них давление. После взвешивания поглотители снова присоединяют к трубке.

С противоположного конца трубки вставляют фарфоровую лодочку с навеской топлива 0,5—1 *г* (топливо должно быть предварительно просушено), затем быстро помещают медный цилиндрик в трубку, закрываемую резиновой пробкой, связанной отверстием с кислородом.

Подогревание производится при медленном токе кислорода — постепенно с противоположных концов трубки, и после того как часть трубки, содержащая окись меди, будет нагрета до температуры 500—600°, начинают постепенно подогрев и самой лодочки.

---

[1] Рисунок взят у Вильямс. Основные свойства топлива и способы его определения.

После окончания процесса сжигания для полного удаления продуктов окисления топлива пропускают через трубку сначала кислород, а затем воздух. После удаления из трубки кислорода, дав охладиться печи, разъединяют поглотительные приборы и взвешивают их.

Привес U-образной трубки с $CaCl_2$ дает содержание воды, а привес калиаппарата — содержание CO_2. Производя соответствующее вычисление, определяют в топливе водород и углерод.

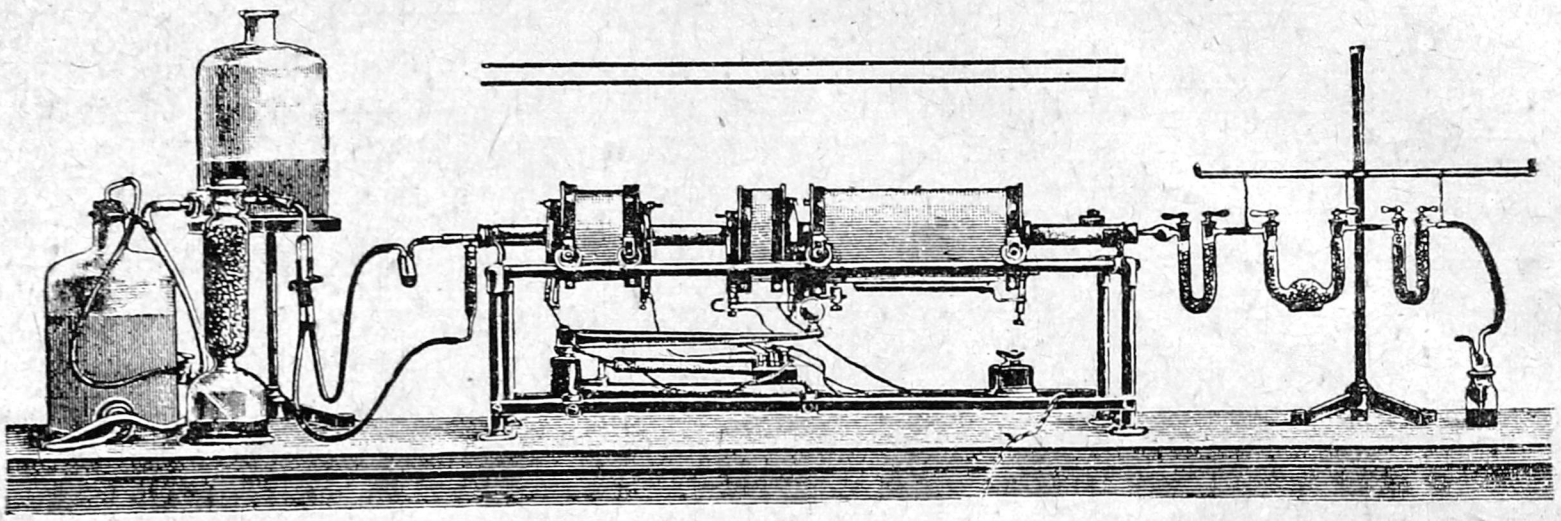

Рис. 36. Печь Гереуса.

Можно пользоваться также и электрической печью Гереуса (рис. 36), но в этом случае рекомендуется брать не стеклянную трубку, а прозрачную кварцевую.

Определение теплотворной способности топлива

Обычно теплотворная способность определяется калориметрическим методом.

Первым основоположником этого метода явился Бертло, применивший для сжигания топлива закрытую бомбу, обложенную с внутренней стороны платиной. Высокая стоимость платины явилась, однако, большим недочетом, который впоследствии был устранен Малером, применившим вместо платины кислотоупорную эмаль. В настоящий момент калориметры Малера, усовершенствованные Крокером, являются наиболее распространенными (за последнее время большое распространение получили бомбы, изготовляемые из кислотоупорной стали).

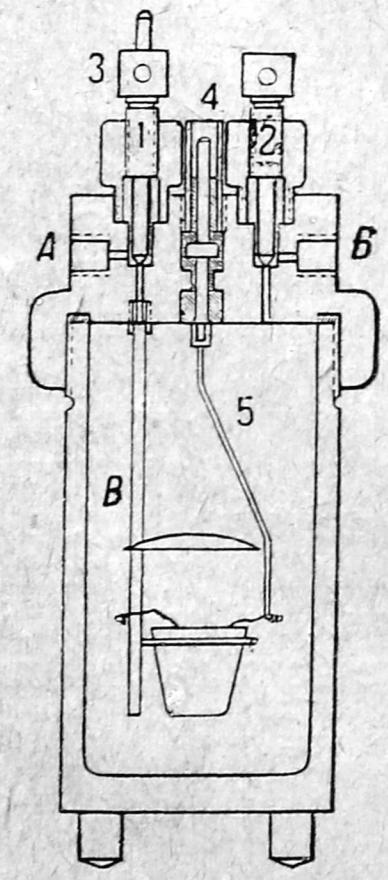

Рис. 37. Бомба Малера-Крокера.

Бомба Малера-Крокера изображена на рис. 37. Сверху она имеет плотно навинчивающуюся крышку, выложенную с внутренней стороны платиной; между крышкой и самой бомбой вставляется свинцовое кольцо, служащее для создания полной герметичности при свинчивании бомбы. Бомба же с внутренней стороны выложена кислотоупорной эмалью.

В крышке с двух противоположных концов по диаметру расположены два отверстия *А* и *Б*, в которые ввинчены два винта. Одно из

отверстий кончается у крышки бомбы, другое связано с платиновой трубкой *B*, доходящей почти до дна бомбы и предназначенной для установки на ней кварцевого тигля.

Каналы сверху запираются винтами *1* и *2*, причем винт, запирающий отверстие, несущее платиновую трубочку, имеет клемму *3*; клемма *4* связана с изолирующим от крышки стержнем и расположена в центральной ее части. От этого стержня внутрь бомбы идет платиновый пруток *5*, имеющий на конце крючочек.

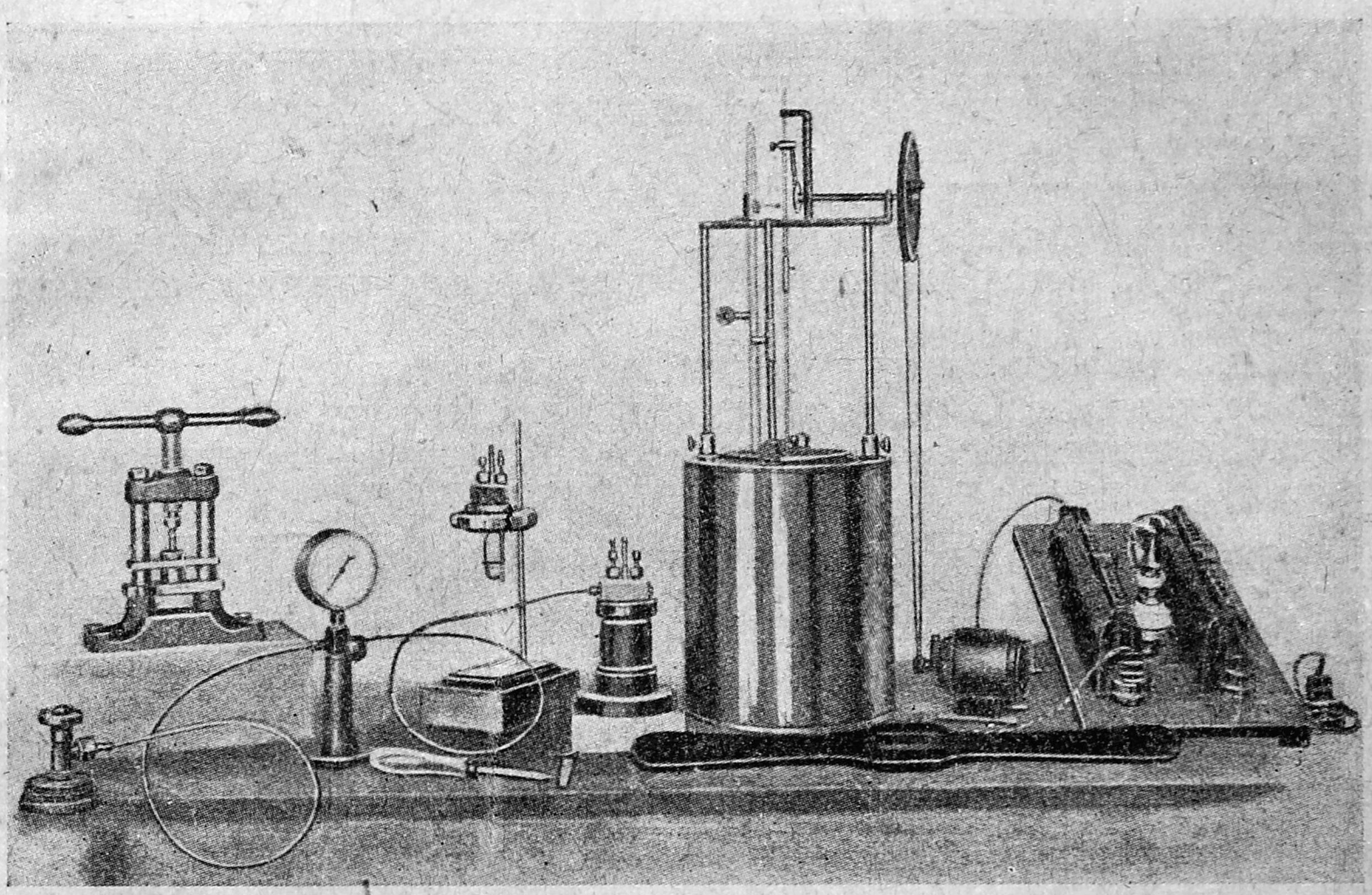

Рис. 38. Общий вид колориметрической установки.

Во время опыта бомба вставляется в латунное никелированное ведро. Ведро в свою очередь помещается в металлический цилиндр с двойными стенками, наполненный доверху дестиллированной водой.

В никелированное ведро вставляется мешалка, приводимая в поступательное или вращательное движение электрическим мотором через шкив, находящийся над аппаратом.

Такой тип бомбы может быть применим для определения теплотворной способности как твердого, так и жидкого горючего. Общий вид установки изображен на рис. 38.

Каждое исследование теплотворной способности охватывает три периода: первый — подготовительный, второй — процесс сжигания и третий — определение количества воды, получившегося после сжигания. Процесс сжигания в свою очередь состоит из трех частей: предварительный, главный и последующий процессы.

Методика самого анализа выражается в следующем: взвешивают железную проволоку 5—6 *см* длиной и диаметром 0,1 *мм*, вводят ее в форму для прессовки брикета, наполняют форму исследуемым топливом, беря последнего 1,5—1 *г* и прессуют брикет. Брикет взвешивают

и помещают в платиновый или кварцевый тигель, который вставляют в кольцо платиновой трубки *B* (бомба и крышка должны быть тщательно освобождены от влаги). Бомба тщательно навинчивается крышкой и наполняется кислородом, пропускаемым через боковое отверстие *A* под давлением в 20 *ат*.

После того как указанное давление в бомбе достигнуто, закрывают герметически отверстие двух вертикальных винтов и бомбу вставляют в калориметр, куда предварительно налито 2000—2200 *г* дестиллированной воды (вода должна иметь комнатную температуру) — это так называемый подготовительный период.

Спустя 8—10 мин. после того, как бомба вставлена в калориметр и температура выравнялась, приводят в действие мешалку, отмечая через определенные промежутки времени (1 мин.) 8—10 раз температуру воды [1]. После того как колебания температуры будут более или менее постоянными, или вообще не будет наблюдаться никакой разницы температур, предварительный процесс прекращают и переходят к главному.

Включают электрический ток и железная проволока, проходящая через брикет и связанная с клеммами через платину, быстро накаливается и моментально сгорает вместе с брикетом анализируемого топлива.

С момента замыкания цепи температура быстро начинает подниматься. В этот период за ней требуется особенно тщательное наблюдение; необходимо строго следить за ее максимумом, что обычно наступает через 2—3 мин. после зажигания. Этим заканчивается главный процесс.

Последующий процесс характеризуется постепенным падением температуры, за которым ведут наблюдения после установки максимума еще 8—10 мин. с таким же количеством фиксирования показаний термометра.

На этом процесс сжигания заканчивается, далее идет третий период — определение влаги. Бомба удаляется из калориметра, тщательно осушивается и подготовляется для определения количества воды, получившейся после сжигания навески. Для этой цели каналы *3* соединяются со взвешенной U-образной трубкой, наполненной хлористым кальцием. Бомбу помещают в масляную баню, осторожно открывают винт клеммы и постепенно дают возможность проходить газам, образовавшимся при горении, через трубку, наполненную хлористым кальцием.

После того как весь газ выходит и баня нагреется до 105°, ко второму отверстию присоединяют газометр, наполненный воздухом, и пропускают воздух через бомбу, вытесняя тем самым из бомбы остаток влаги в виде пара. Воздух должен быть осушен, для чего между газометром и бомбой вставляют U-образную трубку, наполненную хлористым кальцием. Через некоторое время после того как вся вода из бомбы удалена, U-образную трубку с хлористым кальцием разъединяют и взвешивают, привес дает содержание воды, получившейся при сгорании топлива.

---

[1] Для измерения температуры воды калориметра применяется дифференциальный термометр.

Определение водяного эквивалента бомбы

Если известно, насколько повысилась температура определенного количества воды калориметра сравнительно с моментом начала и конца опыта от сгорания топлива, нетрудно вычислить и теплотворную способность последнего. Однако кроме воды калориметра нагреваются еще бомба, мешалка, термометр и сосуд для воды. Чтобы принять во внимание тепло, поглощенное указанными частями аппарата, — его выражают при помощи эквивалентного количества воды и эту постоянную величину называют водяным числом или водяным эквивалентом калориметра.

Для определения этой постоянной сжигают в калориметре совершенно аналогичным способом определенное весовое количество вещества, теплотворная способность которого известна. Для этого пригодны следующие вещества:

Тростниковый сахар	3952,0 *кал*
Салициловая кислота	5269,2 „
Талиевый ангидрид	5299,6 „
Бензойная кислота	6325,4 „
Гиппуровая кислота	5668,2 „

и вычисление водяного числа производят следующим образом. Для определения водяного числа, в виде примера, была взята гиппуровая кислота в количестве 0,6775 *г*, от сгорания которой должна, следовательно получиться $0{,}6775 \times 5668{,}2 = 3840{,}2$ *кал.* Теплота сгорания железной проволоки, вес которой 0,0195 *г*, $0{,}195 \times 1600 = 31{,}2$ *кал.*

Общее количество полученной теплоты $Q = 31{,}2 + 3840{,}2 = 3871{,}4$ *кал.* Наблюдение повышения температуры воды калориметра Δ — 1,5392°. Полученное количество теплоты на разницу температуры в 1° $\frac{Q}{\Delta} = 2515$ *кал.* Количество воды, взятой для калориметра, равно 2200 *г* — *W*. Водяное число калориметра 315 *г* $= (2515 — 220)\frac{Q}{\Delta} — W$.

Для проверки результатов рекомендуется процесс сжигания проверить с другими весовыми количествами вещества.

Поправка на излучение

Так как вода калориметра имеет возможность или получать теплоту извне или отдавать ее, то при определении теплотворной способности топлива это обстоятельство приходится учитывать, и только в этом случае измерение повышения температуры будет зависеть от анализируемого вещества.

Фактор поправки понимают, как величину, указывающую, сколько градусов нужно прибавить или отнять от измеренной разницы температуры.

Для рассматриваемого ниже примера приняты следующие обозначения:

V — средняя температура в предварительном периоде,

v_Δ — потеря температуры на промежуток времени предварительного периода,

H — главный опыт,
N — средняя температура в последующем периоде,
n_Δ — потеря температуры на промежуток времени последующего периода и
m — число наблюдений температуры в течение главного опыта.

Для подсчета результата опытов вполне достаточна формула д-ра Лангбейна:

$$°C = mn_\Delta + \frac{V_\Delta - n_\Delta}{2}$$

Пример определения теплотворной способности:

Приводимый ниже пример соответствующих расчетов взят от сжигания угольного брикета весом 0,8343 *г*, включая вес железной проволоки 0,0194 *г*, по описываемому выше методу.

Отчеты	Предварительный опыт		Главный опыт	Последующий опыт	
	V	O_Δ	H		n_Δ
1	17,766	—	17,795	20,231	
2	769	—0,003	18,900	230	+0,001
3	772	3	20,140	228	2
4	776	4	20,231	225	3
5	779	3		223	2
6	782	3	20,231	221	2
7	786	4	—17,795	219	2
8	789	3	2,436°C	215	4
9	792	3	не исправлен.	211	4
10	17,795	—0,003	повышение температуры	20,208	+0,003
Среднее из 10 отсчетов	17,7806	—0,0029		22,2211	+0,0023

$$3 \times 0{,}0023 + \frac{(-0{,}0029) + (+0{,}0023)}{2} = (+0{,}0069) + \frac{(-0{,}0006)}{2} =$$
$$= (+0{,}0069) + (-0{,}0003) = +0{,}0066°$$

Таким образом действительное повышение температуры составляет:

$$(20{,}231 - 17{,}795) + 0{,}0066 = 2{,}4426°$$

Взвешенная вода в сосуде калориметра	2100 *г*
Вес железной проволоки и угольного брикета .	0,8343 „
Вес железной проволоки	0,0194 „
Вес брикета	0,8149 „

Приняв во внимание последнее исправленное число для температуры, будем иметь:

Исправленное повышение температуры	2°,4426	
Водяной эквивалент калориметра	315 *г*	2415 *г*
Вода в калориметре	2,100 „	

Всего было получено $2{,}4426 \cdot 2415 = 5898{,}8$ *кал*

Во всем теплообразовании принимали участие:

1) сожженный уголь,

2) железная проволока и

3) теплота образования и растворения кислот, получившихся из азота и серы топлива. (Так как величина эта чрезвычайно незначительная, всего около 20 *кал*, то ее обычно во внимание не принимают.)

Таким образом искомая величина теплотворной способности топлива определяется следующим образом: 0,0194 *г* железной проволоки дают при полном сгорании в окись железа $0{,}0194 \cdot 1600 = 31{,}04$ *кал*, следовательно на долю теплообразования угля приходится $5898{,}8 - 31{,}04 = 5867{,}76$ *кал*, а для 1 *г* будем иметь:

$$\frac{5867{,}76}{0{,}8149} = 7200{,}58 \text{ кал}$$

При сжигании дальше было определено:

Трубка с хлористым кальцием после опыта весила . . .	48,3415 *г*.
Трубка с хлористым кальцием до опыта весила	47,9104 *г*

Таким образом на долю воды приходится 0,4311 *г*. На 1 *г* топлива это составляет $\frac{0{,}4311 \cdot 100}{0{,}8149} = 52\%$, каковые вместе с теплотой испарения (600 *кал* на 1 *г*) следует отнять. В данном случае от 7200,58 *кал* следует отнять: $\frac{52 \cdot 600}{100} = 312$ *кал*. Полезная теплопроизводительная способность топлива выразится в 6889 *кал*.

Как правило, угольы подвергается анализу лишь вполне освобожденный от влаги — просушенный.

Для изготовления брикетов служит пресс, который изображен на рис. 38.

Взвешенную проволоку кладут в виде дуги в оба желобка и вдвигают затем последние в прессовую форму, всыпают в пустое пространство около 1 *г* угля, вставляют далее стальной штамп, над ним еще помещают второй штамп и прессуют. Брикет освобождают осторожным выдавливанием его из формы.

Так как антрацит и кокс трудно прессуются, то теплотворную способность их определяют без предварительного опрессовывания, всыпая навеску прямо в тигель и вставляя в него взвешенную железную проволоку, концы от которой соединяют с платиновыми контактами. Для зажигания необходим ток напряжением 8—10 V.

В том случае, если требуется определить содержание CO_2, то при определении воды за U-образной трубкой, содержащей хлористый кальций, помещают взвешенный калиаппарат, содержащий раствор едкого калия для поглощения угольного ангидрида, и после окончания опыта калиаппарат взвешивают. Привес калиаппарата дает содержание CO_2. В этом случае поступаемый воздух необходимо очищать помимо воды также и от угольного ангидрида присоединением к газомеру, кроме U-образной трубки с хлористым кальцием, также и калиаппарата.

Вода

Встречающаяся в природе вода никогда не бывает чистой. Вода глетчеров, по составу наиболее близкая в дестиллированной, содержит в растворе газы воздуха. Другие природные воды, кроме газов, в том или ином количестве содержат твердые вещества. Морская и минеральная вода отличается значительным содержанием растворенных солей. Открытые воды содержат часто весьма значительное количество нерастворимых примесей в виде мути, известных под названием суспендированных или взвешенных веществ.

Различают следующие виды вод.

Атмосферная вода, образовавшаяся конденсацией водяных паров, насыщающих атмосферный воздух, и выпадающая при его охлаждении в виде дождя или снега, представляет наиболее чистую из всех существующих природных вод. В ней содержится довольно значительное количество растворенных газов, достигающих в среднем около 30 *см³/л*. По объему газы распределяются следующим образом: приблизительно 65% Na_2, 33% O_2 и 7% CO_2. Содержание в атмосферной воде растворенных твердых веществ в среднем выражается около 0,05 *г/л*, состав последних и количество зависит главным образом от местных условий.

Речная вода — грунтовая (родники, ключевая вода и пр.), частью дождевая, попадающая в реки непосредственно или в виде ручьев, — вследствие продолжительного соприкосновения с воздухом и землей содержит растворимые примеси в значительно большем количестве, чем атмосферная вода. Содержание растворенных газов доходит до 40 *см/л*, причем соотношения между кислородом и угольным ангидридом здесь несколько иные, чем это наблюдается в воде дождевой. Количество кислорода тем меньше, чем больше в воде органических примесей. Речная вода содержит довольно большое количество угольной кислоты, вносимой частью дождевыми водами, частью в результате окисления органических веществ. Количество растворимых твердых веществ в речной воде колеблется чрезвычайно и зависит как от времени года, так и от местных условий (почва, количество воды, рельеф местности и русла реки и пр.); особенно много их бывает весной во время половодья и дождей, когда значительное количество продуктов разрушения горных пород и органических отбросов смывается с берега дождями.

В среднем вода содержит 0,2 *г/л* сухого остатка, главными частями которого являются бикарбонат кальция и магния $Ca(HCO_3)_2 \cdot Mg(HCO_3)_2$, а также хлористые и сернокислые соли этих металлов $CaSO_4$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ и $MgCl_2$. Наблюдаются в загрязненных речных водах — стоками — также и аммиак, нитраты и фосфорнокислые соли.

Грунтовые воды. Дождевая и снеговая вода, проникая в почву и встречая на своем пути непроницаемые слои горных пород, задерживается и стекает в углубления, где образует иногда мощные скопления грунтовых вод. Просачивающаяся в землю вода растворяет поверхностные составные части слоя почвы и вместе с тем фильтруется через нее, освобождаясь таким образом от взвешенных веществ. Вследствие того что поверхностные слои почвы весьма часто содержат органические вещества (гумминовые вещества или даже продук-

ты разложения всякого рода отбросов), то вода сначала обогащается ими, но затем благодаря окислительным процессам постепенно освобождается от них. Растворенный в воде кислород идет на окисление этих веществ, а образующаяся углекислота, оставаясь в воде, обусловливает растворимость в ней таких веществ, которые в чистой воде нерастворимы, например известняк и др. Вследствие этих процессов вода по мере ее углубления в почву постепенно беднеет содержанием кислорода и органическими веществами и обогащается углекислотой и ее солями, поэтому очень глубокие подземные воды характеризуются обыкновенно полным отсутствием кислорода, органических веществ и мути, но содержат значительное количество углекислоты, бикарбонатов и сульфатов. Из грунтовых вод различают воды колодезные, родниковые, минеральные и артезианские.

Содержание твердых веществ в грунтовых водах колеблется весьма значительно. Некоторые минеральные воды содержат их до 40 *г/л* и более.

Большинство вод, имеющих то или иное применение в промышленности, содержит в литре 12—13 *г* твердых веществ. Грунтовые воды характеризуются, как воды жесткие, в отличие от открытых мягких вод. Главными составными частями сухого остатка грунтовых подземных вод являются соли $CaCO_3$ и $MgCO_3$, а также $CaSO_4$ и $MgSO_4$. В небольшом количестве присутствует кремнекислота, соли алюминия, железа, иногда соли калия и натрия и реже других металлов. Воды неглубоких колодцев, особенно вблизи населенных местностей, содержат кроме того продукты минерализации органических веществ: аммиачные соли, а также соли азотной и азотистой кислот.

Морская вода содержит большое количество солей магния и натрия, причем общее содержание солей достигает весьма значительной величины, что препятствует ее широкому применению в промышленности.

Жесткость воды. Открытые воды, атмосферная, речная и озерная, как содержащие незначительное количество растворимых солей, называются в общежитии мягкими водами, в противоположность грунтовым водам, содержащим большое количество растворенных твердых веществ и называемых жесткими водами. Жесткость воды разделяется на временную и постоянную. Жесткость временная или карбонатная характеризуется присутствием солей бикарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, жесткость же постоянная — наличием сернокислых солей кальция и магния $CaSO_4$ и $MgSO_4$ и хлористых солей тех же металлов $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Кроме указанных выше бикарбонатов кальция и магния в состав временной жесткости могут входить небольшие количества бикарбонатов железа $Fe(HCO_3)_2$ и марганца $Mn(HCO_3)_2$, а также средние углекислые соли (карбонаты) кальция $CoCO_3$ и магния $MgCO_3$.

Бикарбонаты образуются при действии находящейся в водном растворе углекислоты на средние соли (карбонаты), которые при этом переходят в раствор:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2;\ MgCO_3 + HCO_3 = Mg(HCO_3)_2.$$

Таким образом вследствие наличия в воде угольной кислоты легко переходят в раствор нерастворимый в обычных условиях $CaCO_3$ и трудно растворимый $MgCO_3$.

Что касается качества и количества растворенных в питьевой воде твердых веществ, то этот вопрос нельзя считать вполне разрешенным, тем не менее многими исследователями предложены некоторые нормы, которые полезно иметь в виду при оценке воды. В приводимой ниже таблице даны приблизительные числа (в *мг/л*), выражающие предельное количество веществ, допустимых в годной для питья воде:

Сухой плотный остаток	500 *мг/л*
Окиси кальция и магния (CaO и MgO)	200 „
Серная кислота (SO_3)	100 „
Азотная кислота (N_2O_3)	15 „
Хлор (Cl)	35 „
Азотистая кислота (N_2O_3)	следы
Аммиак (NH_3)	„
Окисляемость 10 *мг* хамелеона ($KMnO_4$)	„
Жесткость общая 20° Н.	

При оценке воды, применявшейся для питания паровых котлов, необходимо особое внимание обращать на соли, характеризующие постоянную жесткость.

Из солей постоянной жесткости наиболее вредным является гипс ($CaSO_4$), дающий чрезвычайно плотную накипь, и хлористый магний ($MgCl_2$). Последний при высокой температуре котельной воды подвергается гидролитическому расщеплению с образованием гидрата окиси магния и соляной кислоты:

$$MgCl + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$$

Гидрат окиси магния, как вещество нерастворимое, выпадает при этом в осадок и увлекается в слой накипи, соляная же кислота, оставаясь в растворе и хорошо растворяя железо, вызывает тем самым серьезное протравление стенок котла:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

Образующееся хлористое железо переходит в раствор: стенки котла могут дать глубокие протравления в отдельных местах, представляющие собой наиболее опасные моменты работы паровых котлов.

Главными составными частями котельной накипи являются кальциевая и магниевая соли угольной кислоты, гипс и гидрат окиси магния. Чем больше в воде сернокальциевой соли, тем выше ее постоянная жесткость и тем плотнее и тверже накипь. Все эти вещества, как дурные проводники тепла (теплопроводность накипи приблизительно в 16 раз меньше теплопроводности железа), покрывая стенки котла, обусловливают непроизводительный расход топлива, который будет тем больше, чем толще слой накипи, так, например:

при толщине слоя накипи в	1,5	*мм*	перерасход топлива	1%
„ „ „ „ „	6,0	„	„	38%
„ „ „ „ „	12,5	„	„	60%

Кроме того стенки котла, покрытые накипью, сильно перегреваются, а иногда даже накаливаются, отчего в них появляются выпучины, которые представляют места наименьшего сопротивления давлению и могут послужить причиной взрыва котла. Некоторые же

составные части природной воды оказывают и химическое действие на стенки котла, разрушая их, как например, соли окиси магния (см. выше).

Таким образом главным недостатком природной воды, предназначаемой для питания паровых котлов, является ее жесткость, обусловливающая образование котельной накипи.

Для удаления солей, обусловливающих временную и постоянную жесткость воды, обычно применяются соответствующие методы очистки, наибольшее распространение из которых получили химические способы очистки воды: 1) едким натром, 2) бариевым способом, 3) содой (способ Неккар), 4) искусственными циалитами, 5) фосфорнокислыми солями и 6) содой и известью.

Из перечисленных способов как наиболее рентабельный в смысле дешевизны и своей эффективности лолучил большое распространение последний — способ очистки воды содой и известью.

Очистка воды содой и известью основана на том, что соли, обусловливающие временную жесткость, удаляются взаимодействием их с известью. Соли же постоянной жесткости удаляются при помощи соды, причем для полного удаления магниевых солей, вследствие сравнительно большой растворимости образующегося при этом углекислого магния, прибавляется соответствующее количество извести. Прибавлением извести удаляется также имеющаяся в воде углекислота.

Реакции, протекающие при очистке воды для питания паровых котлов по содово-известковому способу, можно изобразить следующими уравнениями:

1) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$
2) $Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O$
3) $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$
4) $CaCl + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$
5) $MgSO_4 + NaCO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4$
6) $MgCO_3 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCO_3$
7) $MgCl_2 + NaCO_3 = MgCO_3 + 2NaCl$
8) $MgCO_3 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCO_3$
9) $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$

Из приведенных выше двух уравнений следует, что в результате взаимодействия извести с солями временной жесткости получается полное удаление бикарбоната кальция и магния. В растворе остаются весьма незначительные примеси этих солей, поскольку последние не являются абсолютно нерастворимыми в воде.

В результате взаимодействия соды с солями, обусловливающими постоянную жесткость, кроме нерастворимых солей, выпадающих в осадок, образуются также и растворимые соли Na_2SO_4 и NaCl. Обе эти соли, будучи хорошо растворимыми в воде, являются, однако, совершенно безвредными для котла и его арматуры, в том случае если их концентрация в котловой воде не слишком высока. Высокая концентрация этих солей может наносить явный вред работе котла.

Для предотвращения чрезмерного накопления указанных растворимых солей в котле необходимо ежедневно производить продувку котлов, а также систематически контролировать плотность котловой

воды и ни в коем случае не допускать ее увеличения выше 2° Bè. Вместе с этими ежедневными продувками удаляется из котла и большая часть шлака, который образуется вследствие небольшой остающейся в очищенной воде жесткости.

Жесткость воды после ее очистки содой и известью может колебаться в пределах от 2 до 6° Н в зависимости от первоначальной жесткости воды, состава ее солей, температуры во время очистки и времени.

Для различных котлов предъявляются и различные требования к питательной воде. Жесткость для питания котлов должна быть:

Для корнвалийских котлов не выше	10° Н
„ ланкаширских „ „	10° Н
„ горизонтальных водотрубных котлов не выше . .	6° Н
„ вертикальных „ „ „ . .	4° Н

Указанным требованиям смягчения воды вполне удовлетворяет содовоизвестковый способ.

Водоочистительная установка завода «Серп и молот» (Москва), работающая содовоизвестковым способом, позволяет воду, содержащую 15° Н, довести до 2—3° Н. Обслуживание аппарата весьма несложно, поступление растворов извести и соды автоматизировано и может быть выполнено без каких бы то ни было затрат.

Анализ воды

Градусы жесткости воды приняты двух родов: немецкие «Н» и французские «Ф». Первые измеряются числом граммов окиси кальция в 100 *л* воды, вторые — числом граммов углекислого кальция в том же количестве воды. Соли окиси магния для их выражения в немецких или французских градусах жесткости пересчитываются на окись кальция пропорционально их молекулярному весу, например: окись кальция CaO имеет молекулярный вес 56,0, окись магния MgO имеет молекулярный вес 40,32, для перевода окиси магния в градусы жесткости надо количество ее в граммах умножить на отношение $\frac{56}{40,32} = 1,4$.

Исследование воды может быть полным или сокращенным. Первое применяется в особо ответственных случаях для оценки преимущественно питьевой воды и состоит в определении ее физических свойств, качественного и количественного анализов, а иногда кроме этого определяется количество и виды находящихся в ней микроорганизмов. Такое исследование возможно лишь в надлежаще оборудованных бактериологическо-химических лабораториях и требует для своего выполнения много времени. Гораздо чаще ограничиваются сокращенным исследованием воды, тем более что для оценки в большинстве случаев достаточно знать лишь некоторые ее свойства.

Проба для исследования воды берется со всеми предосторожностями, гарантирующими действительный средний состав и истинные свойства воды. В случае изменчивости состава в течение суток отбирается ряд проб через определенные промежутки времени, которые затем смешиваются для получения средней пробы. Проба должна со-

храняться в условиях, не допускающих в ней каких-либо химических или биологических изменений за время исследования; для этого пробы держатся в склянках с притертыми пробками в холодном и темном помещении. Из физических свойств воды определяются обычно: 1) температура воды в момент взятия пробы, 2) прозрачность воды, 3) цвет, 4) запах, 5) вкус и 6) удельный вес для минеральной и морской воды.

Химический анализ состоит в определении главнейших элементов, обусловливающих химические свойства воды и возможности ее применения для предназначаемой цели.

Результаты выражаются в миллиграммах на 1 *л* воды, причем металлы выражаются в виде окислов, кислоты — в виде соответствующих ангидридов, соляная же кислота — в виде хлора.

Реакция воды испытывается при помощи чувствительных лакмусовых бумажек, причем в большинстве случаев реакция оказывается средней или слабо щелочной.

Количественно определяются:

1) взвешенные вещества,
2) растворенные вещества в виде сухого плотного остатка,
3) окисляемость воды,
4) содержание кислот:

а) угольной (CO_2),
б) серной (SO_3),
в) хлора (Cl),
г) азотной (N_2O_5),
д) азотистой (N_2O_3),
е) кремнекислоты (SiO_2),
ж) сероводорода (H_2S);

5) содержание основных окислов и NH_3:

а) аммиак (NH_3),
б) глинозем (Al_2O_3),
в) окись железа (Fe_2O_3),
г) известь (CaO),
д) окись магния (MgO),

При сокращенном исследовании воды обычно ограничиваются определением ее общей и постоянной жесткости.

Полный анализ воды

Определение взвешенных и растворимых веществ в виде сухого плотного осадка

Берут пипеткой 250—500 *см*^{3} предназначаемой для анализа воды, предварительно хорошо взболтанной, помещают во взвешенную платиновую чашку и выпаривают досуха на водяной бане; далее чашку вместе с осадком переносят в сушильный шкаф и просушивают при температуре 110° до постоянного веса в течение 1—2 час. и взвешивают.

Аналогичную операцию производят с тем же количеством воды, но пробу берут предварительно отфильтрованную, разница в весе, полученная между первым анализом и вторым, указывает на содержание взвешенных веществ в воде, а вес за вычетом веса платиновой чашки во втором анализе в виде сухого плотного осадка указывает содержание растворимых веществ.

Определение окисляемости воды (органических веществ)

Органические вещества являются продуктами распада растительных и животных организмов. При анализе пользуются их свойством легко поглощать кислород, переводя в высшие окисные формы, сопровождающиеся выделением угольного ангидрида. Определение окисляемости производится по способу Кубель-Тимона и состоит в следующем: берут пипеткой 100 *см*³ предварительно отфильтрованной предназначаемой для анализа воды, помещают в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *см*³, прибавляют 3—5 *см*³ серной кислоты (1 : 3), нагревают до кипения и прибавляют избыток *N*/10-раствора хамелеона, далее кипятят 8—10 мин. и хамелеон оттитровывают щавелевой кислотой, давая последней избыток, который снова оттитровывают хамелеоном до появления малиновой окраски раствора. Зная соотношение между раствором хамелеона и щавелевой кислотой, легко определить окисляемость воды, выражая расход хамелеона в миллиграммах на 1 *л*.

Пример. Предположим, что для взятого объема 100 *см*³ предназначаемой для анализа воды было израсходовано 5 *см*³ раствора хамелеона, титр которого 0,00316; на оттитрование хамелеона было израсходовано 4,8 *см*³ раствора щавелевой кислоты (соотношение между раствором хамелеона и раствором щавелевой кислоты 1 : 1), на обратное титрование пошло 0,2 *см*³ раствора хамелеона; таким образом всего на окисление взятого объема воды было израсходовано 0,4 *см*³ раствора хамелеона.

На 100 *см*³ 0,4 *см*³ хамелеона 0,00316
на 1000 *см*³

$$x = \frac{1000 \cdot 1000 \cdot 0{,}4 \cdot 0{,}00316}{100} = 12{,}64 \ мг$$

Определение связанной углекислоты

Определение связанной углекислоты производится вычислением из данных анлиза (см. определение временной и постоянной жесткости, стр. 253).

Определение серной (SO_3).

Берут пипеткой 200—500 *см*³ отфильтрованной воды, помещают в химический стакан емкостью 750 *см*³, подкисляют 3—5 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19), выпаривают до небольшого объема и серную кислоту осаждают горячим 10% раствором хлористого бария, давая последнего 5—10 *см*³. Раствор кипятят в течение получаса и, дав отстояться осадку, выпавший сернокислый барий отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают в виде $BaSO_4$, далее делают пересчет на SO_3.

Определение Cl.

Берут пипеткой 100 *см*³ отфильтрованной воды, помещают в эрленмейеровскую колбу и титруют раствором азотнокислого серебра

в присутствии 1 *см*³ 5% раствора хромовокислого калия в качестве индикатора до появления слабокрасного окрашивания раствора:

$$MgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Mg(NO_3)_2$$

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + KNO_3$$

После взаимодействия азотнокислого серебра с солями соляной кислоты избыточная капля азотнокислого серебра с индикатором дает слабокрасное окрашивание раствора.

Пример. Предположим, что на титрование 100 *см*³ воды пошло 0,2 *см*³ раствора азотнокислого серебра, титр которого по Cl равен *a*. Из написанной выше реакции следует, что:

$$\begin{array}{cc} 35{,}157 & 169{,}89 \\ x & 0{,}2a \end{array}$$

$$x = \frac{35{,}157 \cdot 0{,}2\,a}{169{,}89} = b$$

Полученное количество хлора содержится в 100 *см*³ анализируемой воды или в 1 *л* *b* — 10.

В том случае если вода имеет окраску, то для обесцвечивания применяется свежеприготовленная гидроокись алюминия. Вода перед титрованием должна быть строго нейтральной, она не должна содержать в избытке ни кислот ни щелочей, для этой цели кислые воды нейтрализуются едким натром, а щелочные — серной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина.

Определение азотной (N_2O_5) и азотистой (N_2O_3) кислот

Так как определение кислот каждой в отдельности производится довольно сложно и кропотливо, то на практике обычно ограничиваются определением двух кислот одновременно. Берут пипеткой 100 *см*³ отфильтрованной воды, выпаривают до 10 *см*³ и прибавляют далее 20 *см*³ раствора Бруцина (свежеприготовленный раствор 0,5 *г* бруцина в 200 *см*³ концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84), перемешивают $^1/_4$ мин. стеклянной палочкой и вливают в колориметрический геннеровский цилиндр (рис. 34), в который предварительно налито 60 *см*³ дестиллированной воды; далее добавляют дестиллированной воды до 100 *см*³ и сравнивают полученную окраску с типовыми растворами азотнокислого калия, смешанного анологичным путем с раствором бруцина. Раствор азотнокислого калия 0,1872 *г* KNO_3 в 1 *л*; 1 *см*³ такого раствора идентичен 0,1 *мг* (N_2O_5 + + N_2O_3).

Определение H_2S

Определение сероводорода производится чаще всего качественным путем, если не подвергаются для анализа специальные воды, содержащие сероводород. Берут пипеткой 250—300 *см*³ отфильтрованной воды, помещают в эрленмейеровскую колбу. К пробке в нижней ее части, которой закрывают колбу, прикрепляют полоску бумаги, смоченную щелочным раствором уксуснокислого свинца, и оставляют

в покое на несколько часов. Потемнение бумажки, сопровождающееся образованием сернистого свинца (PbS), указывает на присутствие в исследуемой воде сероводорода.

Определение аммиака

Аммиак обычно определяется при помощи реактива Несслера колориметрически. Предварительно освобождаются из взятой для анализа воды (250—300 *см*³) от солей временной и постоянной жесткости, добавляя к ней раствора едкого натра с содой (1 *см*³ NaOH концентрации 1 : 2 и 2 *см*³ Na_2CO_3 концентрации 1 : 2).

После осаждения осадка берут пипеткой 100 *см*³ прозрачной воды и помещают в ганнеровский колориметрический цилиндр (рис. 34), добавляя 2 *см*³ реактива Несслера, перемешивают и получившуюся окраску сравнивают или со стандартными цветными таблицами или с окраской приготовленного аналогично раствора с известным содержанием аммиака (нормальный раствор хлористого аммония).

Определение SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO и определение кремневого ангидрида

Определение кремневого ангидрида

Берут 300—500 *см*³ отфильтрованной воды, помещают в фарфоровую чашку, добавляют 3—5 *см*³ концентрированной соляной кислоты (уд. вес. 1,19) и выпаривают на водяной или песчаной бане досуха. Еще раз добавляют к получившемуся осадку 3—5 *см*³ соляной кислоты и еще раз выпаривают, приливают 5—10 *см*³ соляной кислоты, разбавляют горячей водой (50—60 *см*³) и отфильтровывают через беззольный фильтр выпавшую в осадок кремневую кислоту. Кремневую кислоту промывают горячей водой до удаления ионов хлора, осадок переносят в фарфоровый или платиновый тигель, прокаливают и взвешивают в виде кремневого ангидрида SiO_2, из фильтрата же определяют окись железа, окись алюминия и окись кальция и магния следующим образом.

Определение Fe_2O_3 и Al_2O_3

Полученный фильтрат после отделения кремневой кислоты подкисляют 3—5 каплями азотной кислоты, нагревают до кипения и осаждают железо и алюминий аммиаком, давая последний в небольшом избытке (до запаха):

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

В течение 1—2 мин. раствор подогревают и выпавший осадок гидрата окиси железа и алюминия отфильтровывают, затем осадок промывают горячей водой до удаления ионов хлора, переносят в тигель, прокаливают и взвешивают в виде ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

Определение CaO

Полученный фильтрат после отделения железа и алюминия выпаривают до небольшого объема и осаждают кальций горячим раствором щавелевокислого аммония, давая последнего 5—10 *см*³. Раствор кипятят в течение 10—15 мин. и выпавший осадок щавелевокислого кальция оттитровывают:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

Осадок промывают горячей водой до удаления ионов хлора и переносят в тигель, прокаливают до постоянного веса и взвешивают в виде CaO. Окись кальция можно определить и объемным путем; осадок щавелевокислого кальция после промывки водой переносят в эрленмейеровскую колбу, добавляют 100—150 *см*³ горячей воды и 10—15 *см*³ серной кислоты (уд. вес 1 : 3), нагревают до 80° и выделившуюся щавелевую кислоту титруют хамелеоном:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5C_2O_4H_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Зная титр хамелеона, производят подсчеты, имея в виду, что 5CaO эквивалентны $2KMnO_4$.

Определение MgO

Фильтрат после отделения окиси кальция сгущают выпариванием до объема около 100 *см*³ и осаждают хлористый магний 10—15 *см*³ раствора фосфорнокислого натрия и аммиаком, давая последнего вначале каплями до запаха и далее $^1/_3$ по имеющемуся объему раствора:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + 2NaCl + H_2O$$

Дав осесть осадку в течение 10—12 час., отфильтровывают, промывают 2,5% раствором аммиака до удаления ионов хлора, прокаливают и взвешивают в виде пирофосфорнокислого магния:

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Определение временной и постоянной жесткости воды

На основании данных, полученных по указанным выше анализам, можно произвести необходимые подсчеты для характеристики воды в отношении временной и постоянной жесткости.

Пример. Предположим, что по данным анализа было найдено содержание окиси кальция 0,2 *г/л* и окиси магния 0,05 *г/л* в том же количестве воды, тогда путем арифметических подсчетов определяют общую жесткость воды, выражая ее в немецких градусах на 100 *л*.

В 1 *л* — 0,2 *г* CaO в 100 *л* — *x* *г* CaO

$$x = \frac{0{,}2 \cdot 100}{1} = 20°\text{H}$$

то же для окиси магния. Получаем: $x_2 = 0{,}05 \cdot 100 = 5$ *г*. Переводим окись магния в эквивалентное количество окиси кальция для пересчета на жесткость, умножая результат на коэфициент 1,4.

$$5 \cdot 1{,}4 = 7°\text{H}$$

Следовательно, общая жесткость будет 27° Н.

В практике заводских лабораторий временную и постоянную жесткость определяют независимо от указанных выше анализов, пользуясь методом Варта-Пфейфера.

Берут пипеткой 100 *см*³ отфильтрованной воды, помещают в эрленмейеровскую колбу и титруют соляной кислотой, применяя в качестве индикатора метилоранж до переходного оттенка из желтого в оранжевый.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + H_2O$$

По количеству израсходованных на титрование куб. сантиметров соляной кислоты, зная титр последней, подсчитывают временную жесткость, имея в виду, что CaO — эквивалентно 2HCl.

Таким образом этой операцией определяется временная жесткость, причем соли, ранее обусловливающие временную жесткость, при титровании их соляной кислотой переходят в жесткость постоянную.

Подвергая полученный раствор дальнейшему анализу, определяют общую жесткость следующим образом: к раствору после определения временной жесткости добавляют 20 *см*³ *N*/10-раствора Пфейфера :- (*N*/10-раствора NaOH + *N*/10-раствора Na_2CO_3); при этом в осадок выпадает углекислый кальций и гидрат окиси магния (реакции — см. выше).

Раствор кипятят в течение 3—5 мин. и выпавший осадок $CaCO_2$ и $Mg(OH)_2$ отфильтровывают, затем его промывают горячей водой, далее фильтрат охлаждают и избыток пфейферовой смеси оттитровывают соляной кислотой. Зная титр соляной кислоты и соотношение между раствором Пфейфера и соляной кислоты, находят общую жесткость воды. Вычтя из полученных данных жесткость временную, получаем жесткость постоянную.

Пример. Предположим, что на титрование 100 *см*³ воды, взятой для анализа, при определении временной жесткости пошло 2 *см*³ соляной кислоты, титр которой 0,0035.

Тогда устранимая или временная жесткость выразится:

$$CaO — 2HCl$$

$$x — 0{,}0035 \cdot 2$$

$$x = \frac{56 \cdot 0{,}0035 \cdot 2 \cdot 100000}{72{,}92 \cdot 100} = 5°{,}4\ \text{Н}$$

К полученному раствору было добавлено 25 *см*³ пфейферовой смеси, и после соответствующих операций на оттитрование избытка

пошло 22 $см^3$ HCl. Соотношение между HCl и пфейферовой смесью 1,2, т. е. на 1 $см^3$ *П. С.*, идет 1,2 $см^3$ соляной кислоты; тогда $25 \cdot 1{,}2 = 30$ $см^3$, следовательно $30 - 22 = 8$ $см^3$. Это то количество соляной кислоты, которое недоизрасходовалось на эквивалентную величину *П. С.* вследствие того, что последняя соединилась с солями постоянной жесткости.

Следовательно, общая жесткость выразится:

$$\begin{array}{c} CaO - 2HCl \\ x - 0{,}0035 \cdot 8 \end{array}$$

или

$$x = \frac{56 \cdot 0{,}0035 \cdot 8 \cdot 100000}{72{,}92 \cdot 100} = 21°{,}6 \text{ Н}$$

и жесткость постоянная:

$$21{,}6 - 5{,}4 = 16°,\ 2\text{Н}$$

Определение титрирной щелочности

Под титрирной щелочностью понимают содержание в воде гидратов, карбонатов, бикарбонатов и растворимых солей щелочных и щелочноземельных металлов слабых органических кислот (гуматов).

В эрленмейеровскую колбу емкостью 250 $см^3$ наливают 100 $см^3$ профильтрованной анализируемой воды и титруют $N/10$-раствором соляной кислоты в присутствии 2 капель индикатора метилоранжа до появления оранжевого оттенка. Расход $N/10$ кислоты, выраженной в куб. сантиметрах на 1 *л* воды, соответствует титрирной щелочности.

При необходимости определить каждое из составляющих отдельно, титрование ведут с применением двух индикаторов фенолфталеина и метилоранжа следующим образом.

В эрленмейеровскую колбу емкостью 250 $см^3$ наливают 100 $см^3$ профильтрованной анализируемой воды, добавляют 2 капли индикатора фенолфталеина и титруют до исчезновения розовой окраски раствора. Далее добавляют 2 капли индикатора метилоранжа и титруют той же кислотой до переходящего оранжевого оттенка. Раствор кипятят, удаляя угольную кислоту, и после охлаждения титруют $N/10$-раствором едкой щелочи (не содержащей карбонатов) до появления розового окрашивания от фенолфталеина.

Количество куб. сантиметров $N/10$-раствора едкого натра, израсходованного на обратное титрование, соответствует содержанию гумматов.

Обозначая расход $N/10$-соляной кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, через P $см^3$ и расход $N/10$-раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование с метилоранжем, за вычетом количества, соответствующего содержанию гумматов, через M, вычисляют содержание гидратов карбонатов и бикарбонатов следующим образом.

Первый случай. $P = 0$. Отсутствуют гидраты и карбонаты. Содержание бикарбонатов соответствует M $см^3$.

Второй случай. $P < M$. Отсутствуют гидраты, содержание бикарбонатов соответствует $M - P$, а содержание карбонатов соответствует $2P$ *см*³.

Третий случай. $P = M$. Отсутствуют гидраты, бикарбонаты — содержание карбонатов $2P$ *см*³.

Четвертый случай. $P > M$. Отсутствуют бикарбонаты, содержание гидратов $P - M$ *см*³. Содержание карбонатов $2M$ *см*³.

Пятый случай. $M = 0$. Отсутствуют карбонаты и бикарбонаты. Содержание гидратов P *см*³.

При сокращенном анализе воды по изложенным выше методам анализа производится лишь:

1) определение сухого остатка,
2) качественное определение аммиака,
3) качественное определение азотной и азотистой кислот,
4) определение жесткости временной и постоянной,
5) определение соляной кислоты,
6) определение серной кислоты.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И УСТАНОВКА ТИТРОВ И РАСТВОРОВ

Приготовление и установление титра раствора марганцевокислого калия

25 *г* химически чистого марганцевокислого калия растворяют в 1 *л* воды и раствор кипятят в продолжение 15 мин. По охлаждении раствор фильтруют через асбестовый фильтр [1].

Фильтрат переводят в бутыль темного стекла или в покрытую черным лаком, разбавляют раствор водой до 5 *л* и ставят в темное место на несколько дней, после чего раствор готов к употреблению. Приготовленный таким образом раствор держится несколько месяцев без изменения, однако рекомендуется ежемесячно проверять титр.

Установка титра перманганата по щавелевокислому натрию

Навеску 0,2—0,25 *г* щавелевокислого натрия растворяют в 200 $см^3$ воды, прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты (1 : 4) [2].

Нагревают раствор до 40—50° и титруют хамелеоном до появления розового окрашивания [3].

Реакция титрования происходит по следующему уравнению:

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Из формулы реакции окисления сернокислого железа перманганатом:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

следует, что $2KMnO_4$ соответствуют 10Fe.

Из первой формулы видно, что $2KMnO_4$ соответствуют $5Na_2C_2O_4$, отсюда следует, что $5Na_2C_2O_4$ эквивалентно 10Fe или $670Na_2C_2O_4$ эквивалентно 558,4Fe или $1Na_2C_2O_4$ эквивалентно 0,8334Fe.

---

[1] Асбест перед употреблением должен быть хорошо прокипячен разбавленным раствором марганцевокислого калия.

[2] Раствор должен иметь некоторый избыток серной кислоты, для того чтобы предотвратить выпадение перекиси марганца. Если при титровании хамелеоном раствора щавелевокислого натрия появится коричневый оттенок, то это указывает на недостаточное содержание серной кислоты.

[3] Нагревание раствора необходимо, так как реакция на холоду идет очень медленно и конец титрования может быть не совсем правильно установлен; при 40—50° реакция идет очень быстро вследствие контактного действия марганцевой соли. Переход из бесцветного в розовый цвет происходит внезапно и очень отчетливо.

Применяемый для титрования щавелевокислый натрий должен быть совершенно чист (щавелевокислый натрий может быть очищен многократной перекристаллизацией) и не содержать малейших следов влаги, для чего его и необходимо просушить при 150° в течение 2 час.

Установка титра $KMnO_4$ по соли Мора

Для установки титра лучше всего брать соль Мора $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ как наиболее устойчивую.

Последняя реагирует с $KMnO_4$ по уравнению:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

На весах средней чувствительности отвешивают 0,1 граммолекулы соли Мора. Навеску растворяют в 1 *л* прокипяченной воды, насыщенной CO_2 и подкисленной серной кислотой. Подкисление необходимо для предупреждения выпадения основной соли, присутствие же CO_2 необходимо ввиду легкой окисляемости $FeSO_4$. Для каждой отдельной титрации отбирают пипеткой 25 *см*³ раствора и титруют перманганатом до розового окрашивания.

Коэфициенты для перевода $TKMnO_4$ на другие элементы

$$TKMnO_4/Na_2C_2O_4 = \frac{\text{навеска } Na_2C_2O_4}{\text{количество } см^3 KMnO_4} \cdot 0{,}4718$$

$$TKMnO_4/Fe = TKMnO_4/Na_2C_2O_4 \cdot 1{,}7667 = A$$

$TKMnO_4/Mn$ (Вольф) $= A \cdot 0{,}2952$ $TKMnO_4/CaO = A \cdot 0{,}5021$

$TKMnO_4/Mn$ (Гампе) $= A \cdot 0{,}492$ $TKMnO_4/FeO = A \cdot 1{,}2865$

$TKMnO_4/Cr = A \cdot 0{,}3107$ $TKMnO_4/Fe_2O_3 = A \cdot 1{,}4298$

$TKMnO_4/V = A \cdot 0{,}913$

Установка $TNa(OH)$ и $THNO_3$ для объемного определения Р

1) *Для титрования растворов с большим содержанием фосфора* (0,025—0,07 *г*). Растворяют 40 *г* химически чистого едкого натра в воде и разбавляют водой до 1 *л*. Если куски едкого натра покрыты белым налетом углекислого натрия, то куски кладут в теплую фарфоровую ступку и снимают налет ножом.

Приготовленный таким образом раствор является приблизительно нормальным; 1 *см*³ этого раствора соответствует приблизительно 1,3 *мг* фосфора. При указанном выше количестве фосфора такого раствора при титровании потребуется 17,5 *см*³.

2) *Для титрования растворов с малым содержанием фосфора* (0,007 *г*). Растворяют 8 *г* едкого натра в воде и разбавляют до 1 *л*, получают раствор приблизительно $N/5$; 1 *см*³ этого раствора соответствует приблизительно 0,26 *мг* фосфора. Для титрования употребляется максимум 26—27 *см*³.

Раствор азотной кислоты. Раствор должен быть эквивалентен раствору едкого натра, т. е. на 1 *см*³ кислоты должно расхо-

довать 1 $см^3$ едкого натра, в противном случае необходимо установить соотношение между растворами.

Нормальная азотная кислота содержит 63,0 *г* HNO_3 в 1 *л*.

Титр едкого натра устанавливается следующим образом: в руде или железе определяют фосфорную кислоту по методу Финкенера (стр. 19). К находящемуся в тигле желтому осадку $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ прибавляют из бюретки столько раствора NaOH, чтобы тигель был наполнен на $^3/_4$, перемешивают стеклянной палочкой и сливают раствор в стакан. Если соль в тигле не растворилась, то прибавляют еще едкого натра. Тигель промывают водой. Раствор в стакане должен быть прозрачным. Раствор разбавляют водой примерно до 50 $см^3$, прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют избыток едкого натра кислотой. Так как соотношение между щелочью и кислотой предварительно установлено, то количество израсходованных куб. сантиметров кислоты вычитают из количества куб. сантиметров щелочи, пошедшей на растворение, и таким образом определяют количество щелочи, пошедшей на растворение.

Так как вес соли известен и известно, что последняя содержит 1,64% фосфора, то отсюда вычисляют титр щелочи. Титр можно устанавливать также по нормали, т. е. по образцу с известным содержанием фосфора.

Приготовление растворов для определения марганца по Проктеру Смитц (Procter Smith)

1) *Раствор надсернокислого аммония.* 500 *г* соли $(NH_4)_2S_2O_8$ растворяют в 1 *л* дестиллированной воды. Мутный раствор фильтруют. Так как раствор при стоянии разлагается, то следует приготовлять столько раствора, сколько его расходуется в неделю.

2) *Раствор азотнокислого серебра.* Вначале приготовляют крепкий запасный раствор: 34 *г* кристаллической соли $AgNO_3$ растворяют в 1 *л* воды. Из этого крепкого раствора приготовляют два раствора: а) 50 $см^3$ запасного крепкого раствора разбавляют дестиллированной водой до 1 *л* (первый рабочий раствор); б) 100 $см^3$ запасного крепкого раствора разбавляют дестиллированной водой до 1 *л* (второй рабочий раствор).

3) *Поваренная соль.* 120 *г* соли растворяют в 1 *л* дестиллированной воды, этот раствор является запасным. Из этого раствора берут 6 $см^3$ и разбавляют до 1 *л* дестиллированной водой. Полученный раствор является рабочим раствором.

4) *Мышьяковистая кислота для титрования.* Раствор *а.* 13,32 *г* мышьяковистой кислоты растворяют при слабом кипении в 1 *л* дестиллированной воды, прибавляя постепенно небольшими порциями (для более быстрого растворения) 40 *г* безводного двууглекислого натрия.

Полученный раствор разбавляют дестиллированной водой до 1 *л*.

Титр устанавливают по нормальной стали с содержанием Mn около 0,5%, причем так, чтобы 1 $см^3$ раствора точно соответствовал 0,1% Mn.

Предположим, что за нормаль взята сталь с 0,45% Mn; следовательно, при навеске 0,1 *г* такой стали раствора должно пойти 4,5 $см^3$. Если при установке вместо этого количества было употреблено 4,2 $см^3$

раствора, следовательно, раствор крепче, чем следовало, и его нужно разбавить водой по такому расчету:

$$1000{,}0\ см^3\ \ 4{,}2\%$$

$$x\ \ \ „\ \ 4{,}5\%$$

$$x = \frac{1000{,}0 \cdot 4{,}5}{4{,}2} = 1071{,}4\ см^3$$

Следует добавить воды $1071{,}4 - 1000{,}0 = 71{,}4\ см^3$. Если же, наоборот, титр слаб, то к нему нужно прибавить первоначального крепкого раствора по такому расчету.

Положим, что при установке титра по нормали 0,45% вместо 4,5 употреблено 5,0 $см^3$.

$$x = \frac{1000 \cdot 5}{4{,}5} = 1111\ см^3$$

следовательно, необходимо добавить $1111 - 1000 = 111\ см^3$.

Раствор *б* для сталей с содержанием Mn больше 1%. Раствор приготовляется точно так же, как и *а*, только титр устанавливается по нормали с содержанием Mn 1,5%.

Установка титра должна вестись в таких же условиях, в каких проводится анализ.

Приготовление раствора крахмала

5 *г* картофельного крахмала растворяют в фарфоровой чашке в небольшом количестве холодной воды до получения клейстера, в то же время в фарфоровой чашке нагревают 1 *л* воды до кипения, приливают к кипящей воде полученный клейстер при постоянном перемешивании и кипятят еще 1—2 мин. Раствор охлаждают, оставляют стоять 12 час. и фильтруют. Для устойчивости крахмального раствора прибавляют 0,01 *г* иодистой ртути.

Для приготовления раствора рекомендуется употреблять так называемый растворимый крахмал, который хорошо растворяется в воде и дает ясную реакцию с иодом.

Приготовление раствора хлористого олова

Растворяют 200 *г* хлористого олова в 600 $см^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,124), после растворения добавляют 3 *л* соляной кислоты (уд. вес 1,124) и разбавляют раствор водой до 4 *л*.

Раствор сохраняют в сосуде, изображенном на рис. 30, в атмосфере CO_2. *а* — раствор хлористого олова; *b* — соляная кислота; *с* — мрамор. Через *d* соляная кислота попадает в *с*, образующаяся CO_2 переходит в *а*. Через *е* выпускают хлористое олово.

Если при растворении хлористого олова в соляной кислоте появляется муть или осадок, то к раствору добавляют незначительное количество металлического олова и нагревают до просветления раствора.

Приготовление раствора хлористой ртути

50 *г* хлористой ртути растворяют при нагревании в 1 *л* воды.

Приготовление раствора сернокислого марганца

Растворяют 110 *г* кристаллического $MnSO_4 + 4H_2O$ в 500—600 *см*^{3} воды, прибавляют 138 *см*^{3} фосфорной кислоты (уд. вес 1,7) и 130 *см*^{3} серной кислоты (уд. вес 1,84) и разбавляют до 1 *л* водой.

Приготовление молибденового раствора

По Финкенеру. 80 *г* молибденовокислого аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ растворяют в склянке с притертой пробкой в 600 *см*^{3} воды и 160 *см*^{3} аммиака (уд. вес 0,925) и раствор взбалтывают до полного растворения. Отфильтрованный раствор переливают тонкой струей в другой охлажденный раствор, состоящий из 960 *см*^{3} азотной кислоты (уд. вес 1,2) и 240 *см*^{3} воды при частом перемешивании[1]. Раствор следует сохранять в сосуде, закрытом часовым стеклом. В плотно-закрытых сосудах скоро выделяется желтый осадок от образовавшейся $H_2MoO_4H_2O$.

По Классену. 150 *г* молибденовокислого аммония растворяют в 1 *л* воды и смешивают раствор с 1 *л* азотной кислоты (уд. вес 1,2). Через несколько дней раствор фильтруют. Если берут окись молибдена MoO_3, то последней берут 500 *г* и растворяют в смеси, состоящей из 1 *л* воды и 1 *л* аммиака (уд. вес 0,91). Полученный раствор отдельными порциями при постоянном перемешивании приливают к 8 *л* охлажденной азотной кислоты, которую получают, смешивая 2 *л* кислоты (уд. 1,4) с 6 *л* воды. Так как в желтом осадке фосфорномолибденовокислого аммония содержится 24 молекулы MoO_3 на 1 молекулу P_2O_5, то для осаждения 0,1 *г* P_2O_5 требуется 2,45 *г* MoO_3 или 3 *г* молибденовокислого аммония.

1 *см*^{3} раствора, приготовленного по Финкенеру, выделяет примерно 0,0011 *г* P_2O_5. Для высаждения употребляют двойное количество по отношению к вычисленному.

Приготовление магнезиальной смеси по Конинек (Koninek)

55 *г* хлористого магния (кристаллического) и 70 *г* хлористого аммония растворяют в 650 *см*^{3} воды и разбавляют аммиаком (уд. вес 0,96) до 1 *л*. Раствору дают стоять 5—8 дней и фильтруют. 1 *см*^{3} такого раствора осаждают 0,04 *г* P_2O_5.

Приготовление дымящегося солянокислого эфирного раствора

В объемистую устойчивую колбу наливают несколько куб. сантиметров соляной кислоты (уд. вес 1,19), покрывают колбу маленьким часовым стеклом и ставят ее под проточную воду (для охлаждения). Время от времени приливают маленькими порциями эфир. Как

---

[1] 1 *см*^{3} раствора, приготовленного по Финкенеру, выделяет примерно 0,0014 *г* P_2O_5. Для высаждения употребляют двойное количество по отношению к вычисленному.

только жидкость разогреется, ее охлаждают и продолжают приливать эфир таким же образом, до тех пор, пока на поверхности жидкости не появится тонкий слой эфира.

Для 100 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,19) требуется примерно 150 *см*³ эфира.

Приготовление разбавленного солянокислого эфирного раствора

20% раствор соляной кислоты (уд. вес 1,10), приготовленный разбавлением 1 *л* соляной кислоты (уд. вес 1,124) 250 *см*³ воды, насыщают эфиром, прибавляя последний постепенно при постоянном перемешивании, пока на поверхности жидкости не появится тонкий слой эфира. В этом случае раствор не охлаждают, так как разбавленная соляная кислота при прибавлении эфира не разогревается. Для насыщения 100 *см*³ соляной кислоты (уд. вес 1,10) требуется приблизительно 30 *см*³ эфира.

Приготовление и установка титра раствора гипосульфита

25 *г* чистой соли $Na_2S_2O_3$ растворяют в 1 *л* дестиллированной прокипяченной воды.

Раствор, приготовленный с водой, совершенно не содержащей угольной кислоты, сохраняется очень долго без изменения. Но так как дестиллированная вода часто содержит угольную кислоту, гипосульфит разлагается по следующей реакции:

$$Na_2S_2O_3 + 2H_2CO_3 = 2NaHCO_3 + H_2S_2O_3,$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Титр раствора все время увеличивается, так как образующаяся сернистая кислота потребляет больше иода, чем серноватистая кислота из которой она образовалась. Это видно из следующих уравнений:

$$H_2SO_3 + 2J + H_2O = 2HJ + H_2SO_4,$$

$$2H_2S_2O_3 + 2J = 2HJ + H_2S_4O_6$$

Поэтому воду перед приготовлением раствора освобождают от угольной кислоты кипячением. Следует, прежде чем устанавливать титр, раствору дать постоять 8—14 дней. За это время незначительное количество угольной кислоты, оставшееся в дестиллированной прокипяченной воде, войдет в реакцию с гипосульфитом, и раствор после этого может сохраняться долгое время без изменения.

Установка титра. Отвешивают 0,4—0,5 *г* иодноватокислого калия в стаканчик и растворяют при медленном натревании в 150 *см*³ воды. По охлаждении раствор разбавляют в измерительной колбе до 500 *см*³. Берут пипеткой 50 *см*³ раствора, прибавляют 5 *г* растворенного в воде иодистого калия и 10 *см*³ серной кислоты (1 : 1) при перемешивании. Выделившийся иод титруют приготовленным раствором гипосульфита до слабожелтого окрашивания, прибавляют несколько куб. сантиметров раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания.

$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

т. е. 214 вес. ч. KJO_3 освобождают 761,52 вес. ч. иода. Таким образом можно вычислить, сколько иода освобождают 100 *см*³ раствора иодноватокислого калия, и по реакции между гипосульфитом и иодом: $2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_8 + 2NaJ$, можно вычислить титр гипосульфита.

Приготовление и установка титра раствора иода

Растворяют около 13 *г* иодистого калия (иодистый калий употребляется как вещество, растворяющее иод) в 100 *см*³ воды, прибавляют около 6,5 *г* продажного иода и растворяют в бутыли с притертой пробкой при перемешивании. После растворения разбавляют водой до 1 *л*.

Установка титра. Берут пипеткой 10 *см*³ приготовленного иодного раствора, помещают в стакан, разбавляют 100 *см*³ воды и титруют раствором гипосульфита, титр которого по иоду известен, до слабожелтого окрашивания, прибавляют несколько куб. сантиметров крахмального раствора и продолжают титрование до обесцвечивания. Титр раствора иода вычисляют по вышеприведенному уравнению.

Приготовление асбестового фильтра

Длинноволокнистый асбест разрезают на куски длиной 0,5 *см* и натревают их с соляной кислотой (уд. вес 1,12) в покрытой фарфоровой чашке на водяной бане в течение 1 часа. Затем кислоту сливают, переносят асбест в воронку с платиновым конусом и промывают горячей водой до тех пор, пока промывные воды с азотнокислым серебром не дают больше реакции на соляную кислоту. Очищенный таким образом асбест высушивают и сохраняют в стеклянном сосуде с притертой пробкой.

Для того чтобы использовать тигель Гуча в качестве фильтра, обтягивают воронку тонкой резиновой трубкой, вставляют ее при помощи резиновой пробки в колбу с тубусом и вставляют тигель в отверстие резиновой трубки (рис. 31). На дно тигля кладут слой асбеста в 1—2 *мм* толщиной и равномерно распределяют его стеклянной палочкой по дну тигля. Затем в стакане взмучивают водой немного асбеста и наливают полученную массу равномерным слоем в тигель. Эту операцию производят при малом давлении при помощи водяного насоса, соединенного с тубусом колбы; под таким же давлением ведут и фильтрование, в противном случае фильтр слишком плотно прилегает ко дну тигля и плохо фильтрует.

После того как таким образом нанесен новый тонкий слой асбеста в 1 *мм* толщиной, на асбест кладут фарфоровую плитку (рис. 32), покрывают ее очень тонким слоем асбеста и промывают водой до тех пор, пока жидкость будет прозрачна. Фильтр высушивают при нужной температуре, взвешивают вместе с тиглем, после этого фильтр готов к работе.

При помощи тигля Гуча можно фильтровать много осадков одинакового состава, не меняя фильтра. Для того чтобы прокалить осадок, тигель вставляют в большой фарфоровый тигель с вложенным в него асбестовым кольцом, в которое и вставляют тигель Гуча.

Литература

1. C. Krug. Die Poraxis des Eisenhüttenchemikers — перевод этой книги сделан авторами и в переработанном виде положен в основу анализа руд, чугуна и стали.
2. Bauer-Deiss, Prohnahme und Analyse von Eisen und Stahl.
3. V. Satmer, Analytische Schnellmethoden.
4. Ledeburs Lietfaden für Eisenhütten. Laboratorien.
5. Scott, Standard Methods of chemical Analysis.
6. Sisco, Analysis of Steel.
7. Ф. Тредвель, Курс аналитической химии, изд. 13-е.
8. Крым, Руководство к количественному и техническому анализу.
9. Монастырский, Примеры технического анализа в металлургическом производстве.
10. Дымов, Руководство для лабораторий технического анализа металлов.
11. Герке, Практическое руководство специальных сталей по химическому анализу.
12. Цинберг, Руководство по химическому анализу в металлургическом производстве.
13. Избранные методы для арбитражных анализов при исследовании руд, металлов и других заводских продуктов. Сообщение химической секции Общества германских металлургов и горняков.
14. Стандарты цветных металлов и сплавов.
15. А. З. Худынцев, Описание методов химических анализов, принятых и выработанных лабораторией Кольчугинского завода.
16. В. Г. Агафонов, Методы технического анализа руд и металлургических продуктов, свинцового и цинкового производства.
17. Проф. А. Фишер и А. Шленнер, Электроанализ. Методы ускоренного электроанализа при движении электролита или электродов.
18. А. А. Бочвар, А. М. Бочвар и др., Технология цветных металлов и сплавов, «Цветные металлы», т. II.
19. Проф. М. Г. Окнов, Топливо и его сожигание.
20. Проф. В. Л. Вильямс, Основные свойства топлива и способы их определения.
21. Инж. Загрязкин, Краткое руководство по химической очистке воды.
22. Известия Теплотехнического института, вып. I, 1928.
23. Р. Мур, Химический анализ редких технических металлов.

Таблица атомных весов элементов

(по данным Немецкой комиссии атомных весов на 1931 г.) (O = 16)

7. Азот	N	14,008	11. Натрий	Na	22,997
89. Актиний	Ac	227	60. Неодимий	Nd	144,27
13. Алюминий	Al	26,97	10. Неон	Ne	20,18
18. Аргон	Ar	39,94	28. Никель	Ni	58,69
56. Барий	Ba	137,36	41. Ниобий	Nb	93,5
4. Бериллий	Be	9,02	50. Олово	Sn	118,70
5. Бор	B	10,82	76. Осмий	Os	190,9
35. Бром	Br	79,916	46. Палладий	Pd	106,7
23. Ванадий	V	50,95	78. Платина	Pt	195,23
83. Висмут	Bi	209,00	59. Празеодим	Pr	140,92
74. Вольфрам	W	184,0	88. Радий	Ra	225,97
1. Водород	H	1,0078	75. Рений	Re	186,31
64. Гадолиний	Gd	157,3	45. Родий	Rh	102,9
31. Галлий	Ga	69,72	80. Ртуть	Hg	200,61
72. Гафний	Af	178,6	37. Рубидий	Rb	85,45
2. Гелий	He	4,002	44. Рутений	Ru	101,7
32. Германий	Ge	72.60	62. Самарий	Sm	150,43
67. Гольмий	Ho	163,5	82. Свинец	Pb	207,21
66. Диспрозий	Dy	162,46	34. Селен	Se	79,2
63. Европий	Eu	152,0	47. Серебро	Ag	107,880
26. Железо	Fe	55,84	16. Сера	S	32,06
79. Золото	Au	197,2	21. Скандий	Sc	45,10
49. Индий	In	114,8	38. Стронций	Sr	87,63
53. Иод	J	126,93	51. Сурьма	Sb	121,76
77. Иридий	Ir	193,1	81. Таллий	Ti	204,39
70. Иттербий	Yb	173,5	73. Тантал	Ta	181,5
39. Иттрий	Y	88,93	52. Теллур	Te	127,5
48. Кадмий	Cd	112,41	65. Тербий	Tb	159,2
19. Калий	K	39,104	22. Титан	Ti	47,90
20. Кальций	Ca	40,07	90. Торий	Th	232,12
71. Кассиопий	Cp	175,0	69. Тулий	C	169,4
8. Кислород	O	16,000	6. Углерод	U	12,000
27. Кобальт	Co	58,94	22. Уран	P	38,14
14. Кремний	Si	28,06	15. Фосфор	F	31,02
36. Криптон	Kr	82,9	9. Фтор	Cl	19,00
54. Ксенон	X	130,2	17. Хлор	Cr	35,457
57. Лантан	La	138,90	24. Хром	Cs	52,01
3. Литий	Li	6,940	55. Цезий	Ce	132,81
12. Магний	Mg	24,32	58. Церий	Zn	140,13
25. Марганец	Mn	54,93	30. Цинк	Zr	65,38
29. Медь	Cu	63,57	40. Цирконий	Er	91,22
42. Молибден	Mo	96,0	68. Эрбий	Em	167,64
33. Мышьяк	As	74,96	86. Эманация		222

Таблица факторов для весового анализа

Взвешено	Искомое соединение	Фактор
	Алюминий	
Al_2O_3	Al	0,5291
	$Al_2(SO_4)_3$	3,3561
	Барий	
$BaSO_4$	Ba	0,5884
	BaO	0,6570
	$BaCl_2$	0,8921
$BaCO_3$	Ba	0,6960
	BaO	0,7771
	$BaCl_2$	1,0552
$BaCrO_4$	Ba_2	0,5422
	BaO	0,6054
	$BaCl_2$	0,8220
$BaCl_2$	Ba	0,6596
	BaO	0,7364
	Ванадий	
V_2O_5	V	0,5604
	Вольфрам	
WO_3	W	0,7931
	WO_4	1,0690
	Железо	
Fe_2O_3	Fe	0,6994
	FeO	0,8998
	FeS_2	1,5028
$FePO_4$	Fe	0,3701
	FeO	0,4761
	Fe_2O_3	0,5292
	FeS_2	0,7952
Fe	FeO	1,2865
	Fe_2O_3	1,4298
$BaSO_4$	FeS_2	0,2569
	Кадмий	
Cd	CdO	1,1423
CdO	Cd	0,8754
$CdSO_4$	Cd	0,5391
	CdO	0,6158
	Калий	
KCl	K	0,5244
	K_2O	0,6317
K_2SO_4	K	0,4487
	K_2O	0,5405
K_2SO_4	KCl	0,8557
K_2PtCl_6	K	0,1608
теорет	K_2O	0,1937
	KCl	0,3067
эмпир	K	0,1603
	K_2O	0,1931
	KCl	0,3056
$KClO_4$	K	0,2822
	K_2O	0,3399
	KCl	0,5381
CO_2	$KHCO_3$	2,2752
	K_2CO_3	3,1409
$BaSO_4$	K_2SO_4	0,7463
	Кальций	
CaO	Ca	0,7146
	$CaCO_3$	1,7847
$CaCO_3$	Ca	0,4004
	CaO	0,5603
$CaSO_4$	Ca	0,2943
	CaO	0,4119
	$CaCO_3$	0,7350
CO_2	$CaCO_3$	2,2743
$BaSO_4$	$CaSO_4$	0,5830
$Mg_2P_2O_7$	$Ca_3(PO_4)_2$	1,3932
	Кобальт	
Co	CoO	1,2713
$CoSO_4$	Co	0,3804
	CoO	0,4836
	Кремний	
SiO_2	Si	0,4672
	SiO_3	1,2664
	Магний	
$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,2184
	MgO	0,3621
	$MgCO_3$	0,7572
$MgSO_4$	Mg	0,2020
	MgO	0,3349
	$MgCO_3$	0,7004
MgO	Mg	0,6032
	$MgCO_3$	2,0913
	Марганец	
Mn_3O_4	Mn	0,7203
	MnO	0,9301
	MnO_2	1,1399
	MnO_4	1,5595
$MnSO_4$	Mn	0,3638
	MnO	0,4697
	MnO_2	0,5757
MnS	Mn	0,6314
	MnO	0,8153
	MnO_2	0,9992
	MnO_4	1,3670
$Mn_2P_2O_7$	Mn	0,3869
	MnO	0,4996
	MnO_2	0,6123
	MnO_4	0,8377
	Медь	
Cu	CuO	1,2517
	$CuSO_4\,5\,aq$	3,9283
	Cu_2O	1,1258
CuO	Cu	0,7989
	$CuSO_4\,5\,aq$	3,1384
	Cu_2O	0,8995
Cu_2S	Cu	0,7986
	CuO	0,9996

Взвешено	Искомое соединение	Фактор
	Медь	
Cu_2S	$CuSO_4\,5\,aq$	3,1370
	Cu_2O	0,8991
	Молибден	
MoO_3	Mo	0,6667
MoS	Mo	0,5996
	MoO_3	0,8994
	Мышьяк	
AS_2S_3	As	0,6091
	As_2O_3	0,8041
	As_2O_5	0,9341
	AsO_3	0,9991
	AsO_4	1,1292
As_2S_5	As	0,4832
	As_2O_3	0,6379
	As_2O_5	0,7410
AS_2S_5	AsO_3	0,7926
	AsO_4	0,8957
	As_2S_3	0,7933
	Натрий	
NaCl	Na	0,3934
	Na_2O	0,5303
Na_2SO_4	Na	0,3238
	Na_2O	0,4364
	NaCl	0,8230
AgCl	NaCl	0,4078
CO_2	$NaHCO_3$	1,9093
	Na_2CO_3	2,4091
$BaSO_4$	Na_2SO_4	0,6084
	Никель	
Ni	NiO	1,2727
$NiSO_4$	Ni	0,3792
	NiO	0,4826
NiO	Ni	0,7858
NiC_8O_4	Ni	0,2032
$H_{14}N_4$	NiO	0,2586
	Олово	
SnO_2	Sn	0,7877
	SnO	0,8938
	Свинец	
PbO	Pb	0,9283
	PbO_2	1,0717
	PbS	1,0721
PbO_2	Pb	0,8662
	PbO	0,9331
	PbS	1,0004
PbS	Pb	0,8659
	PbO	0,9327
	PbO_2	0,9996
$PbSO_4$	Pb	0,6832
	PbO	0,7359
	PbO_2	0,7887
	PbS	0,7890
$PbCrO_4$	Pb	0,6411
	PbO	0,6906
$PbCrO_4$	PbO_2	0,7401
	PbS	0,7404
	Сера	
$BaSO_4$	S	0,1373
	SO_2	0,2744
	SO_3	0,3429
	SO_4	0,4114
	H_2SO	0,4201
CuO	S	0,4030
	Сурьма	
Sb_2S_3	Sb	0,7169
	Sb_2O_3	0,8581
	Sb_2O_5	0,9523
Sb_2S_5	Sb	0,6030
	Sb_2O_5	0,8011
Sb_2O_4	Sb	0,7919
	Sb_2O_3	0,9480
	Sb_2O_5	1,0520
	Sb_2S_3	1,1047
Sb	Sb_2O_3	1,1973
	Sb_2O_5	1,3287
	Sb_2S_3	1,3952
	Титан	
TiO_2	Ti	0,6005
	Углерод и его соединения	
CO_2	C	0,2727
	CO_3	1,3636
$CaCO_3$	C	0,1199
	CO_2	0,4397
	CO_3	0,5996
$BaCO_3$	C	0,6079
	CO_2	0,2229
	CO_3	0,3040
CaO	C	0,2140
	CO_2	0,7847
	CO_3	1,0701
AgCN	CN	0,1943
Ag	CN	0,2411
AgI	CH_3O	0,1321
	C_2H_3O	0,1918
	Фосфор	
$Mg_2P_2O_7$	P	0,2787
	PO_4	0,8534
	P_2O_5	0,6379
$(NH_4)_3PO_4$ $12MO_3$	P	0,01654
	PO_4	0,050630
	P_2O_5	0,03784
$P_2O_5 24MoO_3$	P	0,01725
	PO_4	0,05283
	P_2O_5	0,03949
	Фтор	
CaF_2	F	0,4867
	HF	0,5126
$BaSiF_6$	F	0,4080
	HF	0,4296
	H_2SFi_6	0,5155

Взвешено	Искомое соединение	Фактор
	Фтор	
SiF_4	F	0,7304
	HF	0,7673
	Хром	
Cr_2O_3	Cr	0,6843
	CrO_3	1,3157
	CrO_4	1,5262
$BaCrO_4$	Cr	0,2052
	Cr_2O_3	0,30019
	CrO_3	0,3947
	CrO_4	0,4578
$PbCrO_4$	Cr	0,1609
	Cr_2O_3	0,2352
	CrO_3	0,3094
	CrO_4	0,3589
Cr	Cr_2O_3	1,4615
	Цинк	
Zn	ZnO	1,2448
	$ZnCo_3$	1,9179
ZnO	Zn	0,8034
	$ZnCO_3$	1,5407
ZnS	Zn	0,6709
	ZnO	0,8351
	$ZnCO_3$	1,2866
$Zn_2P_2O_7$	Zn	0,4289
	ZnO	0,5339
	$ZnCO_3$	0,8226
$BaSO_4$	ZnS	0,4174

Таблица поправок на температуру и давление при объемном определении углерода

°C	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780
10	0,986	0,993	1,000	1,007	1,014	1,020	1,027	1,034	1,041	1,048	1,055
11	0,982	0,989	0,996	1,002	1,009	1,016	1,023	1,030	1,037	1,043	1,050
12	0,978	0,984	0,991	0,998	1,009	1,012	1,019	1,025	1,032	1,039	1,046
13	0,973	0,980	0,987	0,993	1,000	1,007	1,014	1,021	1,028	1,034	1,041
14	0,969	0,976	0,983	0,989	0,996	1,003	1,010	1,016	1,023	1,030	1,037
15	0,965	0,971	0,978	0,985	0,992	0,998	1,005	1,012	1,018	1,025	1,032
16	0,960	0,968	0,974	0,980	0,987	0,993	1,000	1,007	1,014	1,021	1,027
17	0,956	0,963	0,969	0,976	0,982	0,989	0,996	1,002	1,009	1,016	1,022
18	0,951	0,958	0,964	0,971	0,978	0,985	0,991	0,997	1,004	1,011	1,018
19	0,946	0,954	0,960	0,966	0,973	0,980	0,986	0,993	1,000	1,007	1,013
20	0,942	0,949	0,955	0,961	0,968	0,975	0,982	0,988	0,995	1,002	1,008
21	0,937	0,944	0,950	0,957	0,964	0,971	0,977	0,983	0,990	0,997	1,003
22	0,932	0,940	0,946	0,953	0,959	0,965	0,972	0,978	0,985	0,992	0,998
23	0,928	0,935	0,941	0,948	0,954	0,961	0,967	0,973	0,980	0,987	0,993
24	0,923	0,930	0,936	0,943	0,949	0,956	0,962	0,968	0,975	0,982	0,988
25	0,918	0,925	0,931	0,937	0,944	0,951	0,957	0,963	0,970	0,977	0,983
26	0,913	0,920	0,926	0,933	0,939	0,945	0,952	0,958	0,965	0,971	0,978
27	0,908	0,915	0,921	0,927	0,934	0,940	0,947	0,953	0,960	0,966	0,973
28	0,903	0,909	0,916	0,922	0,929	0,935	0,942	0,948	0,955	0,961	0,967
29	0,898	0,904	0,911	0,917	0,924	0,930	0,936	0,943	0,949	0,956	0,962
30	0,893	0,899	0,905	0,911	0,918	0,924	0,931	0,937	0,944	0,950	0,957
31	0,887	0,894	0,900	0,906	0,913	0,919	0,926	0,932	0,928	0,945	0,951
32	0,882	0,888	0,895	0,901	0,907	0,914	0,920	0,926	0,933	0,939	0,945
33	0,876	0,883	0,885	0,896	0,903	0,908	0,914	0,921	0,927	0,934	0,940
34	0,871	0,877	0,883	0,890	0,896	0,900	0,909	0,916	0,921	0,928	0,934
35	0,865	0,872	0,878	0,884	0,890	0,997	0,903	0,909	0,916	0,922	0,928

	Стр.
Предисловие	3
Анализ руд	5
Взятие средней пробы руды	7
Высушивание пробы	9
Растворение	10
Качественный анализ руды	—
Сера	—
Мышьяк	11
Сурьма	—
Свинец	—
Медь	12
Марганец	—
Цинк	—
Никель и кобальт	13
Хром	—
Вольфрам	—
Молибден	14
Ванадий	—
Фосфор	15
Титан	—
Барий и стронций	16
Количественный анализ руды	—
Определение железа по способу Циммермана-Рейнгардта	—
Определение марганца по способу Фольгарда-Вольфа	17
Фосфорная кислота	19
Сера	24
Кремневая кислота	25
Глинозем	28
Мышьяк	—
Хром	30
Ванадий	32
Титановая кислота	34
Свинец	37
Медь	—
Никель и кобальт	38
Сурьма и олово	41
Определение закиси железа в присутствии окиси	44
Цинк	45
Угольная кислота	47
Определение воды и органических веществ	50
Барий и стронций	—
Кальций и магний	51
Полный анализ хромовой руды	54
Анализ шлака	57
Растворение	—

Стр.

Качественное исследование 57
Количественный анализ 58
Определение железа . . . . . —
Определение марганца . . . . . —
Определение серы . . . . . —
Определение фосфора в шлаках 59
Определение закиси железа 60
Определение окиси алюминия 61
Определение щелочей 63

Общий ход анализа шлака 66

Анализ чугуна и стали 68
Взятие средней пробы чугуна, стали и ферросплавов . . . . . —
Растворение 70

Качественный анализ . . . . . —
Мышьяк, сурьма и олово . . . . . —
Вольфрам, хром, молибден, титан, никель и ванадий 71

Количественный анализ 72
Определение углерода в стали и чугуне . . . . . —
Определение общего содержания углерода 73
Определение марганца в стали 83
Определение Mn в чугуне 88
Колориметрическое определение Mn . . . . . —
Определение P в стали 89
Определение S в стали и чугуне 94
Определение Si 103
Определение Cu в стали 105
Определение Al в стали 108
Определение As в стали 109

Анализ специальных сталей 111
Качественный анализ . . . . . —
Хром . . . . . —
Никель . . . . . —
Вольфрам . . . . . —
Ванадий . . . . . —
Молибден 112
Титан . . . . . —

Количественный анализ . . . . . —
Хром . . . . . —
Никель 118
Ванадий 121
Вольфрам 124
Молибден 129
Кобальт 132
Титан 134
Анализ никельвольфрамовой стали 135
Анализ хромовольфрамовой стали 136
Анализ хромомолибденовой стали 137
Анализ хромованадиевой стали 139
Анализ хромоникелевой стали 140
Анализ вольфрамомолибденовой стали . . . . . —

Стр.
Анализ хромовольфрамомолибденовой стали 141
Анализ хромованадиевомолибденовой стали . . . . . —.

Анализ ферросплавов 143

Анализ ферросилиция . . . . . —
Анализ ферромарганца 145
Анализ феррохрома 146
Анализ ферровольфрама 147
Анализ ферромолибдена 150
Анализ феррованадия 151
Анализ ферротитана 153
Анализ ферроалюминия 154

Анализ цветных металлов 156

Методы определения Sn . . . . . —
Методы определения Sb 159
Методы определения Pb 163
Методы определения Cu 169
Методы определения Ni 178
Методы определения Zn 179
Методы определения Bi 185
Методы определения As 186
Методы определения Cd 188
Методы определения Al 190
Методы определения Fe 191
Анализ красной меди 193
Анализ металлического олова 194
Анализ металлического цинка 196
Анализ металлического свинца 199
Анализ металлического алюминия 202
Анализ медноцинковых и медноцинковоникелевых сплавов (латунь, томпак мельхиор и др.) 203
Анализ бронзы 211
Анализ антифрикционных сплавов (баббитов) 218

Анализ подсобных материалов 225

Огнеупоры . . . . . —
Топливо 229
Вода 244

Приготовление и установка титров и растворов 257

Приготовление и установка титра раствора марганцевокислого калия . . —
Приготовление растворов для определения марганца по Проктеру Смитц 259
Приготовление раствора крахмала 260
Приготовление раствора хлористого олова . . . . . —
Приготовление раствора хлористой ртути 261
Приготовление раствора сернокислого марганца . . . . . —
Приготовление молибденового раствора . . . . . —
Приготовление магнезиальной смеси по Конинек . . . . . —
Приготовление дымящегося солянокислого эфирного раствора . . . . . —
Приготовление разбавленного солянокислого эфирного раствора 262
Приготовление и установка титра раствора гипосульфита . . . . . —
Приготовление и установка титра раствора иода 263
Приготовление асбестового фильтра . . . . . —

Таблица факторов для весового анализа 265
Таблица факторов для весового анализа 266
Таблица поправок на температуру и давление при объемном определении углерода 268

Редактор *Б. М. Галлай.* Технический редактор *М. А. Фишман.*

Сдана в набор 23/I 1934 г. Подписана к печати 8/VI 1934 г.
Формат 62×94 1/16. Изд. № 40/м. МГ—70-5(4)3. Бум. листов 8 1/2. Тип. з. в 1 бум. л. 103.456.
Уполн. Главлита № В—72.662. Тираж 2.000 — авт. л. 22. Заказ № 2153.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
222	12 снизу	$[CS(OC_2H_5)S]_2Cu_2$	$[(CS)(OC_2H_5)S]_2Cu_2$
227	12 сверху	тигель еще	тигель еще раскаленный
227	12 снизу	2FeCl	$2FeCl_3$
228	2 „	Ca_2	CaO
244	17 сверху	Na_2	N_2
245	8 снизу	$CoCO_3$	$CaCO_3$
245	4 „	HCO_3	H_2CO_3
247	29 сверху	CaCl	$CaCl_2$
247	30 „	$NaCO_3$	Na_2CO_3
247	31 „	$NaCO_3$	Na_2CO_3
248	3 „	шлака	шламма
249	13 снизу	осадка	остатка
250	25 сверху	На 100 $см^3$ 0,4 хамелеона 0,00316 на 1000	На 100 cm^3 — 0,4 хамелеона, титр которого 0,00316 на 1000 — x
250	27 „	$x + \frac{1000 \cdot 1000 \cdot 0{,}4 \cdot 0{,}00316}{100}$	$x = \frac{1000 \cdot 0{,}4 \cdot 0{,}00316}{100}$
251	4 сверху	KNO_3	$2KNO_3$
251	15 „	$b - 10$	$b \times 10$ —
252	16 „	и определение кремневого ангидрида	—
		Редактор Б. М. Галлай	Редактор Л. Я. Либерман

4 р. 25 к.
МЧ—70-5(4)-3

А
27081