

# Т Р У Д Ы

Всесоюзного

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО

института

химических реактивов

ВЫПУСК 8

# Исследования в области индикаторов.

Статья первая.

*И. В. Куликов и С. В. Панова.*

## Введение.

Последние два десятилетия характеризуются усилением интереса к тому отделу аналитической химии, который трактует вопросы, связанные с определением концентрации водородного иона. Работы С. Зёренсена и Л. Михаэлиса дали особенно сильный импульс к развитию и распространению идеи об исключительном значении водородных ионов для различных проблем. Определение рН среды, в которой протекают химические и биологические процессы, очень скоро становится необходимой операцией почти в каждом химико-биологическом исследовании. Этот интенсивный рост интереса к указанному комплексу вопросов лучше всего может быть охарактеризован возрастанием количества работ, посвященных этой области химии и напечатанных за период 1912 — 1927 годов. В течение шести лет — 1912 — 1918 — ежегодно печаталось в различных журналах около 100 статей; в 1920 — 1921 годах мы насчитываем таких статей около 350 за каждый год; в 1922 году число их доходит до 640 — 660; в 1923 году — 1.100 — 1.200 статей; приблизительно такое же количество статей дают 1924 — 1926 годы; в 1927 году число их равно почти 1.500 (1).

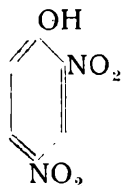
Среди методов определения рН наибольшее распространение имеют колориметрические методы. Не требуя сложной и дорогой аппаратуры, они обладают достаточной степенью точности и легко и быстро выполняются. Эти качества их объясняют, почему журнальная химическая литература посвящает так много внимания вопросам развития методов колориметрии водородного иона. Однако, изучая эту литературу, мы замечаем, что исследователи, отдавая много времени и сил на разрешение различных теоретических и практических задач, возникающих при колориметрическом определении водородного иона, почти оставляют в стороне вопросы о методах приготовления индикаторов, их анализе и стандартизации. Мы не можем считать эти вопросы маловажными, так как ясно, что от качества реактива — индикатора — часто зависит исход всей работы. Считая необходимым изу-

чение методики приготовления индикаторов и разработку способов их анализа, Институт Чистых Химических Реактивов включил в план своих работ систематическое исследование индикаторов с указанных точек зрения.

В первую очередь подверглись исследованию нитрофенолы Л. Михаэлиса и некоторые другие, наиболее употребительные индикаторы (лакмоид, иодэозин и др.). Во вторую очередь поставлены сульфоталеины В. Кларка. В пятилетний план работ Института вошли работы по обследованию индикаторов для определения окислительно-восстановительного потенциала. Часть намеченной программы уже выполнена, другая часть близка к окончанию. Все эти исследования будут опубликованы под общим заголовком „Исследования в области индикаторов“.

### $\alpha$ - Динитрофенол.

$\alpha$  - Динитрофенол был предложен Л. Михаэлисом (2) в качестве индикатора для определения концентрации водородного иона в пределах  $\text{pH} = 2,0 - 4,7$ . Он представляет собой 2,4 - динитрофенол.



Этот динитрофенол очень легко образуется, наряду с другими продуктами, при нитровании ароматических соединений. Способы получения его, описанные в литературе, большей частью основаны на нитровании фенола и его производных. Volley (3) получил его нитрованием фенола азотной кислотой, Н. Hübner и W. Schneider (4) выделили его из продуктов нитрования орто-нитрофенола. При нагревании бензола на водяной бане с азотной кислотой в присутствии азотнокислой окиси ртути R. Wolfenstein и O. Böters (5) получили смесь  $\alpha$  - динитрофенола с пикриновой кислотой и другими продуктами. Marqueyrol u. Lorientte (6) выделили его при нитровании фенола, F. Rewerdin (7 и 8) также получил его после последовательной обработки фенола сначала серной, а затем азотной кислотами. Он отмечает, что при таком способе нитрования удается получить чистый продукт.

Кроме получения  $\alpha$  - динитрофенола непосредственно нитрованием фенола, в литературе описан способ его образования гидролизом 1-хлор-2,4-динитробензола. Первое указание на эту реакцию относится к 1870 году.

C. Clemm превратил 1-хлор-2,4-динитробензол в  $\alpha$  - динитрофенол, действием едкого кали (9).

Энгельгардт и Лачинов заменили в хлординитробензоле хлор гидроксилем, действуя на первый содой (10). Этот способ приводится в руководстве Möhlau и Bucherer (11).

Другие способы образования  $\alpha$ -динитрофенола не могут служить методами получения этого препарата, так как они или дают сложную смесь продуктов, из которой трудно выделить  $\alpha$ -динитрофенол, или выходы последнего малы. Мы проверили метод F. Rewerding получения чистого  $\alpha$ -динитрофенола посредством нитрования фенола. Опыты проводились точно по указаниям автора. Но его утверждение, что получается чистый продукт, мы подтвердить не можем, так как образуется смесь продуктов нитрования, из которой удаётся выделить  $\alpha$ -динитрофенол в чистом виде только с большими потерями. Выход очищенного  $\alpha$ -динитрофенола не превышает 15—20%.

Поэтому мы перешли к методу замены хлора гидроксилем в 1-хлор-2,4-динитробензоле. Несмотря на то, что в литературе имеется много указаний на большую подвижность галоида в указанном соединении, мы тем не менее не могли найти подробного рецепта получения и очистки  $\alpha$ -динитрофенола, за исключением руководства Möhlau и Bucherer (11), где изложен способ получения  $\alpha$ -динитрофенола обработкой 1-хлор-2,4-динитробензола раствором соды. Но по этому способу смесь реагирующих веществ необходимо кипятить не менее 24 часов. Поэтому мы провели ряд опытов по подбору условий для получения чистого  $\alpha$ -динитрофенола из 1-хлор-2,4-динитробензола действием едкого натра.

Исходным веществом является технический 1-хлор-2,4-динитробензол, который обычно содержит и другие изомеры. Последние являются нежелательной примесью. Предварительные опыты показали нам, что выгоднее пускать в работу очищенный хлординитробензол, чем, исходя из технического продукта, очищать затем  $\alpha$ -динитрофенол. Очистку хлординитробензола удобнее вести перегонкой его в вакууме. Он кипит при 181—182° (19 мм давл.) и в чистом виде представляет светло-желтые кристаллы с точкой плавления 50°.

При атмосферном давлении он кипит при 315° с частичным разложением: можно наблюдать образование окислов азота.

Для получения  $\alpha$ -динитрофенола очищенный 1-хлор-2,4-динитробензол обрабатывается при нагревании раствором едкого натра. Реакция проходит по следующей схеме:



Однако, практически нужно брать не меньше 3 молей NaOH на 1 моль хлординитробензола, в противном случае реакция чрезвычайно замедляется. Дальнейшее увеличение количества щелочи является вредным, так как ведет к разложению образовавшегося динитрофенола и вследствие этого к более трудной очистке его. В следующей таблице сведены результаты некоторых из наших опытов, показывающих влияние

количества щелочи на скорость процесса и на чистоту продукта, характеризующуюся точкой плавления.

Таблица I.

Опыты	Количество NaOH в молях	Концентрация щелочи в %	Время окончания реакции мин.	Температура плавления $\alpha$ -динитрофенола
1	3	6	45	110 — 111,5'
2	4	8	40	109'
3	5	10	30	108 — 109'
4	6	12	25	107'

По нашим опытам 6% раствор едкого натра является наиболее удобным для работы. Более слабые растворы не давали нам лучших результатов; наоборот, выход  $\alpha$ -динитрофенола уменьшался вследствие больших потерь при выделении  $\alpha$ -динитрофенолята натрия. В приведенном ниже рецепте получения  $\alpha$ -динитрофенола мы увеличиваем время нагревания реакционной жидкости вдвое по сравнению с таблицей, так как в течение 45—50 минут заканчивается превращение 1-хлор-2,4-динитробензола лишь при условии работы с едким натром, содержащим незначительные следы соды. При большем количестве соды разложение 1-хлор-2,4-динитробензола очень сильно замедляется.

Переход от  $\alpha$ -динитрофенолята натрия к  $\alpha$ -динитрофенолу производится лучше всего действием соляной кислоты. Другие кислоты, в особенности серная кислота, с большим трудом отмываются от осадка  $\alpha$ -динитрофенола. Опыты показали, что наиболее чистый препарат  $\alpha$ -динитрофенола получается при разложении соляной кислотой теплого (50°—60°) раствора  $\alpha$ -динитрофенолята натрия;  $\alpha$ -динитрофенол при таком способе работы является однородным и легко отдающим примеси при промывании.

#### Получение $\alpha$ -динитрофенола.

В фарфоровый стакан, емкостью в 4 литра, помещают 300 г очищенного 1-хлор-2,4-динитробензола и прибавляют 3 литра 6%-го раствора едкого натра. Едкий натр должен быть химически чистыми, по возможности свободным от соды.

Смесь нагревают до 70°—80° и, перемешивая механической мешалкой, держат при этой температуре 1½ часа. Признаком окончания реакции служит полное растворение взятой пробы реакционной жидкости в воде.

После прекращения нагревания перемешивание продолжают еще около часа, пока смесь не охладится до комнатной температуры и до прекращения выделения кристаллов  $\alpha$ -динитрофенолята натрия. Затем  $\alpha$ -динитрофенолят переносят на воронку Бюхнера, очень хорошо отсасывают и один раз промывают на воронке 250 см<sup>3</sup> холодной

дистиллированной воды. Для разложения динитрофенолята, последний переносят в стакан, прибавляют 1.750 см<sup>3</sup> воды и нагревают до 50 – 60° до полного растворения осадка, фильтруют через воронку для горячего фильтрования и фильтрат, нагретый до 50 — 60°, обрабатывают концентрированной химически чистой соляной кислотой (около 150 см<sup>3</sup>) при энергичном перемешивании. Соляную кислоту прибавляют малыми порциями до отчетливой кислой реакции на лакмус. Смесь охлаждают, осадок  $\alpha$ -динитрофенола тщательно отсасывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой до исчезновения следов хлора в промывной воде (проба раствором азотнокислого серебра). Влажный  $\alpha$ -динитрофенол сушат в эксикаторе над серной кислотой. Производить сушку просто на воздухе нельзя, так как  $\alpha$ -динитрофенол, соединяясь с аммиаком, часто находящимся в лабораторном воздухе, образует  $\alpha$ -динитрофенолят аммония.

Выход чистого  $\alpha$ -динитрофенола составляет 75 — 80% теории, считая на 1 хлор-2,4-динитробензол.

Т а б л и ц а II.

Растворяется 1 г  $\alpha$ -динитрофенола с различным содержанием  $\alpha$ -динитрофенолята в 20 см<sup>3</sup> абсолютного бензола.

Опыты	Количество $\alpha$ -динитрофенолята, %	Результат
1	2	Большой осадок
2	1	Очень заметный осадок
3	0,5	Очень заметный осадок
4	0,25	Заметный осадок
5	0,12	Заметный осадок
6	0,05	Заметный осадок
7	0,025	Мутный раствор
8	0,01	Небольшая муть
9	0,005	Ничтожная муть

На основании этих опытов можно легко определять примеси  $\alpha$ -динитрофенолята до 0.005%.

$\alpha$ -Динитрофенол представляет собой желтого цвета вещество, кристаллизующееся в различных формах в зависимости от растворителя: призмы (при кристаллизации из воды) и пластинки (из соляной кислоты, спирта, эфира). Температура плавления  $\alpha$ -динитрофенола различными авторами определяется от 111,58° до 115° (12). Наши наиболее чистые образцы  $\alpha$ -динитрофенола показывали температуру плавления 114,0°.  $\alpha$ -Динитрофенол перегоняется с водяными парами легче, чем  $\beta$ -динитрофенол (2,6-динитрофенол), но является менее летучим по сравнению с  $\gamma$ -изомером (2,5-динитрофенолом). Растворяется в 21 части кипящей воды (12); насыщенный при 25° водный раствор содержит  $\alpha$ -динитрофенола 0,0027 моля в 1 литре (13). Нежелательными примесями к  $\alpha$ -динитрофенолу являются его различные изомеры, неорганические соли и динитрофеноляты. Примеси изомеров (а также

1-хлор-2-4-динитробензола и моонитрофенолов) легко узнаются по понижению температуры плавления  $\alpha$ -динитрофенола. Количество неорганических солей определяется по зольности препарата. Способ определения зольности изложен ниже. Наши препараты, приготовленные по вышеприведенному описанию, содержали золы не больше 0,03 — 0,05%. Для  $\alpha$ -динитрофенола, как индикатора, можно допустить без вреда зольность до 0,1%. Для открытия примеси  $\alpha$ -динитрофенолята в  $\alpha$ -динитрофеноле мы воспользовались различным отношением их к абсолютному бензолу:  $\alpha$ -динитрофенол достаточно хорошо растворяется в этом растворителе, тогда как  $\alpha$ -динитрофенолят в нем почти нерастворим. Вышеприведенная таблица (стр. 111) показывает границы чувствительности этого метода.

### Испытание препарата.

1. Точка плавления  $\alpha$ -динитрофенола — 114,0°. Определение точки плавления производится по обычным методам.

2. Открытие нерастворимых в бензоле соединений ( $\alpha$ -динитрофеноляты калия, натрия, аммония).

1 г  $\alpha$ -динитрофенола растворяют в 20 см<sup>3</sup> абсолютного бензола. Раствор должен быть прозрачным.

3. Определение зольности. 1,5-2,0 г  $\alpha$ -динитрофенола помещают в фарфоровый тигель, прибавляют несколько капель чистого глицерина для предупреждения потерь при нагревании и осторожно нагревают, постепенно повышая температуру.

После обугливания вещество прокаливают до полного сгорания частиц угля. Должно быть не более 0,1% нелетучего остатка.

Институт Чист. Химич. Реактивов.

### Литература.

1. W. Clark. The determination of hydrogen ions (1928).
2. L. Michaelis und A. Guebant. Biochem. Ztschr. 109, 164 (1920).
3. Bolley. Ber. 3, 809 (1870).
4. H. Hübner und W. Schneider, Lieb. Ann. 167, 100 (1873).
5. K. Wolfenstein und O. Böters. Ber. 46, 586.
6. Marquoyrol et Lorette. Bull. [4], 25, 370 (1919).
7. F. Reverdin. Archives des Sciences phys. et natur. Genève [3] 27, 541. Цит. по Cbl. 1892, II, 40.
8. F. Reverdin. Chem. Ztg. 16, Heft. 4 (1892).
9. C. Clemm. Journ. prakt. chem. [2] I, 145, (1870). Ber. 3, 126 (1870).
10. Engelhard und Latschinoff. Zeit. [2] VI, 225 (1870).
11. Möhlau und Bucherer. Farbchemisches Praktikum, 3 Aufl. 5, 24.
12. Beilstein. Handbuch der Organ. Chem. VI, 252, 4 Aufl. (1923).
13. Philipp und Garner. Journ. chem. Soc. 95, 1468.

**Untersuchungen auf dem Gebiete der Indikatoren.**

Erste Mitteilung.

*I. W. Kulikoff und S. W. Panowa.*

$\alpha$ -Dinitrophenol.

Es wird kurze Uebersicht der Darstellungsmethoden des  $\alpha$ -Dinitrophenols gegeben. Die ausführliche Beschreibung der ausgearbeiteten Methode der Darstellung des  $\alpha$ -Dinitrophenols aus 1 Chlor - 2,4-Dinitrobenzol und die Methode der Prüfung dieses Indikators sind angeführt.

## О нитровании нитросульфоновой кислотой.

И. В. Куликов и С. В. Панова.

В поисках метода получения трудно доступного, но практически важного 2,5-динитрофенола ( $\gamma$ -динитрофенола), предложенного Л. Михаэлисом (1) в качестве индикатора для определения концентрации водородного иона в растворах, мы обратили внимание на работу П. Варма и Д. Кулькарни (P. Varma, D. Kulkarni), опубликованную в 1925 году (2). В этой работе авторы, изучая действие нитросульфоновой кислоты на различные ароматические соединения, отметили, что при действии этой кислоты на *o*-нитрофенол образуется значительное количество 2,5-динитрофенола, т.-е. при помощи нитросульфоновой кислоты вторая нитрогруппа становится преимущественно в *n*-положение к первой.

Более энергичное нитрование *o*-нитрофенола этим же агентом дает смесь 2,5-динитрофенола, 2,4,5-тринитрофенола и неизвестных продуктов. Например, 7 г *o*-нитрофенола при действии 12 г нитросульфоновой кислоты дают 2,5-динитрофенол (выход не указан); из 9 г *o*-нитрофенола и 36 г нитросульфоновой кислоты получается на ряду с другими продуктами 2,5 г 2,5-динитрофенола. Идентификация продукта производилась по точке плавления ( $104^{\circ}$ ) и элементарному анализу.

Как известно, при нитровании ароматических нитросоединений получаются преимущественно мета-динитропродукты. Поэтому действие нитросульфоновой кислоты, позволяющее непосредственно получать *n*-динитросоединения, является исключением из этого правила.

Однако, рассматривая результаты, полученные авторами при нитровании нитросульфоновой кислотой — бензойной кислоты, галоидных замещенных бензола, салициловой кислоты и др., мы видим, что во всех указанных ими случаях можно констатировать „нормальное“ течение нитрования, т.-е. действие нитросульфоновой кислоты аналогично действию смеси серной и азотной кислот, например, из хлорбензола (так же бром и иод-бензола) получается — *n*-нитрохлорбензол (соответств. *n*-нитробром и *n*-нитроидбензол) с количественными выходами. Бензойная кислота дает *m*-нитробензойную кислоту; салициловая — 5-нитросалициловую кислоту. Отмечая нормальное течение

нитрования в перечисленных выше случаях, необходимо, очевидно, или допустить, что только в случае нитрования *o*-нитрофенола нитросульфоновая кислота ориентирует вторую нитрогруппу в пара-положение к первой нитрогруппе, или же авторами при исследовании продуктов нитрования *o*-нитрофенола была допущена ошибка. Мы повторили цитированную работу в части, касающейся нитрования *o*-нитрофенола, при чем указания авторов относительно условий нитрования нами строго соблюдались. На основании наших опытов мы не можем подтвердить выводов авторов, так как при нитровании *o*-нитрофенола нитросульфоновой кислотой мы получили не 2,5 динитрофенол, а 2,4-динитрофенол ( $\alpha$ -динитрофенол), довольно сильно загрязненный другими продуктами. На наличие примесей указывают и авторы цитированной статьи. *o*-Нитрофенол готовился по прекрасному способу И. Б. Менке (I. B. Menke) (3) нитрованием фенола азотнокислой медью в присутствии уксусной кислоты; очистка его производилась перегонкой с водяным паром. Чистота контролировалась точкой плавления (4). Нитросульфоновая кислота готовилась по указаниям авторов пропуская ток сернистого ангидрида в охлаждаемую снегом дымящую азотную кислоту, уд. в. 1,50, до получения 50% привеса. Опыты производились следующим образом: к нитросульфоновой кислоте прибавлялся при охлаждении *o*-нитрофенол (температура не должна подниматься выше 30°). Реакционную массу оставляли стоять при обыкновенной температуре в течение получаса, затем все выливалось в ледяную воду; выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались малым количеством ледяной воды и подвергались дальнейшей очистке. Мы производили нитрование также и при измененных условиях, увеличивая время стояния до 2 часов и понижая температуру реакции. В следующей таблице сведены результаты некоторых опытов.

Опыты	Темп. реакции	Время стояния	Точка плавления вещества				Точка плавления смеси вещества с	
			Одна кристалл.	Д е кристалл.	Одна перегонка с вод. паром	Две перегонки с вод. паром	2,4-динитрофенолом	2,5-динитрофенолом
1	30°	30 м.	103.5°	106°	—	—	108°	87° — 88°
2	15°	1 ч.	—	—	104°	113°	113°	93°
3	15°	1 „	107° 1)	—	—	—	—	—
4	15°	1 „	107°	—	113.5° 2)	—	113°	91°

Кристаллизация из спирта не дает чистого продукта, хотя точка плавления его несколько повышается: после двукратной кристалли-

1) Кристаллизация после предварительной перегонки с водяным паром.

2) Перегонка после предварительной кристаллизации из спирта.

зации точка плавления поднималась до 106°; смесь с 2,4-динитрофенолом имеет точку плавления 108°, а с 2,5-динитрофенолом 87°—88° (см. опыт 1).

Чистый продукт с точкой плавления 113,5° получается после двукратной перегонки с водяным паром (см. опыт 2) или после кристаллизации и перегонки (см. опыт 4).

Из этих опытов видно, что при нитровании *o*-нитрофенола нитросульфоновой кислотой получается 2,4-динитрофенол, а не 2,5-динитрофенол.

Желая устранить окончательно сомнение в строении получающихся продуктов, мы нитровали их дымящей азотной кислотой с целью получить тринитрофенсл.

2,5-динитрофенол должен был дать 2,3,6 и 2,4,5-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол перешел бы в пикриновую кислоту (5). Опыт показал, что дымящая азотная кислота переводила динитрофенол с точкой плавления 103-104°, полученный при вышеописанных опытах, в желтое кристаллическое вещество, которое после кристаллизации как из бензола, так и из воды, имело точку плавления 122°, т.е. оказалось пикриновой кислотой с характерными реакциями последней.

Точка плавления смеси этого тринитрофенола с чистой пикриновой кислотой не изменялась.

Таким образом, вышеописанные опыты показывают, что при нитровании *o*-нитрофенола нитросульфоновой кислотой вторая нитрогруппа становится в *m*-положение к первой, т.е. получается 2,4-динитрофенол, загрязненный небольшими количествами других продуктов. Доказать образование 2,5-динитрофенола не удалось. Наши данные отчасти подтверждаются опытами И. Ринкеса (J. Rinke) (6), который доказал отсутствие 2,5-динитрофенола среди продуктов нитрования *o*-нитрофенола нитросульфоновой кислотой в среде четыреххлористого углерода.

Инст. Чист. Химич. Реактивов.

### Литература.

1. L. Michaelis u. A. Gyemant. Biochem. Zeit. 109, 165, (1920).
2. P. Varma u. D. Kulkarni. Journ. Amer. chem. Soc. 47, 147, (1925).
3. J. B. Menke. Rec. Pays Bas. 44, 270, (1925).
4. Beilstein. Handbuch der Organischen Chemie. IV, 214.
5. Beilstein. Handbuch der Organischen Chemie, IV, 253, 256.
6. J. Rinke, C. I, 586, (1927).

### **Nitrierung mittels Nitrosulphonsäure.**

*J. Kulikoff u. S. Panowa.*

Die Nitrierung des *o*-Nitrophenols mit Nitrosulphonsäure war einer eingehender Prüfung unterzogen. Die Angaben von P. Varma und D. Kulkarni, dass bei der Nitrierung der *o*-Nitrophenols mittels Nitrosulphonsäure 2,5-Dinitrophenol entsteht, konnte nicht bestätigt werden. Anstatt 2,5-Dinitrophenols erhält man vorwiegend nur 2,4-Dinitrophenol neben anderen Produkten.

## К вопросу о синтезе этилендиамина.

*Ник. Путохин.*

В выпуске 6 Трудов Института Чистых Химических Реактивов (стр. 10-21) я подробно описал метод получения диаминов и оксиаминов и достаточно полно охарактеризовал различия между методикой, предложенной мною, и методом Г а б р и е л я.

Продолжая работать с этилендиамином, я не оставлял мысли найти пути к дальнейшему упрощению отдельных операций при синтезе этого препарата.

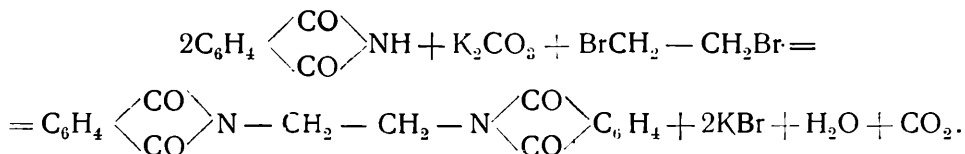
Во фталимидном методе большое затруднение представляет получение фталимида-калия. Несмотря на кажущуюся простоту приготовления фталимид-калия (приливание спиртового раствора едкого кали к спиртовому раствору фталимида), в процессе работы наталкиваешься на крупные трудности. Дело в том, что фталимид очень мало растворим в спирту (50 г фталимида в 1 л 96% алкоголя), поэтому при работах в большом масштабе требуются громадные количества спирта. Так, например, чтобы за один прием приготовить 1 кг фталимид-калия, нужно употребить 25 л спирта. Это обстоятельство заставляет заводить громоздкую аппаратуру и устанавливать ректификационные аппараты для регенерирования 96% спирта, что, несомненно, сильно повышает стоимость производства этилендиамина.

Естественно, я стал стремиться избежать этой неблагоприятной стадии в синтезе этилендиамина. Мне пришла мысль вести конденсацию бромистого этилена не с готовым фталимид-калием, а с фталимид-калием, так сказать, в момент его образования (*in statu nascendi*). Для этого конденсацию бромистого этилена я вел с фталимидом в присутствии поташа. При этом фталимид-калий в момент образования реагировал с бромистым этиленом. Интересно отметить, что поташ с фталимидом в отсутствие бромистого этилена не дает фталимид-калия, а сам по себе фталимид без поташа не реагирует с бромистым этиленом. Видимо, здесь мы имеем случай какого-то сопряженного катализа.

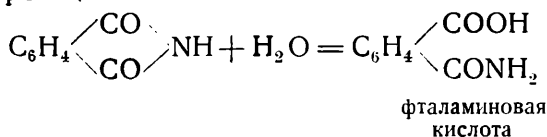
Дальнейшая обработка полученного дифталимидного производного для получения этилендиамина оставалась прежней, что достаточно полно изложено в отмеченной выше моей статье. Здесь я

должен отметить, что первые опыты не давали мне хорошего выхода этилендиамина (25 — 30%, если считать исходя от фталимида, вместо 50%, как получалось при пользовании готовым фталимид-калием). Пониженные выходы естественнее всего было объяснить вредным влиянием получающейся во время реакции воды, которая при высокой температуре легко могла гидролизировать фталимид, а также фталимид-калий в момент его образования.

Уравнение реакции:



Побочная реакция:



При действии едкой щелочи дифталиimidное соединение разлагается с образованием фталевой кислоты и этилендиамина, а фталиминовая кислота (продукт омыления фталимида) при этих условиях дает фталевую кислоту и аммиак. Образование аммиака я и наблюдал при своих работах. Количественный учет (путем титрования) конечных продуктов реакции мне давал 75% аммиака и около 25% этилендиамина. Если мои теоретические соображения были правильны, то для поднятия выхода этилендиамина, очевидно, надо было как-то удалять воду из сферы реакции. Был сконструирован прибор <sup>1)</sup>, которым я широко пользовался (см. рис. 1). Прибор этот помещается между колбою, где идет реакция, и обратным холодильником. Колба, в которой находятся фталимид, поташ и бромистый этилен, помещается в масляную баню, нагреваемую до 185 — 195°. Во время реакции бромистый этилен и образующаяся вода из колбы поступают через трубку *a* в трубку *b*, затем через выдающийся и несколько загнутый конец *p* трубки *b* в шарик *c* (см. рис. 1). Конец *p* трубки *b* входит в шарик *c*; края конца *p* этой трубки *b* несколько отворочены, сделано это для того, чтобы вода не могла обратно через трубку *b* стечь в колбу. Из шарика *c* вода и бромистый этилен поступают по трубке *d* в сосуд *e* эллипсоидной формы, при этом бромистый этилен, как более тяжелая жидкость, скапливается снизу, а вода находится сверху. По мере накопления жидкостей бромистый этилен через трубку *k* стекает обратно в колбу, а вода уходит наружу через трубку *t*. Как показала практика, прибор работает очень четко, и большая часть воды легко удаляется из сферы реакции. Выход

<sup>1)</sup> Здесь я должен выразить глубокую благодарность Н. В. Широкову, который предложил конструкцию этого прибора и лично выполнил его.

этилендиамина поднялся на 30% и достиг 55—60% от взятого фталимида. Вновь разработанная методика значительно упрощает методику, описанную мною ранее, она дает возможность избежать приготовления фталимид-калия (чем значительно сокращается во времени синтез этилендиамина) и освобождает производство от затраты большого количества спирта.

Когда только-что описанная методика была мною вполне разработана (декабрь 1926 года), в журнале *Chemisches Zentralblatt* появился реферат работ *Harry Raymond Ing.* и *Richard Helmut H. Fered. Mauske* (напечатанной в *Journ. Chem. Soc. London.* 1926 год, стр. 2348—2351), из которого я узнал, что одновременно со мною в том же направлении работали и английские ученые, применившие для фталимидного метода (для получения диаминов) вместо фталимид-калия фталимид и поташ. В отличие от меня английские авторы детально не разбирались в реакции и не изучали вредного влияния воды, кроме того, для разложения дифталимидного производного они употребляли не едкую щелочь, а значительно более дорогой препарат, а именно, гидразин, при этом получали сложные продукты конденсации, которые и разлагали соляную кислоту.

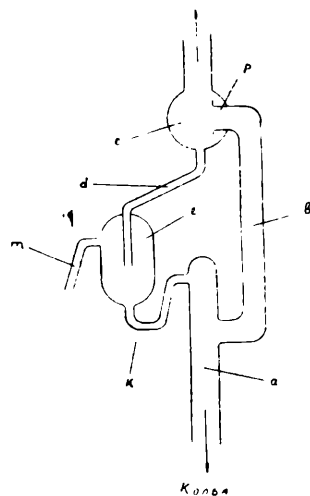


Рис. 1.

### Экспериментальная часть.

250 г фталимида тщательно перемешивают с 130 г свежее прокаленного поташа и измельчают в возможно мелкий порошок. На перемешивание и измельчение надо обращать особо большое внимание, так как от этого в значительной степени зависит выход этилендиамина. Измельчение удобнее производить хорошо работающими мельницами.

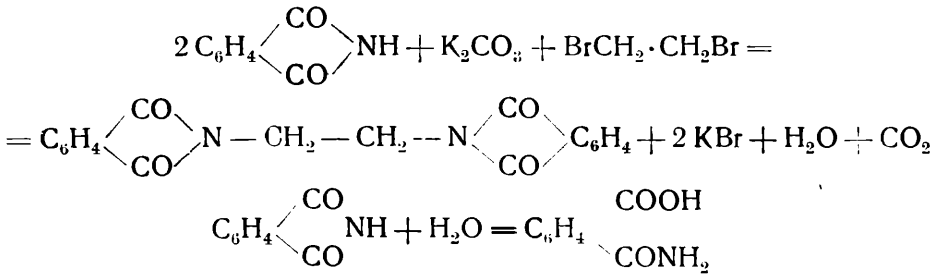
Когда измельчение кончено, в круглодонную колбу, емкостью 750—1.000 см<sup>3</sup>, вливают 190 г (87 см<sup>3</sup>) бромистого этилена, после чего всыпают приготовленную смесь фталимида и поташа; колбу через вышеописанный прибор соединяют с обратным холодильником и нагревают на масляной бане при температуре в 185—195° в течение примерно 4 часов, пока капельки бромистого этилена не перестанут стекать по стенкам колбы. Воды выделяется при этом до 12—13 см<sup>3</sup> (теория около 15 см<sup>3</sup>). По окончании реакции колбе дают остыть, затем вливают в колбу 500—700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и нагревают всю массу на кипящей водяной бане, время от времени разбивая массу стеклянной палочкой; образовавшийся этилендифталимид отсасывают на воронке Бюхнера и подвергают дальнейшей обработке, как описано в статье, помещенной мною в шестом выпуске трудов ИРЕА.

Zur Frage der Synthese des Äthylendiamins.

*N. Putochin.*

1. Die in Heft 6 der „Transactions of the Institute Pure Chemical Reagents“ beschriebene Darstellungsmethode des Äthylendiamins ist bedeutend vereinfacht: die Kondensation des Bromäthylens wird nicht mittels Kaliumphthalimid, sondern mittels Phtalimid in Gegenwart von Kaliumkarbonat ausgeführt.

2. Untersucht ist der Mechanismus der Bildungsreaktion des Diphtalimidderivats, wobei die schädliche Wirkung des bei dieser Reaktion ausgeschiedenen Wassers, welches den sekundären Bildungsprozess der Phtalaminsäure aus Phalamid bedingt, konstatiert wurde



3. Der ungünstige Einfluss des Wassers wird durch einen besonders konstruierten Apparat beseitigt und die Ausbeute des Äthylendiamins bis zu 55—60% der gemahlten Phtalimidmenge gebracht.

4. Genau bestimmte Bedingungen werden für die Synthese des Äthylendiamins nach diesem Verfahren gegeben.

# Получение и очистка уксусноэтилового эфира.

## Статья вторая.

*М. Рождественский, А. Пукирев и В. Лонгинов.*

Сырой продукт, отгоняющийся от реакционной смеси при любом способе получения уксусноэтилового эфира, представляет собою всегда смесь по меньшей мере четырех веществ: уксусного эфира, спирта, воды и уксусной кислоты.

Освобождение эфира от воды и уксусной кислоты обычно не представляет больших трудностей, что же касается освобождения продукта от спирта, то это является наиболее сложной и интересной задачей при получении высокопроцентного уксусноэтилового эфира.

Практикующаяся обычно отмывка эфира водой или раствором хлористого кальция разрешает эту задачу только с большими потерями; применение хлористого кальция не дает никаких преимуществ перед промывкой водою; для того, чтобы довести содержание свободного спирта в продукте реакции до одного - двух процентов, приходится прибегать к десяткам промываний. Несмотря на такие неудобства, этот метод очистки уксусноэтилового эфира указывается до сих пор во всех методиках. Также неудовлетворительны обычно применяемые приемы разгонки промытого и просушенного уксусноэтилового эфира. При этих разгонках оставляется без внимания фракция  $70^{\circ}$ — $77^{\circ}$ , и все старания направлены на непосредственное выделение в качестве главного продукта фракции с температурой кипения близкой к  $78^{\circ}$ .

Между тем, работами Уэда и Мерримана, относящимися к 1905—1913 годам, установлено, что в процессе фракционировки уксусноэтилового эфира главное внимание должно быть обращено именно на погоны около  $70$ — $72^{\circ}$ ; кроме того, в этих же работах имеются драгоценные данные для установки метода удобной и дающей прекрасные результаты очистки сырого уксусноэтилового эфира.

С интересующей нас точки зрения наиболее важным в работах Уэда и Мерримана является фиксирование температур кипения и процентного состава константно-кипящих смесей уксусного эфира, спирта и воды в различных сочетаниях:

	Т. к. 760 мм	Содержание в %		
		Эфир	Спирт	Вода
1. Тройная смесь С-Э-В . . . . .	70,3°	83,2	9,0	7,8 <sup>1)</sup>
2. " " " . . . . .	70,23°	82,6	8,4	9,0 <sup>2)</sup>
3. Двойная " Э-В . . . . .	70 45°	91,4	—	8,6 <sup>1)</sup>
4. " " " . . . . .	70,37°	91,57	—	8,43 <sup>3)</sup>
5. " " Э-С . . . . .	71,8°	69,4	30,6	— <sup>1)</sup>
6. " " " . . . . .	71,81°	69,02	30,98	— <sup>1)</sup>

Наличие этих данных позволяет ориентироваться в процессах, идущих при фракционировке уксусноэтилового эфира на разных стадиях его очистки, и, кроме того, как было уже указано, дает возможность использовать разность между температурами кипения константно-кипящих смесей, уксусноэтилового эфира и спирта для освобождения эфира от главной массы спирта. Указания на такую возможность имеются у Уэда в его статье 1905 года.

### Состав сырого уксусного эфира при различных способах его получения.

Соотношение количеств составных частей в сыром уксусном эфире, полученном различными способами, изменяется в довольно широких пределах.

а) Этерификация проведена в обычных условиях: непрерывный процесс, применяющийся в технике и в лабораторной практике. Избыток спирта 10—15% против теории; смесь спирта с ледяной уксусной кислотой постепенно вводится в колбу к небольшому количеству равнообъемной смеси спирта и крепкой серной кислоты, нагретой до 135—140° на масляной бане. По мере поступления спирто-уксусной смеси в колбу, из нее отгоняется сырой уксусный эфир.

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Состав сырого эфира (%) . . . . .	77,4	9,1	8,1	5,4	(I)

б) Эфир получен из спирта и 80% уксусной кислоты в присутствии серной кислоты кипячением в течение 2,5 часов в условиях, описанных в первой статье об уксусноэтиловом эфире <sup>5)</sup>, и отгонкой сырого продукта с дефлегматором до 78°.

	Эфир	Спирт	Вода + Укс. к-та	
Состав сырого эфира (%) . . . . .	78,7	13,8	7,5	(II)

в) Эфир получен из спирта и безводного уксуснокислого натрия при теоретическом количестве спирта и большом избытке серной кислоты (100% избытка). Спирто-серная смесь вызревала сутки, затем

1) Wade. Soc. 87. II. 1667 (1905).  
 2) Merriman. Soc. 103. II. 1814 (1913).  
 3) Merriman. Loc. cit., стр. 1799.  
 4) Merriman. Loc., cit., стр. 1805.  
 5) Известия ИРЕА. 1. 226 (1922).

введена к уксуснокислому натрию, и сырой эфир отогнан на масляной бане с максимальной температурой до 130°.

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Состав сырого эфира (%) . . . . .	94,9	1,6	0,9	2,6	(III)

г) Этерификация проведена в присутствии безводного медного купороса, смоченного одним куб. см купоросного масла. В реакцию взят избыток уксусной кислоты (на 10% больше теории) и избыток медного купороса — на 50% больше теоретического количества из расчета на переход безводной соли в пентагидрат при поглощении всей образующейся при реакции воды. Смесь нагрета до кипения в течение 10 часов и продукт реакции отогнан без дефлегматора в температурном интервале 73—80° (почти досуха).

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Состав сырого эфира (%) . . . . .	84,2	6,7	6,9	2,2	(IV)

Помимо четырех описанных способов получения уксусного эфира, был опробован непрерывный метод получения в присутствии малых количеств серной кислоты на водяной бане, описанный Уэдом<sup>1)</sup>.

Метод заключается в следующем: на водяной бане нагревается в присутствии 10—20 см<sup>3</sup> крепкой серной кислоты 100 см<sup>3</sup> смеси из трех объемов спирта и двух объемов ледяной уксусной кислоты. Как только начинается отгонка уксусного эфира, в реакционную колбу начинают вводить спирто-уксусную смесь указанного состава. Приливание спирто-уксусной смеси устанавливается на ту же скорость, с какой отходит сырой эфир; объем жидкости в колбе остается постоянным, и в таких условиях очень небольшим количеством серной кислоты можно катализировать этерификацию неопределенно-больших количеств спирто-уксусной смеси. Раз установившийся процесс может быть, как указывает Уэд, прерван в любой момент и затем возобновлен простым нагреванием водяной бани до кипения.

Сущность метода заключается в том, что небольшое количество взятой в реакцию серной кислоты не в состоянии связывать образующуюся при этерификации воду, которая и отходит вместе с эфиром и избытком спирта в виде смеси, приближающейся по составу к постоянно кипящей тройной смеси — эфир-спирт-вода, и кипящей значительно ниже, чем уксусный эфир или спирт в отдельности.

От обычного метода непрерывного получения уксусного эфира этот метод Уэда отличается, во-первых, работой при низкой температуре (водяная баня вместо масляной) и, во-вторых, значительно большим избытком спирта.

Состав отгоняющегося сырого эфира зависит от скорости ведения процесса. По данным Уэда при медленной сгонке (около 300 см<sup>3</sup>.

<sup>1)</sup> Wade. Soc. 87. II. 1656 (1905).

в час) отгоняющийся продукт очень близок по составу к идеальной тройной смеси. В своей работе Уэд приводит такие анализы сырого эфира (°/о):

	Эфир	Спирт	Вода
Медленный процесс . . . . .	84,0	8,7	7,3
"    "    "    "    "    "    "    "    "    "    "    "	85,4	8,6	6,0
Быстрый процесс (600—800 см <sup>3</sup> в час).	78,0	11,4	10,6
"    "    "    "    "    "    "    "    "    "    "	75,0	13,5	11,5.

При проверке в органической лаборатории ИРЕА этот метод Уэда дал результаты, существенно отличные от приводимых в его работе. Типичные анализы сырого продукта для разных скоростей процесса в наших опытах таковы (°/о):

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Медленный процесс (300 см <sup>3</sup> в час)	68,7	12,5	15,2	3,6	(V)
Ускоренный процесс (450 см <sup>3</sup> в час)	66,9	18,4	12,0	2,7	(VI)
Быстрый процесс (900 см <sup>3</sup> в час)	62,5	—	—	4,3	(VII)

Отличие этих цифр от цифр Уэда настолько велико, что заставляет предполагать, что Уэдом даны цифры не для прямого продукта реакции, а лишь после его перегонки. На это указывает также отсутствие в данных Уэда уксусной кислоты, количества которой настолько велики, что обойти их молчанием нельзя. Наконец, утверждение Уэда о непрерывности процесса, возможности катализировать таким путем неопределенно большие количества спирто-уксусной смеси — это утверждение стоит в противоречии с его собственными цифровыми данными. Количество воды, указанное Уэдом в его сыром продукте, всегда много меньше того количества ее, которое соответствует образованию перегнавшегося эфира. Значит, часть образовавшейся воды остается в реакционной колбе, и в таких условиях процесс не может быть непрерывным, так как вода в реакционной колбе накапливается. Поэтому ни в каком случае при длительном непрерывном процессе мы не можем иметь сырого продукта, по составу близкого к идеальной тройной смеси.

Для повышения процентного содержания уксусного эфира в сыром продукте реакции были проведены опыты этерификации в условиях Уэда, но с применением небольшой дефлегматорной насадки типа Гемпеля с слоем стеклянных бус в 12 см длиной. При работе с такой насадкой наблюдается некоторое незначительное повышение содержания эфира в сыром продукте:

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Сырой эфир по Уэду с насадкой (%)	72,6	16,3	9,3	1,8	(VIII)

Главным результатом применения насадки является ускорение накопления воды в реакционной колбе и прекращение процесса этерификации.

Сравнительная оценка описанных методов этерификации приводит к следующим выводам

Методы, основанные на возможно полном связывании образующейся при реакции воды (работа с уксуснокислым натрием и работа в присутствии медного купороса), дают высокое содержание эфира в сыром продукте: 84 — 95%, и малое содержание в нем спирта: 6,7% — 1,6%. Однако, оба эти метода неудобны для систематического применения. Работа с медным купоросом дает хороший эфир, но неудобна технически и сопряжена с большими потерями. Работа с безводным уксуснокислым натрием дает большую примесь простого этилового эфира (он в анализе определяется вместе с сложным эфиром), требует предварительной подготовки уксуснокислой соли, дает эфир, сильно загрязненный дурно пахнущими эмпиревматическими примесями и трудно очищаемый.

Остальные методы дают сырой продукт с содержанием эфира от 68,7 до 78,7% и спирта от 16,3 до 9,1%. Отношение между содержанием эфира и содержанием спирта в этих продуктах выражается следующими цифрами:

Обычный непрерывный метод на масляной бане (I) . . . . .	8,5
Из 80% уксусной кислоты (II) . . . . .	5,7
По Уэду на водяной бане, без насадки (V) . . . . .	5,5
По Уэду — с насадкой (VIII) . . . . .	4,5

В идеальной тройной смеси (константно-кипящей) — это отношение равно приблизительно 9,6.

Наиболее выгодное соотношение в реальных случаях мы имеем в обычном непрерывном методе на масляной бане. Однако, как уже указывалось, этерификация на масляной бане, при температуре около 140°, всегда сопровождается образованием простого этилового эфира, количество которого в некоторых случаях доходит до 7 — 8% и существенно изменяет конечный результат. С другой стороны, работа при 100° на водяной бане в присутствии малых количеств серной кислоты чрезвычайно удобна по ряду технических причин и дает полную гарантию отсутствия сколько-нибудь заметной примеси простого этилового эфира или непредельных соединений. Поэтому при установке метода систематического получения высокопроцентного уксусноэтилового эфира было очень заманчиво найти такие условия работы при низкой температуре, которые, сохраняя все преимущества такой обстановки, давали бы в качестве сырого эфира продукт с высоким отношением между эфиром и спиртом.

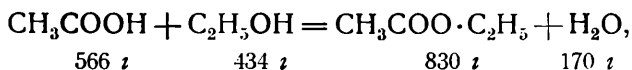
Опыты получения уксусноэтилового эфира на водяной бане по методу отдельных загрузок.

С точки зрения состава сырого продукта этерификации при низких температурах идеалом являются такие условия процесса, при которых в качестве сырого эфира отходит константно-кипящая двойная смесь эфир-вода, перегоняющаяся при 70,5° и содержащая 91,5% эфира и 8,5% воды. На деле получение такой смеси прямо из реакции

недостижимо. Оно требует полного отсутствия в реакционной смеси неиспользованного спирта, т.е. другими словами, требует значительного избытка уксусной кислоты; реакция же в присутствии избытка уксусной кислоты требует более высокой температуры — в противном случае выходы слишком неудовлетворительны. На практике получение сырого продукта без содержания спирта при низкой температуре неосуществимо.

Поэтому реальной задачей является получение в отгоне от реакционной смеси такого сырого продукта, в котором соотношение между эфиром и спиртом было бы наиболее выгодным, и который в то же время отвечал бы наиболее полной этерификации в самой реакционной смеси.

Теоретический процесс этерификации при расчете на 1 килограмм общего веса дает такие количественные соотношения:



т.е. при таком идеальном процессе мы имеем конечный продукт, содержащий 83% эфира и 17% воды. Содержание эфира в этом идеальном продукте почти точно совпадает с содержанием его в константно кипящей тройной смеси эфир-спирт-вода. Если брать величины средние между данными Уэда и Мерримана, то килограмм такой константно-кипящей смеси должен содержать 829 г эфира, 87 г спирта и 84 г воды. Разница между этими продуктами в том, что в тройной смеси 87 г воды заменены на спирт. Поэтому, если мы в реакционной смеси будем иметь 87 г избытка спирта и при отгонке создадим такие условия, чтобы удержать в реакционной колбе 87 г воды, то, в случае полной, дошедшей до конца, этерификации и полной отгонки всего эфира, мы в отгоне, в качестве сырого продукта, будем иметь точно один килограмм тройной константно-кипящей смеси. Этими соображениями диктуется основной состав загрузки при этерификации (с округлением избытка спирта в 90 г вместо 87): 566 г уксусной кислоты + 524 г спирта.

Переходя к реальным реагентам, т.е. к ледяной уксусной кислоте (97% по весу) и к ректификованному спирту (94% по весу), получаем состав загрузки: 584 г ледяной уксусной кислоты + 557 г ректификованного спирта.

Для более наглядного представления о количествах участвующей в реакции воды удобно изображать состав каждого компонента, как сумму действующего начала и воды:

$$(566 + 18) + (524 + 33) = 830 + 90 + (170 + 51).$$

укс. к-та                      спирт                      эфир      спирт      вода

Количество эфира и спирта в продукте вполне отвечает составу тройной смеси, количество же воды слишком велико: 221 г вместо 80—84 г, т.е. мы должны оставить в реакционной колбе и удержать

от перехода около 140 г воды. Это должно быть обусловлено, с одной стороны, отходом правильной тройной смеси при определенной температуре; с другой стороны — вода должна быть удержана серной кислотой, катализирующей процесс.

Количество серной кислоты, которое берется при этерификации, обычно не обусловлено никакими теоретическими расчетами. В большинстве случаев ее берется 10 — 20% от общего веса спирта и уксусной кислоты. В нашем случае количество кислоты устанавливалось ошупью.

В первом ориентировочном опыте кислота была взята из расчета, чтобы каждый грамм кислоты удержал в реакционном сосуде 1,5 г воды, т.е. чтобы после отгонки всей тройной смеси в остатке получился 40% раствор серной кислоты. Для удобства сравнения все количества пересчитаны на 1 кг ледяной уксусной кислоты.

Таким образом, в первом опыте состав загрузки был:

$$(970 + 30) + (898 + 57) + 150$$

укс. к-та                      ректификат серн. к-та.

Смесь нагрета на водяной бане в течение часа, и затем сырой эфир отогнан с той же бани до 73°. Получено сырого продукта 1640 г.

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Состав сырого продукта (%)	81,1	17,2	1,5	0,2	(IX)

Продукт слишком беден водою. Поэтому в следующем опыте количество серной кислоты в исходной смеси уменьшено на четверть, т.е. состав загрузки взят: 1 000 г лед. укс. к-ты + 955 г ректификата + 113 г серной кислоты.

В тех же условиях работы получено 1690 грамм погона сырого эфира до 73°.

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Состав сырого продукта (°о)	80,3	12,1	7,4	0,2	(X)

Дальнейшее резкое уменьшение количества серной кислоты (вдвое против предыдущего) еще понижает содержание эфира в сыром продукте и увеличивает количество спирта. Исходная смесь состава: 1 000 г лед. укс. к-ты + 955 г ректификата + 56 г серной кислоты в тех же условиях работы дала 1 520 г продукта состава (°о):

Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
77,6	13,8	8,4	0,2	(XI)

Этот продукт по составу довольно близок к сырому продукту, каким его изображает Уэд в своих опытах с большой скоростью отгонки (стр. 126).

Во всех трех описанных опытах содержание спирта по отношению к количеству уксусного эфира слишком велико. Этерификация на много не доходит до конца; взятый в избытке спирт отгоняется вместе с тройной смесью, изменяя ее состав.

Наконец, последний ориентировочный опыт был проведен с теоретическими количествами уксусной кислоты и спирта и с тем количеством серной кислоты, которое дало в предыдущих опытах наилучший результат.

Исходная смесь из 1 000 г лед. укс. к-ты + 800 г ректификата + + 113 г серной кислоты дала 1 310 г отгона до 73°.

	Эфир	Вода	Спирт	Укс. к-та	
Состав сырого продукта (%)	82,9	8,8	8,2	0,1	(XII)

Этот продукт целиком отвечает составу константно-кипящей тройной смеси. Процентное содержание эфира в нем точно равно содержанию эфира в продукте идеальной этерификации — 83% эфира и 17% воды.

Таким образом, казалось бы, наилучшие результаты получаются при ведении процесса этерификации с теоретическими количествами уксусной кислоты и спирта. Однако, для систематического приготовления уксусноэтилового эфира в более или менее значительных количествах приходится остановиться не на этом составе исходной смеси, а на составе, отвечающем продукту с анализом (X), несмотря на то, что в нем мы имеем менее выгодное соотношение между эфиром и спиртом. Дело в том, что во всех приведенных опытах получаются различные абсолютные количества уксусного эфира в отгоне.

В опыте первом (продукт IX), где в исходной смеси взято 20% избытка спирта, а серная кислота взята в количестве 7,7% от общей массы спирто-уксусной смеси, выход эфира в отгоне равен 93% теоретического выхода из взятого количества уксусной кислоты (81,1% от 1640 г).

В опыте втором (продукт X) в загрузке тот же избыток спирта, а серной кислоты 5,8% от веса спирто-уксусной смеси; выход эфира в отгоне — 95% теоретического (80,3% от 1 690 г).

В третьем опыте (продукт XI) тот же избыток спирта и всего 2,9% серной кислоты от массы компонентов; выход эфира в отгоне — 83% теоретического (77,6% от 1 520 г).

Наконец, в последнем опыте (продукт XII) избытка спирта нет; серной кислоты взято 6,2% от массы компонентов; выход эфира в отгоне всего 76% теоретического (82,8% от 1 310 граммов).

Таким образом, несмотря на то, что в последнем опыте состав сырого продукта получился наиболее близким к составу идеальной тройной смеси, процент использования уксусной кислоты здесь меньше, чем в остальных опытах. Соотношение между составом сырого продукта и выходом уксусноэтилового эфира заставляет остановиться на условиях опыта второго, как наиболее выгодного для систематического использования (пример X).

В дальнейшей работе исходная смесь обычно имела состав: 1 000 г лед. укс. к-ты + 975 г ректиф. спирта + 113 г серной кислоты. Среднее соотношение компонентов в сыром отогнанном эфире (%):

Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
79,2	12,1	8,4	0,3	(XIII)

Средний выход эфира, считая все количество его, переходящее в отгон, — 89<sup>0</sup>/<sub>0</sub> теории.

### Опыты очистки сырого эфира.

Как уже указывалось, основной задачей при очистке сырого эфира и подготовке его к фракционировке является освобождение его от главной массы спирта. Применяющаяся обычно для этого промывка крепкими растворами хлористого кальция не имеет преимуществ перед промывкой водою, а эффект промывки водою сам по себе так же не велик, как можно судить по данным из первой статьи об уксусноэтиловом эфире (0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>)<sup>1)</sup>.

	Эфир	Спирт	Вода	+ укс. к-та
Сырой эфир . . . . .	78,7	13,8		7,5
После 5 промывок водою . . . . .	86,0	9,2		4,8
После 10 промывок водою . . . . .	90,6	5,2		4,2

Фракционировка смесей, содержащих более или менее значительные количества спирта, чрезвычайно затруднительна, так как главная масса продукта гонится в виде различных константно-кипящих смесей. Сушка сырого эфира в присутствии спирта также сопряжена с большими трудностями.

Поэтому, поскольку оказывается невозможным получить непосредственно из реакции сырой продукт с составом, близким к составу идеальной двойной смеси эфир-вода, — было очень интересно испытывать пути к превращению в такую бинарную смесь той тройной смеси, которая получалась в отгоне от этерификации на водяной бане. При перегонке тройной смеси в присутствии большого количества воды мы имеем благоприятные условия для того, чтобы из двух смесей, обладающих низкой температурой кипения (Э-С-В, т. кип. 70,3° и Э-В, т. кип. 70,45°), в главной массе отходила именно бинарная смесь эфир-вода, несмотря на то, что ее точка кипения несколько выше, чем у тройной смеси.

Ориентировочные опыты, поставленные в этом направлении, подтвердили это предположение и выявили полную возможность использовать метод отгонки сырого эфира в присутствии избытка воды для удаления из него главной массы спирта.

В первых опытах сырой эфир постепенно приливался к избытку воды, нагретой до 78 — 80° в колбе на водяной бане. При установке определенной скорости приливания сырого эфира он отгоняется из колбы приблизительно в том же количестве, в каком поступает. Эффект такой обработки виден из следующих анализов (0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>):

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Сырой продукт . . . . .	66,9	18,4	12,0	2,7	(VI)
После первой отгонки от воды . . . . .	85,0	—	—	0,2	(XIV)
После второй отгонки от воды . . . . .	92,5	—	—	0,1	(XV)

<sup>1)</sup> Известия ИРЕА. I. 228 (1922).

Увеличение содержания эфира в продукте после двух отгонок от воды оказывается большим, чем после десяти промывок водой. Однако, такой метод работы представляет некоторые неудобства, связанные, главным образом, с необходимостью регулировать приток сырого продукта.

Поэтому в дальнейшем техника отгонки была несколько изменена. Сырой эфир большими порциями приливался к воде, взятой в отношении 800 г на каждый килограмм сырого продукта, и от смеси отгонялись с термометром две фракции: 70—71° (при достижении 71° в колбе исчезает слой эфира над водой) и 71—78°. Результаты такой обработки можно видеть из следующего примера (‰):

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Сырой продукт . . . . .	72,6	16,3	9,3	1,8	(VIII)
Погон 70 — 71° . . . . .	86,5	5,3	8,2	0,01	(XVI)
Погон 71 — 78° . . . . .	71,3	19,9	8,6	0,2	(XVII)
Погон 78 — 100° . . . . .	4,9	—	—	0,4	(XVIII)

Погона 70—71° получается около 70‰ от взятого количества сырого эфира, погона 71—78 — около 25‰. Этот последний погон близок по составу к исходной смеси и в дальнейшем может идти опять на отгонку. Важнейшим результатом такой промывки путем перегонки над водой является резкое понижение содержания спирта — эффект, равный эффекту только десятикратной промывки сырого продукта водой в делительной воронке.

При окончательной установке метода, когда на промывку отгонкой поступал уже сырой продукт более богатый эфиром (порядка анализа (XIII)), оказалось возможным довольствоваться отбором только одной фракции 70—71°. Эта фракция обычно отслаивает небольшой водный слой. Примером работы с таким сырым продуктом могут служить следующие анализы (‰):

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Исходный сырой эфир . . . . .	78,8	12,2	8,6	0,4	(XIX)
Отгон до 71° . . . . .	88,3	4,3	7,4	0,01	(XX)
Остаток в колбе . . . . .	4,7	7,9	86,8	0,6	(XXI)
Отделенный от погона водный слой . . . . .	7,9	9,9	81,6	0,6	(XXII)

При работе с таким сырым эфиром отгона „до 71°“ получается в среднем не меньше 80%, т.е. мы получаем сразу обратно 90‰ находившегося в сыром продукте эфира, но уже в значительно более чистом виде.

Для того, чтобы установить порядок дальнейшего освобождения от спирта и оставить для окончательной отмывки водой в делительной воронке возможно меньшие его количества, был поставлен опыт вторичной перегонки над водой уже один раз очищенного эфира. Продукт с анализом (XX) после повторной отгонки до 71° имел такой состав:

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Отгон до 71° вторичный (‰) . . . . .	93,2	3,0	3,8	0,01	(XXIII)

Количество спирта уменьшено, но эффект второй перегонки невелик по сравнению с первой, поэтому в дальнейшем оказалось более целесообразным ограничиваться одной отгонкой от воды и последующее вымывание спирта вести уже прямо водой в делительной воронке.

Промывка водой эфира, очищенного предварительной отгонкой от воды, дает уже значительно более благоприятные результаты, чем промывка сырого эфира, непосредственно отогнанного от реакции.

Следующие анализы дают представление об эффекте такой промывки (°/о):

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та	
Очищенный сырой эфир (XX) . . . . .	88,3	4,3	7,4	0,01	
После 5 промывок водой . . . . .	94,8	2,0	3,2	—	(XXIV)
После 7 промывок водой . . . . .	95,5	0,8	3,7	—	(XXV)
Промывная вода от 5-й промывки . .	8,2	7,4	84,4	—	(XXVI)

При промывке берется сначала 10°/о воды от объема эфира, а затем это количество с каждой промывкой уменьшается, так что пятая промывка производится меньше, чем пятью процентами воды. В таких условиях потеря в весе сырого продукта при пяти промывках обычно не превышает 11 — 12°/о.

В поисках пути к уменьшению потерь эфира при промывках были испробованы промывки насыщенным на холоду раствором поваренной соли. Потеря эфира при этом уменьшается вдвое: за пять промывок убыль эфира всего 6,5°/о, но и эффект в смысле удаления спирта соответственно меньше. Тот же очищенный сырой эфир XX после пятикратной промывки раствором соли дал по анализу такое содержание (°/о):

	Эфир	Спирт	Вода	
После 5 промывок раствором NaCl . . . . .	93,6	3,6	2,8	(XXVII)

Несмотря на то, что 7 промывок водой очищенного сырого эфира дают значительное понижение содержания спирта, в дальнейшем оказалось более удобным довольствоваться только пятью промывками и пускать такой эфир прямо на просушку и разгонку.

Сушка эфира после одной перегонки над водой и пятикратной промывки производилась прокаленным поташом в две смены (см. ниже). О составе просушенного эфира, готового к фракционировке, можно судить по следующим анализам (°/о):

	Эфир	Спирт	Вода	
Однократно просушенный эфир . . . . .	97,4	1,1	1,5	(XXVIII)
После просушки над двумя порциями поташа . .	97,7	1,5	0,8	(XXIX)

Несмотря на то, что на фракционировку поступает эфир с содержанием спирта не выше 1,5°/о, разгонка его сопряжена с большими трудностями и приводит к удовлетворительному препарату только при применении достаточно мощных дефлегматоров.

При разгонке продукт типа анализа XXIX разделяется на следующие фракции:

1 . . . . .	69	— 74°
2 . . . . .	74	— 76,8°
3 . . . . .	76,8	— 77,3°
4 . . . . .	77,3	— 80°

Фракция 76,8—77,3° представляет собою при систематической работе окончательный продукт — „Уксусноэтиловый эфир 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>“.

Фракция 69—74° содержит значительную примесь спирта и поступает на отгонку с водой, как сырой эфир. Фракции 2 и 4 снова поступают в перегонку.

Средний состав этих фракций дан в следующих анализах (0/0):

	Эфир	Спирт	Вода	
Фракция 69—74° . . . . .	95,0	4,9	0,1	(XXX)
Фракция 74—76,8° . . . . .	98,5	1,4	0,1	(XXXI)

Константы и состав фракции 76,8—77,3 приведены при описании систематического производства эфира.

Установка метода систематического получения эфира и проверка его в опытном производстве.

В связи с описанными опытами в органической лаборатории ИРЕА была разработана детальная схема систематического получения 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> уксусноэтилового эфира с предположительным расчетом выходов и с распределением отдельных операций во времени. Затем эта схема была проверена в течение трех месяцев в порядке опытного производства.

Из деталей применявшейся аппаратуры заслуживает особого упоминания специально сконструированная насадка для колбы, в которой ведется этерификация. Насадка построена по типу насадки Клайзена для перегонок в вакууме; колено, несущее паротводную трубку, представляет собою небольшой дефлегматор Гемпеля, наполненный стеклянными трубками; этот дефлегматор, в свою очередь, заключен в муфту, в которой может циркулировать вода, превращающая дефлегматор в обратный холодильник (рис. 1). Такая насадка во время этерификации работает, как обратный холодильник. По окончании этерификации вода из муфты спускается, и прямо начинается отгонка сырого эфира. Применение этой насадки значительно упрощает и ускоряет работу, так как позволяет обходиться без переустройства прибора и без перерыва в нагревании. Прямое колено насадки служит для загрузки прибора и для опораживания его с помощью сифона <sup>1)</sup>.

Второй, заслуживающей описания, подробностью работы является организация сушки эфира перед его разгонкой.

<sup>1)</sup> Насадка предложена и введена в работу А. Г. Пукиревым.

Сушка производилась в 4—5-литровых широкогорлых банках с притертыми пробками. Внутри банки на особых ножках помещается жестяной цилиндр с дырчатыми стенками и дном — корзиной для прокаленного поташа. При наполнении банки сырым эфиром мы получаем большую поверхность соприкосновения его с поташом, распределенную по всей массе эфира. Образующийся густой раствор поташа стекает на дно банки. В таких условиях первая сушка промытого и хорошо отстоявшегося эфира продолжается одну ночь (продукт — XXVIII); на утро эфир переносится в другую такую же банку со свежим поташом, где за сутки досушивается окончательно (продукт XXIX). По мере израсходования поташа в банке № 1 туда переносится поташ из банки № 2, где, в свою очередь, заменяется свежим.

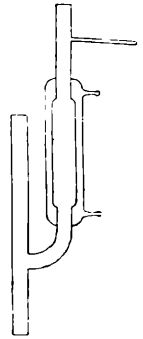


Рис. 1.

Описание отдельных операций, расчетов выходов и распределение работы по времени.

### I. Этерификация и отгонка сырого эфира.

Прибор № 1: круглодонная колба Шотта на 5 л, холодильно-дефлегматорная насадка, водяная баня, холодильник Либиха, термометр в насадке и термометр в бане.

Загрузка: 2 кг ледяной уксусной кислоты; 1,90—1,95 кг ректификованного спирта; 0,225 кг купоросного масла.

В дефлегматор пускается ток воды, и смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение часа. После часового нагрева из насадки спускается вода, и от реакционной смеси отгоняется сырой эфир до 73°.

Выход сырого эфира („тройная смесь“ — продукт XIII) из одной загрузки в среднем 3,2 кг.

Расчет рабочего времени:

Подготовка материалов и прогревание водяной бани . . . . .	1 ч. 15 м.
Нагревание смеси (этерификация) . . . . .	1 „ — „
Отгонка сырого эфира (450 куб. см. в час) . . . . .	8 „ — „
Прогревание бани на другой день . . . . .	— „ 45 „
	11 ч. — м.

В среднем — два дня на загрузку; 12 загрузок в месяц.

### II. Перегонка тройной смеси с водой — перевод в „бинарную“.

Прибор № 2: круглодонная колба Шотта на 5 л, обычная насадка Клайзена, капальная воронка, доходящая до дна колбы, холодильник Либиха, водяная баня, термометр в насадке, термометр в бане, трехлитровая делительная воронка в качестве приемника.

В колбу помещается вода из расчета 0,8 кг на каждый килограмм сырого эфира, полученного в приборе № 1. Водяная баня нагревается

до 80°, и при этой температуре с помощью капальной воронки в колбу вводится порциями сырой эфира. Скорость отгонки при этой работе может быть доведена до 600—700 см<sup>3</sup> в час. Контроль за отгонкой ведется с помощью термометра в насадке. Гонка прекращается, когда термометр переходит 71°.

Выход очищенного продукта, отделенного от небольшого водного слоя, из одной загрузки — 2,5—2,7 кг, т.-е. около 83%.

Состав продукта, водного слоя и остатка в колбе — см. анализы XX, XXI и XXII.

За день через прибор можно пропустить 3,0—3,5 кг сырого эфира. В месяц 24 очистки: 12 очисток тройной смеси и 12 очисток фракций 69—74° от разгонок эфира и фракции „до 78°“ из промывных вод.

### *III. Промывка „бинарной“ смеси.*

Промывка ведется в обычной трехлитровой делительной воронке и повторяется 5 раз. На первую промывку берется 10% воды по объему; на каждую следующую промывку — на 50 куб. см меньше, чем на предыдущую.

Выход эфира после пяти промывок 2,2—2,4 кг, т.-е. потеря при промывке 11—12%. Состав промытого эфира и промывных вод дан в анализах XXIV и XXVI.

Время, затрачиваемое на промывку, не учитывается.

### *IV. Окончательная сушка эфира.*

Сушка производится в описанной системе банок. При такой работе полное осушение эфира достигается за 1,5 суток без всякого участия работающего.

Выход просушенного продукта от одной загрузки 2,1—2,2 кг, т.-е. убыль при сушке не превышает 6%.

Состав просушенного эфира — анализ XXIX.

### *V. Фракционировка просушенного эфира.*

Прибор № 3: медный куб емкостью в 7,5 л, с водяной оболочкой и газовым обогревом. Дефлегматор — колонна Гемпеля 75 см длиной со стеклянным наполнением, в комбинации с барботирующим дефлегматором в 6 шаров, длиной 74 см (рис. 2). Загрузка куба 4,5 кг просушенного эфира, т.-е., в среднем, продукт из двух этерификаций. Порядок отбора фракций указан выше. Количественное соотношение фракций при разгонке не постоянно и зависит от того, отгоняется ли непосредственно просушенный продукт этерификации, или же к нему присоединены очищенные фракции: 69—74° от разгонки эфира и „до 78°“ от разгонки промывных вод.

Примерное распределение погона по фракциям в том и другом случае таково:

Разгонка прямого продукта этерификаци:	Разгонка эфира с примесью очищенных фракций:
1 . . . 69 — 74° . . . 20%	1 . . . 69 — 74° . . . 23%
2 . . . 74 — 76,8° . . . 49 „	2 . . . 74 — 76,8° . . . 36 „
3 . . . 76,8 — 77,3° . . . 16 „	3 . . . 76,8 — 77,3° . . . 33 „
4 . . . 77,3 — 80° . . . 8%	4 . . . 77,3 — 80° . . . Обычно нет
Остаток и потеря . . . . 7%	Остаток и потеря . . . . 8%

Состав фракций 69 — 74° и 74 — 76,8° дан в анализах XXX и XXXI. Фракция 69 — 74°, как несущая до 5% спирта, снова поступает на отгонку с водой на прибор № 2, как „тройная смесь“. Фракции 2 и 4 идут на повторную фракционировку в приборе № 4. При этом — фракция 4 почти нацело переходит в интервале стопроцентного продукта, т.е. 76,8 — 77,3°.

Полная загрузка куба № 3 разгоняется за 2 рабочих дня, — средняя скорость сгонки около 450 см<sup>3</sup> в час. В месяц — 12 разгонок.

VI. Разгонка фракций 74 — 76,8° и 77,3 — 80°.

Прибор № 4 — такой же, как и № 3, той же емкости.

При разгонке фракции 74 — 76,8° отбираются погоны в тех же температурных интервалах, что и при разгонке просушенного эфира. При этом фракция 77,3—80° обычно отсутствует. Погоны из прибора № 4 в дальнейшем обрабатываются совершенно так же, как погоны из прибора № 3, т.е. фракция 69 — 74° идет на отгонку с водой на прибор № 2, а фракция 74 — 76,8° снова возвращается на прибор № 4 вместе с другими такими же фракциями.



Рис. 2.

Добиться полного разделения фракции 74 - 76,8° при индивидуальной ее обработке чрезвычайно трудно, так как обычно не меньше половины ее при перегонке переходит в том же интервале. Дать среднюю картину разгонки этой фракции также очень трудно, так как соотношение погонов, на которые она разделяется, сильно меняется в зависимости от того, какого происхождения эта фракция, т.е. от того, сколько раз главная масса ее уже прошла через холодильник.

Представление о соотношении погонов при разгонке этой фракции могут дать примеры двух разгонок:

	I	II
69 — 74° . . . . .	16%	11%
74 — 76,8 . . . . .	51 „	67 „
76,8 — 77,3° . . . .	24 „	16 „
Остаток и потеря . . .	6 „	7 „

При систематической работе, в результате суммирования многих разгонок этой фракции за более продолжительное время, получается

картина значительно большего ее использования. Так — при проверке методики, за месяц работы в аппарат поступило 22,6 кг этой фракции (не считая возвратов ее из самой этой разгонки); обработка этих 22,6 кг дала такие результаты:

69 — 74° . . . . .	3,43 кг или 15%
74 — 76,8 . . . . .	8,53 „ „ 38 „
76,8 — 77,3° . . . . .	9,95 „ „ 44 „
<hr/>	
Остаток и потеря . . . . .	0,7 „ „ 3 „

Размер загрузки и скорость сгонки на приборе № 4 те же, что и на приборе № 3, т.е. с ним можно провести разгонку 12 загрузок в месяц (пропустить через холодильник около 60 кг конденсата).

*VII. Разгонка промывных вод.*

Приборы №№ 5 и 6 — два куба по 4 л, без бань, с барботирующим дефлегматором 74 см длиной.

В приборе № 5 ведется разгонка смеси остатка в колбе и водного слоя от очисток сырого эфира в приборе № 2 (анализы XXI и XXII), а также промывных вод от промывки эфира в воронке (анализ XXVI).

При этой разгонке отбираются фракции: 1) до 78° и 2) 78 — 90°.

Остаток в кубе отбрасывается. Выход фракции „до 78°“ в среднем 9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; фракции 78 — 90° получается около 13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

	Эфир	Спирт	Вода	
Состав фракции „до 78°“ . . . . .	67,0	21,6	11,4	(XXXII)

Эта фракция, по накоплении ее, идет на перегонку с водой на прибор № 2, как тройная смесь.

Фракция 78 — 90° идет на аппарат № 6 для выделения из нее спирта.

Полная загрузка аппарата № 5 разгоняется в день. Куб работает ежедневно — 24 разгонки в месяц.

На аппарате № 6 ведется разгонка фракции 78 — 90° с прибора № 5. При первой разгонке отбирается фракция 78 — 80°, которая просушивается прокаленным поташом и снова перегоняется в этом же кубе, при чем отбирается фракция 78 — 78,5°, представляющая собою 94° спирт. Эта фракция идет снова в этерификацию на прибор № 1 с соответствующим перечислением компонентов против обычного состава загрузки, указанного для ректификата.

Выход фракции 78 — 78,5° из промывных вод — в среднем 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*VIII. Выход 100 % эфира.*

Вследствие постоянного возврата в работу фракций 69 — 74°, 74 — 76,8°, 77,3 — 80° и фракций из промывных вод, точный выход конечного продукта, т.е. погоня 76,8 — 77,3°, вычислить из прямых данных работы невозможно.

Поэтому приблизительный ориентировочный выход был рассчитан по окончании предварительной разработки метода на основании расхода уксусной кислоты и спирта на пробную партию препарата с учетом возможного получения погона 76,8 — 77,3° из всех фракций, оставшихся к концу работы на руках.

Такой предварительный расчет дал предположительную цифру в 65% выхода от теории при расчете на уксусную кислоту.

Для проверки всей работы описанной схемы производства, правильности расчетов и взаимной увязки во времени отдельных операций в описанной аппаратуре была установлена норма месячного выпуска препарата при работе одного химика из расчета 12 загрузок в месяц, по 2 кг ледяной уксусной кислоты в каждой загрузке. При 65% теоретического выхода такой нормой оказывается 22,2 кг 100% препарата в месяц.

Проверка в опытном производстве продолжалась три месяца и вполне подтвердила правильность расчетов. За первый месяц было сдано 16 кг 100% эфира; за второй месяц было сдано 21,75 кг и за последний месяц — 22,1 кг. Неполный выпуск препарата за первый месяц обусловлен необходимостью накопления повторно идущих на обработку фракций промывных вод. Этот недовыпуск компенсировался наличием к концу третьего месяца, т.е. к моменту окончания учета на руках и в работе следующих промежуточных стадий препарата:

Фракции 69 — 74 . . . . .	0,5 кг
„ 74 — 76,8 . . . . .	2,9 „
„ 77,3 — 80 . . . . .	0,9 „
Сырого эфира (тр. смеси) . . .	3,2 „
Просуш. не разогн. эфира . . .	6,0 „

#### Качество препарата.

Выше были приведены анализы фракций, соседних с погоном, представляющим собою конечный продукт. Для самого конечного продукта нельзя безоговорочно приводить таких анализов, так как обычно применяемые методы определения действующего начала здесь оказываются недостаточно чувствительными.

Вообще исследование 100% препаратов в ряде случаев представляет большие затруднения; применение таких операций, как титрование, приводит к результатам, на надежность которых положиться нельзя. Значительно более точными здесь оказываются физические методы исследования. Так, например, при анализе 100% уксусной кислоты определение температуры застывания кислоты гораздо резче обнаруживает различия в ее составе, чем химические способы определения действующего начала. Поэтому и при исследовании 100% уксусного эфира или очень близких к нему по составу образцов большее значение нами придавалось результатам определения уд. веса, чем результатам омыления и титрования.

На основании свойств уксусного эфира нельзя ожидать в 100% эфире присутствия заметных количеств воды, так как она в виде нераздельно кипящей тройной смеси должна при фракционировке отойти значительно раньше, чем начинается отгонка чистого эфира. Единственной возможной примесью в 100% препарате является спирт.

Так как в образцах, о которых идет речь, содержание спирта обычно не превышает 0,5%, можно принять без особой погрешности, что на этом небольшом отрезке кривой удельных весов смесей спирта с уксусным эфиром зависимость между составом и уд. весом выражается линейной функцией; другими словами, — что содержание спирта на этом участке можно вычислять по правилу смешения.

Удельный вес спирта принят равным  $0,79410 \left(\frac{15}{15}\right)^1$ ; удельный вес эфира (см. в конце) принят в  $0,90725 \left(\frac{15}{15}\right)$ . Параллельно — содержание эфира определялось также омылением и титрованием.

Общее представление о составе конечного продукта при разработке метода и при проверке в опытном производстве дают следующие анализы.

Образцы погона 76,8 — 77,3°, полученные в разных опытах при первоначальной разработке метода:

	$d\left(\frac{15}{15}\right)$	Эфир по уд. весу	Эфир омылением	Спирт по разн.	Укс. к-та титр.
№ 1 . . .	0,90704	99,81	99,66	0,19	0,01
№ 2 . . .	0,90722	99,97	99,72	0,03	0,01

Величины для содержания спирта и уксусной кислоты следует рассматривать только, как приблизительные, так как цифры для спирта получены по разности из данных удельного веса, а данные титрования для уксусной кислоты едва ли могут быть вполне точными при величинах порядка сотых долей процента.

Продукт из опытного производства в общем давал те же данные по анализу, что и продукт в стадии разработки в малом масштабе. Содержание эфира колебалось в довольно узких пределах, как это видно из следующей сводки ряда анализов:

$d\left(\frac{15}{15}\right)$	Эфир по уд. весу	Эфир омылением	Спирт по разн.	Укс. к-та титр.
0,90704	99,81	—	0,19	0,01
0,90702	99,80	—	0,20	—
0,90700	99,78	99,62	0,22	—
0,90708	99,85	99,82	0,15	0,015
0,90694	99,73	—	0,27	0,006
0,90702	99,80	99,67	0,20	—
0,90726 <sup>2)</sup>	100,00	99,85	—	0,006

<sup>1)</sup> А. Дорощевский. Исследование в области спиртоводных растворов.

<sup>2)</sup> Препарат, дополнительно отфракционированный.

Для сравнения получавшегося в Институте препарата с продажными сортами уксусноэтилового эфира можно привести следующие анализы:

	Эфир	Спирт	Вода	Укс. к-та
Продажный х. ч. препарат (по данным Уэда) . . .	98,5	0,9	0,6	—
Эфир Госмедторгпрома „чистый“. Анализ ИРЕА № 3076 (январь, 1926 г.) . . . . .	92,5	6,3	0,8	0,4
Эфир Госмедторгпрома „чистый“. Анализ № 2521 (март 1925 г.) . . . . .	91,4	3,0	5,4	0,2

**Константы абсолютного уксусноэтилового эфира.**

Для абсолютного уксусного эфира, полученного в результате сложных фракционировок и под конец выдержанного над несколькими сменами фосфорного ангидрида Уэд и Мерриман<sup>1)</sup>, дают такие константы:

$d(15/15) = 0,90744$  (в пустоте); точка кипения (760) = 77,15°.

При перечислении величины удельного веса на взвешивание в воздухе (по Менделееву) получаем:  $d(15/15) = 0,90732$  — в воздухе.

Перкин для наиболее чистого полученного им эфира дает<sup>2)</sup>:

$d(15/15) = 0,90724$ .

Показатель преломления (Брюль):  $n_{20}^D = 1,37233$ .

Для сравнения с этими данными и для установления степени индивидуальности уксусноэтилового эфира, получаемого описанным путем, из части массового 100% уксусного эфира был выфракционирован продукт, кипящий в точке.

Разгонка велась при посредстве описанной комбинации колонны Гемпеля с барботирующим дефлегматором. Распределение продукта по фракциям видно из следующего примера.

Загрузка 3,4 кг фракции 76,8 — 77,3°. При первой разгонке получено:

1.	74,00 — 76,8°	0,095 кг	
2.	76,80 — 77,00°	1,220 „	К остатку в колбе прилиты фракции 2-я + 3-я, и смесь снова разогнана.
3.	77,00 — 77,15°	0,940 „	
4.	77,15 — 77,15°	1,000 „	
5.	Остаток	0,145 „	

Получено:

1 . . . . .	76,80 — 77,15°	0,51 кг
2 . . . . .	77,15 — 77,15°	1,64 „
3 . . . . .	77,15 — 77,30°	0,06 „

Таким образом, в результате двух перегонов из 3,4 кг массового препарата получено:

1 . . . . .	74 — 76,8°	0,095	2,8%
2 . . . . .	76,8 — 77,15°	0,510	15,0
3 . . . . .	77,15 — 77,15°	2,640	77,6
4 . . . . .	77,15 — 77,30°	0,060	1,8
5 . . . . .	Остаток и потеря	0,095	2,8

<sup>1)</sup> Soc. 101. II. 2437 (1912).

<sup>2)</sup> Soc. 45. 492 (1884).

Всего было приготовлено такой разгонкой 4,77 кг эфира, кипящего в точке. Эта порция еще раз перегнана с той же комбинацией дефлегматоров. При перегонке получено:

1 . . . . .	77,10 — 77,15°	0,16 кг
2 . . . . .	77,15 — 77,15'	4,54 "
3 . . . . .	Остаток	0,07 "

Для того, чтобы удостовериться в полной однородности погона 2, за время его отхода отобрано 5 проб, приблизительно через каждые 0,8 кг погона. Константы и кислотность этих проб сведены в таблице:

	$d_{15}^{15}$		$n_{20}^D$	Кислот.
	В пустоте	В воздухе		
№ 1 . . . . .	0,90740	0,90728	1,37233	0,006%
№ 2 . . . . .	0,90734	0,90722	1,37235	0,006
№ 3 . . . . .	0,90740	0,90728	1,37238	0,006
№ 4 . . . . .	0,90738	0,90726	1,37229	0,006
№ 5 . . . . .	0,90734	0,90722	1,37236	0,006

Как видно из таблицы, изменения констант в каком-нибудь одном направлении не наблюдается. Это позволяет заключить о полной однородности препарата.

Выводом средних величин из приведенных пяти определений получаем для абсолютного уксусноэтилового эфира константы:

$$d(15/15) = 0,90725 \text{ в воздухе; } n_{20}^D = 1,37234.$$

Приведенные в работе анализы выполнены сотрудниками Аналитического Отдела ИРЕА Д. К. Лысогорским и А. В. Фрост.

Декабрь 1926 г.

Инст. Чист. Хим. Реактивов.

### Preparation et purification de l'acétate d'éthyle.

*M. Rochdestwensky, A. Poukireff et W. Longuinof.*

1. Etude de la composition du produit brut résultant des différents modes d'éthérisation.

2. Etude de la méthode d'éthérisation au Bain-Marie en présence de petites quantités d'acide sulfurique, d'après Wade.

3. Purification de l'acétate d'éthyle au moyen de distillation des mélanges azéotropiques: acétate d'éthyle-alcool-eau.

4. Preparation de l'acétate en état de pureté parfaite; le poids spécifique du produit en comparaison avec les données de Wade et Meriman et de Perkin.

# Получение химически чистого хромового ангидрида.

*В. В. Полянский.*

Еще в 1922 году, в связи с назревшей необходимостью постановки на русских государственных заводах производства химически чистого хромового ангидрида, Институт Чистых Химических Реактивов включил в план своих заданий и поручил своей Центральной Лаборатории разработку способа упомянутого производства.

Приступая к выполнению задания и ознакомившись с литературой вопроса, мы без проверки и подробного изучения отказались от использования методов: Vauquelin'a <sup>1)</sup> Siewert'a <sup>2)</sup>, Kuhlmann'a <sup>3)</sup>, Thomsen'a <sup>4)</sup>, Schrötter'a <sup>5)</sup>, Unverdorben'a <sup>6)</sup>, Maus'a <sup>7)</sup> и некоторых других авторов, которые в качестве исходных материалов для приготовления хромового ангидрида употребляли такие мало применимые в условиях заводского производства вещества, как хроматы бария, свинца и серебра, плавиковый шпат, кремнефтористоводородная кислота и т. д.

Таким образом, по соображениям большей простоты и практичности мы предпочли методы тех авторов, которые использовали принцип действия серной кислоты на двуххромовокислый калий.

Этот принцип впервые был предложен Fritzsche <sup>8)</sup>. Ему последовали Warrington <sup>9)</sup>, Böttger <sup>10)</sup>, Volley <sup>11)</sup> Traube <sup>12)</sup> и, наконец, Zettnow <sup>13)</sup>, из которых каждый в целях усовершенствования метода вносил что-либо новое.

<sup>1)</sup> Ann. de chimie [1], **70**, 70 (1809).

<sup>2)</sup> Jahresberichte, 146 (1863).

<sup>3)</sup> Kuhlmann. Ann. de la Chim. phys. [3], **54**, 400 (1858).

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. **140** (1870).

<sup>5)</sup> Ann. der Chem. **48**, 225 (1843).

<sup>6)</sup> Pogg. Ann. **83**, 518 (1826).

<sup>7)</sup> Pogg. Ann. **11**, 83 (1827).

<sup>8)</sup> Bull. de l'Acad. des Sc. de St.-Petersbourg. №№ 131 и 132 (1839).

<sup>9)</sup> Phil. Mag. [3]. **20**, 343 и 393 (1842).

<sup>10)</sup> J. für prakt. Ch. **30**, 263 (1842).

<sup>11)</sup> Ann. der Chem. **48**, 225 (1845).

<sup>12)</sup> Ann. der Chem. **66**, 163, 165 (1848).

<sup>13)</sup> Pogg. Ann. **143**, 468 (1871).

Fritzsche получал хромовый ангидрид в виде кристаллов прямо из реакционной смеси, как первый продукт от реагирования серной кислоты и бихромата калия.

Warington и Böttger доказали, что хромовый ангидрид, полученный по способу Fritzsche, содержит примесь кислого сернокислого калия.

Bolley в поисках более благоприятных условий для получения более чистого препарата изменил количественное соотношение исходных веществ и получил в виде кристаллического осадка в первую очередь не хромовый ангидрид, как получал Fritzsche, а кислый сульфат калия, а затем, выпаривая отфильтрованный раствор, получал кристаллы хромового ангидрида.

Zettnow после тщательной проверки работ разных авторов, т.е. после уяснения достоинств и недостатков разных методов и приемов, примкнул к группе авторов, пользовавшихся, как исходными материалами, бихроматом калия и серной кислотой, и именно он пошел по пути Bolley'я в том смысле, что предпочел предварительно выделение из реакционной смеси осадка кислого сульфата калия. Что же касается других деталей процесса получения хромового ангидрида, то Zettnow, отказавшись в дальнейшем следовать Bolley'ю, или использует более удачные способы других авторов, например, применяет азотную кислоту для отмывания кристаллов хромового ангидрида от маточного раствора, как это делал Bunsen<sup>1)</sup>, или дает собственные приемы, например, сушение кристаллического хромового ангидрида он очень удачно производит на огне на песчаных банях.

При таких условиях выработанный и описанный Zettnow'ым метод представлялся нам своего рода логическим выводом, итогом и вообще последним словом, сказанным на основании всех известных Zettnow'у литературных работ других авторов и на основании его личных широких опытов.

Решив вопрос о выборе метода, мы свою ближайшую задачу видели, во-первых, в том, чтобы лабораторный метод Zettnow'а применить и проверить в условиях опытного производства, и, во-вторых, в том, чтобы развить и дополнить избранный нами метод в целях приспособления его к таким требованиям заводского производства, как удешевление фабриката путем увеличения выходов, путем употребления менее чистых и потому более дешевых исходных материалов и, наконец, путем регенерации или вообще утилизации отходов производства.

Поставленные нами опыты показали, что по методу Zettnow'а легко получается химически чистый хромовый ангидрид, что для получения такого препарата возможно пользоваться техническим калийным хромпиком и технической серной кислотой, что регенерация употребляемой для промывания хромового ангидрида азотной кислоты не

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie. 148. 290 (1868).

представляет особенных трудностей и возвращает не только кислоту, но и значительную часть хромового ангидрида, который остается в промывной азотной кислоте, и что, наконец, маточный раствор, остающийся после полного выделения кристаллов хромового ангидрида и заключающий в себе значительное количество серной кислоты, с успехом может быть утилизирован для дальнейших загрузок, так как после прибавления к нему некоторого количества свежей серной кислоты он нормально реагирует с хромпиком и снова дает хромовый ангидрид хорошего качества.

На основании всех этих результатов мы в начале 1923 г. дали требовавшуюся для заводов методику и могли считать наше задание выполненным. Однако, мы не прекратили наших опытов. Нас интересовал вопрос о возможности замены калийного хромпика другими хроматами.

В нашем распоряжении были запасы бихромата натрия. Его мы находили непригодным для прямого использования, потому что при большой растворимости кислого сульфата натрия не представлялось возможным первоначальное удаление этой соли из реакционной смеси, как это делается с сульфатом калия. А прямое получение из реакционной смеси кристаллов хромового ангидрида при наличии сульфата натрия аналогично тому, как Ф р и т ч е поступал, имея исходным веществом калийный хромпик, нам представлялось мало надежным в смысле химической чистоты конечного продукта <sup>1)</sup>.

По этой причине, а также и потому, что нас интересовал сам по себе опыт применения хроматов кальция, мы решили превратить бихромат натрия в монокромат кальция и воспользоваться им, как исходным веществом.

Так как в литературе нам не удалось найти никаких описаний получения хромового ангидрида из хроматов кальция, то нам пришлось опытным порядком подбирать концентрации растворов, пропорциональное соотношение вводимых в реакцию веществ и, вообще, те или другие благоприятствующие условия. В общем наши теоретические соображения и расчеты оказались близкими к действительности, и нам довольно легко удалось получить из бихромата натрия через хромат кальция искомый препарат высоких химических свойств.

Переходя к подробному описанию способов приготовления хромового ангидрида, разработанных Центральной Лабораторией Института Чистых Химических Реактивов, считаем необходимым пояснить, что все опыты исследовательского характера и все работы опытного производства, послужившие основанием для настоящего описания,

---

<sup>1)</sup> Впоследствии наше сомнение было подтверждено работой Е. А. Никитиной, которая доказала, что хромовый ангидрид, полученный прямо из бихромата натрия и серной кислоты, содержит в себе около 0,6% щелочных солей. Упомянутая работа выполнена Е. А. Никитиной также в Центр. Лаборатории Института Реактивов, защищена ею при М. Г. У. в качестве дипломной работы и в скором времени будет напечатана в Трудах Института Реактивов.

выполнены под руководством проф. А. В. Раковского, заведующего Лабораторией Института Реактивов, и что, кроме пишущего эти строки, в работах принимали участие: А. В. Фрост и А. Г. Пукирев, которые в то время работали в Лаборатории Института в качестве студентов-практикантов, и Е. С. Моргунова, отбывавшая стаж после окончания университета.

При этом А. В. Фрост и А. Г. Пукирев повторили все опыты в отношении получения хромового ангидрида из калийного хромпика, выполнили в порядке опытного производства работы по приготовлению ангидрида в больших количествах и провели опыты перекристаллизации ангидрида, регенерации промывной азотной кислоты и утилизации отброса маточного раствора.

Е. С. Моргунова снова повторила опыты применения технической серной кислоты для получения хромового ангидрида из технического калийного хромпика и повторила получение хромового ангидрида из бихромата натрия через хромат кальция.

#### 1. Приготовление хромового ангидрида из бихромата калия.

300 г двуххромовокислого калия обрабатываются 500 см<sup>3</sup> воды; в образовавшуюся кашеобразную массу вводится при усиленном помешивании 420 см<sup>3</sup> крепкой серной кислоты уд. в. 1,84. По понятной причине эта смесь сама собой сильно нагревается. Скоро кристаллы двуххромовокислого калия исчезают, но почти одновременно в получившемся прозрачном растворе при его помешивании становятся заметными легкие кристаллы другого рода, которые, оседая на дно чашки, образуют в течение небольшого времени толстый слой. Так выделяется в результате реагирования хромпика и серной кислоты кислый сернокислый калий, а в растворе остается хромовый ангидрид. Для достижения полноты реагирования вся масса оставляется стоять на 10—12 часов. По истечении этого срока чистый раствор сливается, а оставшаяся на дне чашки кристаллическая масса несколько измельчается, переносится на воронку (коническую) с дырчатым дном или с вкладным дырчатым диском, покрытым слоем стеклянной ваты, и промывается по возможности небольшим количеством воды с целью извлечения того небольшого количества хромового ангидрида, которое примешивается к кислому сернокислому калию как в виде остатков раствора, так и в виде кристаллов; при чем для ускорения процесса промывания вводимая в воронку вода отсасывается при помощи водоструйного насоса и колбы для отсасывания.

Слитый раствор хромового ангидрида, к которому присоединяются промывные воды, полученные от промывания кристаллической массы кислого сернокислого калия, нагревается на водяной бане до 80-90° С. В нагретый раствор при помешивании дополнительно вводится 150 см<sup>3</sup> крепкой серной кислоты. При этом, очевидно, вслед-

ствие изменения концентрации раствора замечается выделение мелких кристаллов хромового ангидрида.

В виду того, что с такими кристаллами было бы неудобно вести в дальнейшем операции отфильтровывания и промывания кристаллической массы хромового ангидрида, в полученный раствор для растворения мелких кристаллов вводится небольшими порциями вода в таком количестве, чтобы нагретый раствор хромового ангидрида был вполне прозрачным. По достижении такого состояния нагревание раствора продолжается, но без помешивания, до появления на поверхности раствора хорошей пленки кристаллов хромового ангидрида. Тогда огонь прекращается, и чашка с раствором оставляется стоять на бане до полного охлаждения. Так при медленном, спокойном охлаждении получают крупные, красиво образованные кристаллы кроваво-красного цвета.

Для отделения кристаллов от маточного раствора мы пользовались стеклянной воронкой, пришлифованной к горлу стеклянной колбы для отсасывания. В воронку вкладывается диск с мелкими дырочками. Фильтровальной бумаги, полотна или чего-либо другого для задерживания кристаллов на воронке мы не употребляли в виду недопустимости соприкосновения хромового ангидрида с органическими веществами. Да и нужды в упомянутых предметах нет, так как мелкодырчатый диск не пропускает крупных кристаллов ангидрида. Отсасывание производится быстро без промывания. Затем кристаллы переносятся в банку со стеклянной пробкой, в которую вводится свободная от окислов азота крепкая азотная кислота уд. веса 1,4 в таком количестве, чтобы ею были вполне закрыты кристаллы. Время от времени находящаяся в банке масса взбалтывается, что содействует скорейшему отмыванию кристаллов от маточного раствора и растворению иногда примешивающихся к хромовому ангидриду кристаллов кислого сульфата калия. Выдерживание хромового ангидрида в азотной кислоте не создает потери его, потому что он в крепкой азотной кислоте растворим ничтожно.

Раствор хромового ангидрида, полученный после отделения первой фракции кристаллов, снова нагревается, и тем же порядком из него получается вторая фракция кристаллов, которые помещаются в ту же банку с азотной кислотой. Все эти операции продолжают до тех пор, пока при выпаривании раствора не прекратится образование поверхностной кристаллической пленки.

Собранные и хранящиеся в азотной кислоте кристаллы хромового ангидрида подвергаются следующим манипуляциям. Первоначально налитая кислота сливается и заменяется свежей раза три, часов через десять. Затем кристаллы переносятся на воронку, которая описана выше, быстро промываются раза три азотной кислотой и хорошо отсасываются при помощи насоса. После этого кристаллы помещаются в фарфоровую чашку и сушатся на песчаной бане при постоянном помешивании при температуре от 60° до 100°; при чем помешивание

кристаллической массы должно быть особо энергичным и является важным действием в тот момент, когда кристаллическая масса приближается к высыханию, так как в этот момент она скомкивается, прилегает плотней к чашке и плавится, образуя спекшиеся пластины. Так портится внешний кристаллический вид, и происходит частичная химическая порча продукта, потому что образуются в небольших количествах окислы низшей степени. Когда во время сушения в песчаной бане дымление азотной кислоты прекратится, а кристаллическая масса станет вполне сыпучей и, по видимому, сухой, дальнейшее нагревание кристаллов, еще пахнущих азотной кислотой, лучше производить в сушильном шкафу, где легче держать определенную температуру. Полезно окончательное сушение прерывать и выдерживать кристаллическую массу хромового ангидрида над серной кислотой в эксикаторе. Если через некоторое время при открывании эксикатора чувствуется характерный запах окислов азота, кристаллическая масса снова подвергается нагреванию в сушильном шкафу, потом снова выдерживается в эксикаторе и т. д. Когда запаха окислов азота более не чувствуется, вопрос о наличии азотной кислоты решается аналитическим порядком.

При продолжительном нагревании сухих кристаллов они приобретают как бы металлический налет. Это не свидетельствует о порче продукта, но указывает на необходимость перерыва нагревания. По охлаждении кристаллов над серной кислотой упомянутый налет через некоторое время исчезает, и кристаллы могут и должны снова подвергаться нагреванию, если в них азотная кислота все еще чувствуется по запаху или открывается аналитическим путем.

Окончательно высушенный препарат, как показали наши многократно сделанные анализы, является химически чистым.

Все анализы согласно указывают, что в кристаллах хромового ангидрида, полученных вышеописанным способом, не содержится ни  $K$ , ни  $SO_3$ , ни  $N_2O_5$ , и что содержание действующего начала с колебаниями в пределах ошибки опыта составляет около 100%.

Для хранения в кристаллическом виде хромовый ангидрид помещается в банки со стеклянными притертыми пробками, которые снаружи заливаются парафином. Упаковывается безусловно сухой препарат. Упаковка должна выполняться весьма быстро и осторожно, потому что на воздухе хромовый ангидрид сыреет и расплывается.

В целях удешевления препарата можно применять техническую серную кислоту (купоросное масло) удельного веса не менее 1,8 со следующими видоизменениями процесса.

Раствор, из которого выделяется кристаллизацией хромовый ангидрид, выпаривается до первых признаков образования поверхностной кристаллической пленки. При этом условии каждая отдельная фракция содержит сравнительно небольшое количество кристаллов, и фракций получается пять-шесть, а не две-три, как было указано выше.

В первой, а иногда и во второй фракции получаются кристаллы темного цвета и более мелкие. Дальнейшие фракции дают кристаллы нормального вида и цвета и правильного химического состава. Темные кристаллы собираются отдельно и подвергаются перекристаллизации из смеси воды и серной кислоты.

Для перекристаллизации хромовый ангидрид растворяется в небольшом количестве воды. Раствор этот нагревается на водяной бане до 80-90° С. В него вводится на 100 г растворенного ангидрида 100 см<sup>3</sup> химически чистой серной кислоты и добавляется столько воды, сколько ее требуется, чтобы ангидрид не выделялся из нагретого раствора в виде мелких кристаллов. Раствор выпаривается до признаков кристаллической пленки и очень медленно охлаждается. Первая фракция кристаллов получается темная, вторая нормальная. Темные фракции снова перекристаллизовываются тем же способом. Полученные этим путем кристаллы нормального цвета имеют состав, близкий к 100%, т.-е. являются химически чистым препаратом.

Получающиеся при описанных производствах отбросы азотной кислоты, употребленной на промывание ангидрида, и серной кислоты в виде маточного раствора, из которого выделен кристаллизациями хромовый ангидрид, могут быть использованы повторно при следующих условиях.

Отброс маточного раствора, состоящий главным образом из серной кислоты, для его утилизации предварительно концентрируется выпариванием (на голом огне и лучше всего в колбе) до удельного веса 1,8 и употребляется для обработки новых количеств хромпика по описанному выше способу, но в ином пропорциональном соотношении. Именно 100 г хромпика обрабатываются 150 см<sup>3</sup> воды. Эта смесь нагревается до 80-90° С на водяной бане. В смесь вводится 150 см<sup>3</sup> утилизируемого раствора; полученная масса охлаждается и выдерживается в течение указанного выше срока. Выпавший кислый сернокислый калий отделяется. Фильтрат нагревается до 80-90° С. В него вводится 50 см<sup>3</sup> химически чистой серной кислоты. Нагревание продолжается до начала кристаллизации. После медленного охлаждения получают в первой фракции темные кристаллы, а во второй и последующих нормальные кристаллы химически чистого препарата. Темные кристаллы попрежнему перекристаллизовываются из смеси воды и серной кислоты.

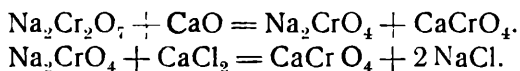
Промывная азотная кислота освобождается от примеси ангидрида и серной кислоты отгонкой на огне, и после этого она снова употребляется на промывание ангидрида. Кроме того, находившийся в ней хромовый ангидрид также сохраняется. Он после отгонки азотной кислоты и по охлаждении жидкого остатка выделяется в виде темных кристаллов, которые легко могут быть превращены в химически чистый препарат посредством перекристаллизации описанным выше способом из смеси воды и серной кислоты. Отгонка азотной кислоты ведется в колбе, закрывающейся стеклянной пробкой и имеющей

отводную трубку. Первый погон около 15% взятого для перегонки количества сильно оводнен и собирается отдельно. Затем около 65% получается азотной кислоты уд. веса 1,39. Наконец, около 20% составляет тот остаток, из которого выкристаллизовывается хромовый ангидрид.

## 2. Приготовление хромового ангидрида из бихромата натрия через хромат кальция.

Технический бихромат натрия растворяется в воде, которой для этого берется приблизительно 3 см<sup>3</sup> на каждый 1 г хромпика. Раствор отфильтровывается от нерастворимого остатка, нагревается на водяной бане в течение 3-4 часов при температуре 60-70° С и оставляется стоять (спокойно, без помешивания) часов на 6-10, после чего снова фильтруется.

Этот раствор служит исходным материалом для приготовления хромовокислого кальция, который получается, как результат реагирования бихромата натрия сначала с окисью кальция, а потом с хлористым кальцием, согласно следующим уравнениям:



Предварительно реакционный раствор бихромата натрия анализируется для выяснения количества содержащегося в нем хромового ангидрида. С этой целью отнимается от раствора весовая или объемная проба и титруется гипосульфитом по иодометрическому способу. По результату анализа делается расчет в отношении всей имеющейся массы раствора бихромата натрия.

Затем готовят кашеобразную смесь окиси кальция с водой и водный раствор хлористого кальция. При этом имеются в виду следующие соображения.

Каждое из названных веществ, как видно из вышеприведенных уравнений, должно реагировать с половинным количеством хромового ангидрида, найденного в реакционном растворе бихромата натрия.

Соответственно этому, на основании эквивалентных соотношений, установленных теми же уравнениями, вычисляются теоретически необходимые количества окиси кальция и хлористого кальция. По этим вычислениям получается, что на каждые 100 г хромового ангидрида требуется 56,07 г окиси кальция и 110,99 г хлористого кальция (считая на их действующие начала).

Имея в виду, что продажные вещества содержат действующего начала всего от 85 до 90% и что, кроме того, хлористый кальций имеет 6 частиц кристаллизационной воды, можно практически считать на каждые 100 г хромового ангидрида около 65 г окиси кальция и около 250 г 6-водного хлористого кальция.

После того как все реагенты в соответствующих количествах подготовлены, раствор бихромата натрия помещается в банку с при-

тертой пробкой. В ту же банку вводится кашеобразная масса окиси кальция. Содержимое банки продолжительно и энергично взбалтывается.

Всего удобней пользоваться для этого механической качалкой.

Когда жидкость, находящаяся в банке, получит желтую окраску, т.е. красный цвет бихромата натрия заменится светло-желтым цветом монокроматов натрия и кальция, содержимое банки перемещается в фарфоровую чашку и нагревается на водяной бане до 70-80° С.

В ту же чашку вводится раствор хлористого кальция, который предварительно также подогревается. Полученная масса нагревается еще некоторое время до обильного выделения кристаллов хромовокислого кальция. По наступлении такого момента выпавшие кристаллы монокромата кальция, к которым обычно бывают примешаны остатки окиси кальция, избыточно введенной в реакционную смесь, отфильтровываются от раствора, который перед этим охладить не требуется.

Затем фильтрат подвергается дальнейшему нагреванию до выделения второй порции кристаллов монокромата кальция, по извлечении которых новый фильтрат также выпаривают и т. д. до тех пор, когда наступит момент выделения кристаллов хлористого натрия, и когда дальнейшее извлечение кристаллов монокромата кальция надо считать оконченным.

Собранные кристаллы монокромата кальция (с примесью окиси кальция) следует хорошо промыть водой на воронке при помощи колбы для отсасывания и водоструйного насоса или в центрофуге.

Приготовленный описанным способом монокромат кальция в свою очередь служит исходным материалом для получения хромового ангидрида. С этой целью он помещается в фарфоровую чашку и обрабатывается водой, по расчету 2 см<sup>3</sup> воды на каждый грамм монокромата кальция. В эту смесь вводится крепкая серная кислота (уд. в. 1,8) в количестве 1 см<sup>3</sup> на каждый грамм монокромата кальция. Кислота вводится небольшими порциями при энергичном помешивании, так как реакция идет чрезвычайно бурно.

Полученная теперь масса хорошо размешивается и оставляется стоять на бане спокойно, без дальнейшего помешивания, в течение 15-20 часов.

Хромовый ангидрид находится в растворе, а гипс выделяется в виде осадка.

Совершенно прозрачный раствор хромового ангидрида осторожно сливается. Оставшийся в чашке гипс, содержащий некоторое количество маточного раствора, хорошо промывается. Для этого в чашку вводится смесь воды (2 части) и серной кислоты (1 часть) в таком количестве, чтобы вся масса гипса была покрыта водой. После энергичного помешивания стеклянной палочкой масса оставляется отстояться. Прозрачный раствор сливается, а кристаллическая масса обрабатывается новой порцией воды с серной кислотой. Эти операции повторяются до полного извлечения из гипса остатков раствора хро-

мового ангидрида, т.-е. до обесцвечивания гипса. Тогда гипс переносится на воронку, где окончательно промывается с отсасыванием промывной жидкости при помощи водоструйного насоса.

Все порции раствора хромового ангидрида, отделенные от гипса сливанием, соединяются вместе, помещаются предпочтительно в высокие с малым диаметром сосуды и оставляются стоять на 6 — 10 часов для того, чтобы гипс осел на дно сосуда. Прозрачный раствор сливается и снова отстаивается. Операции повторяются несколько раз до тех пор, когда при стоянии раствора хромового ангидрида в течение 10 — 15 часов не замечается никаких признаков гипса.

Этим способом удастся вполне освободиться от примеси гипса, тогда как путем фильтрования через бумагу или полотно, что и само по себе нежелательно, гипс частично проходит в фильтрат вместе с раствором.

Окончательно декантированный раствор хромового ангидрида выпаривается в фарфоровой чашке на водяной бане до появления на поверхности раствора легкой пленки. Тогда нагревание прекращается, но раствор оставляется на бане для того, чтобы он остывал возможно медленней, и чтобы кристаллы были возможно крупней.

Совершенно остывший раствор фильтруется через воронку со вставным мелко-дырчатым диском (без бумаги или полотна) и снова выпаривается для выделения второй порции кристаллов. После их отделения фильтрат выпаривается тем же порядком. Операции эти повторяются до тех пор, когда прекратится выделение кристаллов хромового ангидрида.

Обычно в зависимости от степени выпаривания раствора бывает от двух до четырех кристаллических фракций. По большей части кристаллы первой фракции бывают мельче и темней. При этом, как показывают анализы, эти темные кристаллы и по их химическим свойствам отличаются от кристаллов дальнейших фракций. В наших опытах они содержали действующего начала в среднем около 99,34%, тогда как кристаллы последующих фракций содержали точно около 100% и, значит, были химически чистыми.

Из этого следует, что кристаллы первой фракции уносят с собой из раствора все посторонние примеси, что первую фракцию не надо делать очень большой, и что кристаллы первой фракции до результатов перекристаллизации их не надо смешивать с кристаллами последующих фракций.

Перекристаллизация темных кристаллов, промывание азотной кислотой кристаллов всех фракций для освобождения их от остатков маточного раствора и, наконец, сушение кристаллов для удаления азотной кислоты производятся так, как это было описано выше в отношении приготовления хромового ангидрида из калийного хромпика.

Выход хромового ангидрида из хромовокислого кальция достигает почти 70%. Если же выделенное в конце всех описанных мани-

пуляций количество хромового ангидрида сопоставить с тем его количеством, которое по анализу было найдено во взятом для опытов бихромате натрия, то оказывается, что фактически выделенное количество ангидрида составляет около 58% того количества, которое было найдено в исходном бихромате натрия.

#### В ы в о д ы.

1. По способу действия серной кислотой на двуххромовокислый калий или хромовокислый кальций легко получается химически чистый хромовый ангидрид.

2. В качестве исходных материалов можно пользоваться технической серной кислотой и техническими хроматами. При этом необходимо полученный препарат перекристаллизовать из смеси воды и химически чистой серной кислоты.

3. Отброс реакционного раствора, остающийся после выделения из него кристаллов хромового ангидрида и состоящий, главным образом, из серной кислоты, может быть повторно использован для получения хромового ангидрида при известных видоизменениях первоначального процесса.

4. Азотная кислота, употреблявшаяся для промывания кристаллов хромового ангидрида, легко регенерируется путем отгонки и может быть использована повторно для той же цели.

5. Выход хромового ангидрида получается: из двуххромовокислого калия в количестве около 58%, а из хромовокислого кальция в количестве около 70% теоретического количества.

Инст. Чист. Хим. Реактивов.

---

## Darstellung chemisch-reinen Chromtrioxyds.

*W. Polyansky.*

1. Chemisch reines Chromtrioxyd wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat oder Calciumchromat dargestellt.

2. Zu diesem Zwecke können auch technische Schwefelsäure und technische Chromate verwendet werden. Das so dargestellte Chromtrioxyd wird zweckmässig aus einem Gemische von Wasser und chemisch reiner Schwefelsäure umkrystallisiert.

3. Die Mutterlauge nach der Krystallisation besteht hauptsächlich aus Schwefelsäure, die für weitere Chromtrioxyddarstellungszwecke verwendet wird, wobei gewisse Abänderungen der Hauptmethode einzuhalten sind.

4. Die zum Waschen der Krystalle verwendete Salpetersäure wird durch Destillation regeneriert und ist für denselben Zweck wieder verwendbar.

5. Die Ausbeute des Chromtrioxyds beträgt: aus Kaliumbichromat — etwa 58%<sub>0</sub> und aus Calciumchromat — etwa 70%<sub>0</sub> der berechneten Menge.

## Стандарты и стандартные методы испытания водного аммиака, едкого натра, едкого кали и углекислого калия.

*Е. С. Пржевальский и В. А. Аедоницкий.*

Настоящая работа выполнена аналитическим отделом ИРЕА совместно с комиссией по стандартизации химических реактивов при ИРЕА (см. ст. А. В. Раковского в вып. 4 Трудов ИРЕА). Работа шла по двум направлениям: с одной стороны, установлены цифровые величины примесей в препаратах различных квалификаций, с другой — установлены стандартные методы испытания.

Предлагаемые стандарты составлены на основании данных по квалификации, имеющихся в литературе, и аналитических данных лаборатории ИРЕА. Соответственно общему направлению стандартных работ последнего времени — выражать качество препарата количественным содержанием примесей — мы предлагаем стандарты именно такого характера. Наиболее распространенное у нас немецкое руководство по испытанию химических препаратов Мерка в настоящее время не может считаться удовлетворительным именно потому, что в нем почти нет количественных указаний на допустимое содержание примесей. Английское руководство Мюррея более ценно, благодаря приведенным стандартам с цифровым материалом; однако, методы испытания здесь являются в большей части повторением содержания Мерка. Весьма ценный материал дают работы Комитета по гарантированию реактивов Американского Химического Общества, в которых помещены как стандарты с цифровыми величинами, так и рациональные методы исследования. Число описанных здесь препаратов, однако, пока не велико. Мы использовали также данные французского Конгресса 1922 г. для характеристики чистоты препаратов, а также стандарты, помещенные в каталогах американских фирм: „General Chemical Company. Baker et Adamson“ и „Power-Weightman-Rosengarten C“. Analytical Chemicals“.

Что касается опытного аналитического материала ИРЕА, то он представлен в виде протоколов анализов как заграничных препаратов (Kahlbaum, Merck, Poulenc, De-Наён), так и препаратов производства Союза. При выработке стандартов мы установили их, сохранив подразделение препаратов на „х. ч.“, „чистый для анализа“ и „чистый.“

По этому поводу следует указать, что перечисленный выше литературный материал совершенно не определяет данных для такого разделения по квалификации, и здесь необходимо было принять во внимание как наш опытный аналитический материал, так и общие соображения о требованиях к препарату в связи с его назначением. Если препараты, выпускаемые заграничными фирмами, всегда носят определенную квалификацию, если и химики привыкли пользоваться препаратами различной квалификации, то такое деление по квалификации должно быть сохранено и впредь. Однако, квалификации в той форме, в какой они проводятся до настоящего времени, не представляют твердых качественных норм, и в большой мере качество препарата при одной и той же квалификации зависит от фирмы. Такая зависимость качества от фирмы, замеченная и ранее, в настоящее время особенно ощущается в связи с происшедшими изменениями условий работы отдельных фирм. Если, с другой стороны, понятно и необходимо разделение реактивов по степени их чистоты, то совершенно неизбежным является установление терминов для квалификации. Заграничные фирмы Kahlbaum, Schuchardt выпускают препараты, квалифицируя их различным образом: по способу испытания, по назначению, по способу приготовления (особая марка фирмы); фирма De-Naëp выпускает реактивы с обозначением на этикетке аналитических данных, указывающих предельно допустимые количества примесей. Препараты специального назначения — реактивы — имеют часто определение „для анализа“ и другие обозначения их крайней чистоты. Термин „хим. чист.“ почти никем в Европе не употребляется, он сохранился, повидимому, только в Америке; термины же „чистейший“ и „чистый“ встречаются довольно часто. Единства номенклатуры для квалификации реактивов таким образом мы не видим, поэтому какие бы термины для квалификации мы ни ввели, единственным выходом при существующем положении является стандартизация препаратов соответственной квалификации. Этот вопрос, однако, тесно связан с методиками исследования препаратов, так как обнаружение одной и той же примеси у разных препаратов связано с его составом, и это особенно резко выявляется, когда дело идет об определении малых количеств. В связи с этим стоит вопрос о чувствительности применяемых реакций.

Главное внимание поэтому в нашей работе обращено на проверку и разработку методик испытания. Эта часть работы требует значительного времени, в виду чего вся работа по стандартизации не может идти быстрым темпом, особенно при отсутствии работников, ведущих только эту специальную работу. Все методики испытания, относящиеся к нижепомещенным стандартам, были нами проверены применительно к указанным стандартным цифрам. В одних случаях были приняты имеющиеся в литературе методики, в других они были соответственно изменены или заменены новыми, разработанными нами. Проверая весь имеющийся материал по методике испытания на какую-

нибудь примесь, мы выясняли, какая методика пригодна для данной стандартной цифры, и поэтому часто из двух методик нами была принята более сложная, но удовлетворяющая указанным требованиям.

Мы излагаем стандарты и методы испытания в той форме, в какой они были представлены в Отдел Рационализации и Стандартизации НТУ. Аналитический материал, относящийся к методикам испытания данного препарата, мы помещаем после стандартов. Здесь мы излагаем только те опытные данные, на основании которых методики испытания, предложенные американским комитетом, были нами изменены. Проверочные опыты, подтвердившие применимость известных уже методик испытания, нами не упоминаются. Мы помещаем также протоколы анализов различных образцов едкого кали, натра и углекислого калия. Анализ водного аммиака мы не указываем, так как имеющийся у нас материал относится почти исключительно к препаратам ИРЕА выработки 1922—24 гг., и форма протоколов мало отвечает установленному стандарту.

### АММИАК ВОДНЫЙ.

$\text{NH}_3$  — мол. в. — 17,032; log. — 23126.

А. Определение. Бесцветная прозрачная жидкость, без осадка и взвешенных веществ.

Б. Классификация. Аммиак водный химически чистый.

В. Технические условия. Удельный вес при  $15^\circ\text{C}$  — от 0,910 до 0,904, что отвечает содержанию  $\text{NH}_3$  от 25% до 26,98%.

Наибольшие количества допустимых примесей при удельном весе при  $15^\circ\text{C}$  — 0,904.

1. Нелетучие вещества . . . . .	0,005 %
2. Углекислые соли . . . . .	0,002 (CO <sub>2</sub> )
3. Сера — общее количество из сульфатов, сульфитов, сульфидов и пр. . . . .	0,0003 (SO <sub>4</sub> '')
4. Железо . . . . .	0,0001 (Fe)
5. Тяжелые металлы . . . . .	0,0000
6. Хлориды . . . . .	0,0000 (Cl')
7. Кальций и магний . . . . .	0,0001 (Ca и Mg)
8. Фосфаты . . . . .	0,0001 (PO <sub>4</sub> '')
9. Эмпиревматические вещества . . . . .	нет
10. Пиридин . . . . .	следы
11. Вещества, восстанавливающие $\text{KMnO}_4$ . . . . .	испытание

Г. Упаковка и маркировка. Препарат упаковывается в стеклянки белого стекла с хорошо притертыми пробками. Сверху пробка закрывается пергаментной бумагой. Отдельные упаковки содержат 0,5; 1; 2; 5; 10 кг препарата — нетто.

Каждая стеклянка имеет этикетку с обозначением препарата „хим. чист“, а также с обозначением номера серии и знака контролера.

Д. Отбор проб. Для анализа из всей принятой партии отбирается число стклянок, составляющее 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> общего числа упаковок, и из них берется средняя проба.

Е. Методика испытания. Внешний вид: испытуемый аммиак перемешивают, отбирают в пробирку (размер 150 × 20 мм) 10 см<sup>3</sup> и сравнивают с таким же объемом дистиллированной воды в такой же пробирке. Обе жидкости должны быть одинаково прозрачны, без суспендированных веществ, и на проходящем свете не должны различаться по окраске.

*Удельный вес.*

Удельный вес определяют ареометром с точностью до одной единицы в третьем знаке, принимая во внимание температурные условия. Уд. вес при 15° С должен быть 0,904, что соответствует 26,98<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NH<sub>3</sub>.

Таблица удельного веса водного аммиака, <sup>0</sup>/<sub>10</sub> содержания и поправок на температуру — Lunge u. Wiernik; см. Lunge-Berl, Chem.-Techn. Unters. изд. 1922 г.

Уд. вес при 15° С	NH <sub>3</sub> , <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	Поправка к уд. в. для <sup>1</sup> / <sub>10</sub>
0,910	24,99	0,00052
0,908	25,65	0,00053
0,906	26,31	0,00054
0,904	26,98	0,00055
0,902	27,65	0,00056
0,900	28,33	0,00057

*Содержание аммиака (NH<sub>3</sub>).*

В Эрленмейеровскую колбу (на 100 см<sup>3</sup>) с притертой пробкой наливают 15 см<sup>3</sup> воды и все взвешивают. В колбу быстро вносят около 2 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака, закрывают пробкой и снова взвешивают. Раствор взятой навески титруют нормальной соляной кислотой с индикатором метилоранжем. 1 см<sup>3</sup> 1,0 норм. HCl = 0,017032 г NH<sub>3</sub>; log. — 23121.

*Нелетучие вещества.*

45 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака выпаривают, вначале осторожно, в платиновой чашке на водяной бане досуха, прокаливают при темно-красном калении 5 минут, охлаждают и взвешивают. Вес остатка не должен быть больше 0,002 г (остаток сохраняется для определения железа).

*Углекислые соли (CO<sub>2</sub>).*

К 10 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака прибавляют 30 см<sup>3</sup> воды, свободной от CO<sub>2</sub>, и 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора Ва(ОН)<sub>2</sub>. Получающаяся по прошествии 3 минут муть не должна быть больше мути, образующейся от прибавления 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> к 40 см<sup>3</sup> водного раствора, содержащего 0,48 мг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

*Примечание.* Для приготовления типа растворают 0,482 г х. ч. соды, высушенной при 270° С, в воде и доводят до 1 л водой, свободной от CO<sub>2</sub>. 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,48 мг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, что соответствует — 0,2 мг CO<sub>2</sub>.

### Серa ( $SO_4''$ )

(общее количество из сульфатов, сульфитов, сульфидов).

К 20  $см^3$  испытуемого аммиака прибавляют 0,01 г  $Na_2CO_3$  в растворе и выпаривают до объема в 5  $см^3$ . Затем прибавляют 1 или 2 капли бромной воды (до получения слабой окраски), выпаривают досуха и остаток просушивают над горелкой. К остатку прибавляют около 5  $см^3$  воды, раствор фильтруют в пробирку и разбавляют водой до 10  $см^3$ . К этому раствору прибавляют 1  $см^3$   $HCl$  (уд. в. 1,125) и 1  $см^3$  10% раствора  $BaCl_2$ . Образующаяся через 10 минут муть не должна быть больше мути, получающейся в водном растворе такого же объема, содержащем 0,01 г  $Na_2CO_3$ , нейтрализованной соляной кислотой, и 0,05 мг  $SO_4''$  и к которому прибавлено 1  $см^3$   $HCl$  (уд. в. 1,125) и 1  $см^3$  10% раствора  $BaCl_2$ .

*Примечание.* Для приготовления типа растворяют 0,907 г х. ч.  $K_2SO_4$  или 0,6878 г х. ч.  $(NH_4)_2SO_4$  в воде, раствор доводят до 1 л водой — раствор А. 10  $см^3$  раствора А разводят до 100  $см^3$  водой — раствор Б. 1  $см^3$  раствора Б содержит 0,05 мг  $SO_4''$ .

### Железо ( $Fe$ ).

Прокаленный остаток от определения нелетучих веществ растворяют в 2  $см^3$   $HCl$  (уд. в. 1,125) и переносят в цилиндр с притертой пробкой; прибавляют сюда 1  $см^3$   $HNO_3$  (уд. в. 1,15), доводят водой до 20  $см^3$ , прибавляют 5  $см^3$  10% раствора  $NH_4CNS$  и 10  $см^3$  амилового спирта и смесь хорошо взбалтывают. Получающаяся окраска амилового слоя не должна быть интенсивнее таковой же от 0,05 мг  $Fe$  в 20  $см^3$  воды, содержащей те же количества  $HCl$  (уд. в. 1,125),  $HNO_3$  (уд. в. 1,15),  $NH_4CNS$  и амилового спирта.

*Примечание.* Для получения типа  $Fe$  растворяют 8,637 г х. ч.  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$  в воде, прибавляют 5  $см^3$  конц. серной кислоты и доводят раствор водой до 1 л — раствор А. 5  $см^3$  раствора А разводят водой до 100  $см^3$  — раствор Б. 1  $см^3$  раствора Б содержит 0,05 мг  $Fe$  (см. также испытание на присутствие тяжелых металлов).

### Тяжелые металлы.

К 25  $см^3$  испытуемого аммиака прибавляют 75  $см^3$  воды и в раствор пропускают сероводород в течение 5 минут. Получающаяся коричневая или желтая окраска не должна быть интенсивнее таковой же от 0,02 мг  $Pb$  в 100  $см^3$  воды, содержащей 2  $см^3$  аммиака свободного от тяжелых металлов и также обработанной сероводородом.

*Примечание.* Для получения типа растворяют 1,8965 г свежих невыветрившихся кристаллов х. ч.  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  в воде, подкисленной несколькими каплями ледяной уксусной кислоты, и раствор доводят до 1 л водой — раствор А; 10  $см^3$  раствора А разводят водой до 1 л — раствор Б; 1  $см^3$  раствора Б содержит 0,01 мг  $Pb$ .

### Испытание на $Fe$ .

При отсутствии тяжелых металлов получающаяся от сероводорода зеленая окраска (железо) не должна быть интенсивнее таковой же

от 0,025 мг Fe в том же объеме воды, содержащем 2 см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH свободного от Fe, после обработки сероводородом (тип для железа см. выше).

### Хлориды (Cl').

К 5 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды и свободной от хлора HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) до усреднения (около 15 см<sup>3</sup>); все доводят водой до 40 см<sup>3</sup>, прибавляют 1 см<sup>3</sup> той же HNO<sub>3</sub> и 1 см<sup>3</sup> 0,1 норм. раствора AgNO<sub>3</sub>. Получающаяся муть (опалесценция) не должна быть больше таковой же от 0,004 мг Cl' в 40 см<sup>3</sup> воды, содержащей около 5 г NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (свободного от Cl') и те же, что в опыте, количества HNO<sub>3</sub> и AgNO<sub>3</sub>.

*Примечание.* Для получения типа растворяют в воде 0,6594 г (слегка прокаленного) х. ч. NaCl, и раствор доводят водой до 1 л — раствор А; 10 см<sup>3</sup> раствора А разводят водой до 1 л — раствор Б; 0,8 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,004 мг Cl'.

### Кальций и магний (Ca и Mg).

55 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака выпаривают приблизительно до 5 см<sup>3</sup>, смывают остаток в колбу, прибавляют 2 см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH (уд. в. 0,96), 2 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевокислого аммония и 2 см<sup>3</sup> 10% раствора Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, доводят водой до 25 см<sup>3</sup>, перемешивают и оставляют стоять. Получающаяся по прошествии 2 часов муть (осадок) не должна быть больше таковой же от 0,03 мг Ca и 0,02 мг Mg в 25 см<sup>3</sup> воды, содержащей те же, что и в опыте, количества NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

*Примечание.* Для получения типов растворяют 10,9543 г х. ч. CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде, раствор доводят водой до 1 л — раствор А; 10 см<sup>3</sup> раствора А разводят водой до 100 см<sup>3</sup> — раствор Б.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,2 мг Ca. Из 10,1688 г MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O готовят также последовательно два раствора А и Б; 1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,1 мг Mg.

### Фосфаты (PO''').

25 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака выпаривают приблизительно до 3—5 см<sup>3</sup>, остаток переносят в пробирку, прибавляют 5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и 5 см<sup>3</sup> молибденовой жидкости, нагревают до кипения и оставляют при комнатной температуре на ночь. Жидкость сливают, осадок растворяют в 2 см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH (уд. в. 0,96), прибавляют 1 см<sup>3</sup> 20% раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 5 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и 5 см<sup>3</sup> молибденовой жидкости, смесь нагревают до кипения. Получающаяся желтая муть не должна быть больше таковой же при контрольном опыте с 3—5 см<sup>3</sup> воды, содержащей 0,025 мг PO<sub>4</sub>''' и те же, что в опыте, количества NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> и молибденовой жидкости. (При контрольном опыте жидкость подвергается тем же операциям, что и в опыте, но без предварительного выпаривания).

*Примечания:* 1. Для получения типа растворяют в воде 1,848 г х. ч. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, раствор доводят водой до 1 л — раствор А; 10 см<sup>3</sup> раствора А разводят водой до 200 см<sup>3</sup> — раствор Б; 1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,025 мг PO<sub>4</sub>'''.

2. Для приготовления молибденовой жидкости 150 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 1 л воды. Полученный раствор вливают постепенно, при помешивании, в 1 л азотной кислоты (уд. в. 1,20), выпадающий при этом вначале белый осадок молибденовой кислоты растворяется затем в азотной кислоте, образуя прозрачный раствор.

*Эмпиревматические вещества.*

(Органические основания).

5 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака смешивают с HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) до усреднения (около 15 — 20 см<sup>3</sup>). Не должно наблюдаться окрашивания раствора. После выпаривания смеси на водяной бане остаток должен быть белым.

*Пиридин.*

25 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака разбавляют 25 см<sup>3</sup> воды, прибавляют одну каплю метилоранжа и приливают из бюретки 25% (приблизительно) серной кислоты, под конец осторожно, до переходного цвета; нагревшуюся смесь (около 65°) сильно взбалтывают и нюхают; допускается лишь очень слабый запах пиридина. Для сравнения проводится параллельный опыт в тех же условиях с 25 см<sup>3</sup> аммиака, свободного от пиридина, к которому прибавлен 1 см<sup>3</sup> 0,1% водного раствора пиридина. За неимением аммиака, свободного от пиридина, можно взять 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавить 1 см<sup>3</sup> того же типа пиридина, нагреть до 65° C, сильно взболтать и нюхать.

*Вещества, восстанавливающие KMnO<sub>4</sub>.*

К 3 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака прибавляют 5 см<sup>3</sup> воды, 40 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. в. 1,110) и 2 капли 0,1 норм. раствора перманганата. Раствор нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре 5 минут. Розовая окраска не должна совершенно исчезать.

Испытание растворов аммиака более слабых производится на тех же основаниях со внесением соответствующих поправок на действительное содержание NH<sub>3</sub>.

Стандартные цифры относятся к 100 г водного аммиака уд. в 0,904 при 15° C.

По поводу предложенных методик испытания водного аммиака считаем уместным остановиться на тех из них, которые после проверки имеющихся в литературе данных оказались неудовлетворительными, а поэтому нами изменены или разработаны вновь.

**1. Методика количественного определения CO<sub>2</sub>.**

Американская методика предлагает определять CO<sub>2</sub> прибавлением к 10 см<sup>3</sup> неразбавленного аммиака — 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора Ba(OH)<sub>2</sub> и сравнением образующегося помутнения с таковым, появляющимся от Ba(OH)<sub>2</sub> в водном растворе, содержащем отвечающее стандарту количество CO<sub>2</sub> в виде соды.

Опыты показали, что при содержании CO<sub>2</sub> больше 0,1 мг в 10 см<sup>3</sup> аммиака сравнительное наблюдение мутности невозможно, а при меньших количествах затруднительно. Взято 10 см<sup>3</sup> водного аммиака,

5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> и раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, соответственно следующим количествам СО<sub>2</sub>:

		Наблюдение через 10 — 15 минут.
1.	0,025 м СО <sub>2</sub> }	Сильная голубая опалесценция; тонкой характерной мути нет. Через 10 — 15 минут начинают появляться хлопья.
2.	0,05 „ „ }	
3.	0,1 „ „	Сильная тонкая муть, очень слабо свертывающаяся в хлопья.
4.	0,2 „ „	Сильная тонкая муть, слабо свертывающаяся в хлопья.
5.	0,4 „ „	Очень сильная муть, свертывающаяся в хлопья.

Сравнение степени мутности затруднительно.

Опыты с чистым водным раствором, содержащим указанные выше количества СО<sub>2</sub>, дали отчетливую градацию мутности.

### Опыты с разбавленным аммиаком.

Количество СО <sub>2</sub> м	НН <sub>4</sub> ОН см <sup>3</sup>	Н <sub>2</sub> О см <sup>3</sup>	Наблюдение через 10 — 15 минут.	
1.	0,1	10	0	Муть и голубая опалесценция; через 10 минут свертывается в хлопья; наблюдение невозможно.
2.	„	5	5	Тонкая муть, голубая опалесценция. Свертывания почти нет.
3.	„	2,5	7,5	Тонкая муть. Голубой опалесценции и свертывания почти нет. Определение степени мутности вполне возможно.
4.	„	0	10	То же, что в предыдущем опыте.
5.	„	10	30	Муть появляется быстро; голубой опалесценции нет. Степень мутности сравнима: в опыте 5 она несколько больше за счет СО <sub>2</sub> сверх типа.
6.	0,2	0	40	

Повторный опыт дал те же результаты.

Заключение: при испытании на СО<sub>2</sub> следует разбавлять НН<sub>4</sub>ОН тремя объемами воды. Наблюдение следует вести через 2 — 3 минуты.

### 2. Методика определения общего количества серы в виде SO<sup>4</sup>.

При проверке американской методики определения серы было замечено, что обработка сухого остатка бромной водой должна производиться осторожно без применения избытка брома, так как в последнем случае задерживается образование мути ВаSO<sub>4</sub> при последующем прибавлении к водному раствору ВаСl<sub>2</sub>.

Количество бромной воды	SO <sup>4</sup> м	Степень мутности через 10 мин.
Избыток . . . . .	0,05	Мути нет.
2 капли . . . . .	0,05	Отчетливая муть.
0 „ . . . . .	0,05	Тоже.

При определении количества серы, отвечающего стандарту (0,0003%), следует брать 2 капли насыщенной бромной воды, и избыток брома полезно удалять легким нагреванием сухого остатка над горелкой.

### 3. Методика определения Cl'.

По методике Американского Комитета хлор определяется в сухом остатке после выпаривания определенного количества NH<sub>4</sub>OH с небольшим количеством соды.

Опытная проверка показала неудовлетворительность такого метода.

Количество Cl' в водном растворе (10 см <sup>3</sup> ) в мл	Степень мутности после прибавления раствора 0,1 н. AgNO <sub>3</sub>
1. 0,0025	Заметная.
2. 0,005	Отчетливая.
3. 0,010	Сильная.
4. 0,005 мл Cl', 0,005 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и 10 см <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> OH после выпаривания	Заметная муть, отвечающая типу с содержанием Cl' 0,0025 мл.

Повторение четвертого опыта с применением двойного количества Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, замена соды едкой щелочью, наконец, выпаривание аммиака без добавления щелочей показали во всех случаях содержание Cl' вдвое меньшее против действительного. Также неудовлетворительны результаты при замене щелочей KNO<sub>3</sub>. Поэтому применили выпаривание аммиака с HNO<sub>3</sub>. Здесь получаются удовлетворительные результаты. К типам необходимо прибавлять NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

### 4. Испытание на вещества, окисляемые KMnO<sub>4</sub>.

Здесь оказалось необходимым при испытании прибавлять 2 капли 0,1 норм. раствора KMnO<sub>4</sub>, так как одна капля не сохраняет цвета при прибавлении в водный раствор серной кислоты при глухом опыте. Вторая капля сохраняет розовую окраску в условиях ведения опыта.

### 5. Испытание на Ca и Mg.

Эта методика разработана вновь. Опыты были проведены как с разбавленным водой аммиаком (1:2), так и с предварительно упаренным раствором аммиака. Ca и Mg определялись суммарно и порознь.

Опыты с разбавленным аммиаком.

К 10 см<sup>3</sup> испытуемого аммиака и 20 см<sup>3</sup> воды прибавлено:

	Наблюдение образования осадка через		
	1 час	2 часа	20 часов
1. 4 см <sup>3</sup> насыщен. раств. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (испыт. на Ca) . . . . .	Нет	Нет	Нет
2. 4 см <sup>3</sup> 10%, раств. Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (исп. на Mg) . . . . .	Нет	Нет	Нет
3. 2 см <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и 2 см <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (исп. на Ca + Mg) . . . . .	Нет	Нет	Нет

Опыты в тех же условиях и в том же порядке, но с добавленным:

1а. 0,1 <i>мг</i> Са	Едва заметн.	Отчетл. тонк. осадок.	Отчетл. тонкий плотн. осадок
2а. 0,12 <i>мг</i> Mg	Отчетл. осад.	Заметн. осад.	Значит. осад.
3а. 0,05 <i>мг</i> Са + + 0,06 <i>мг</i> Mg	Слаб. заметн.	Отчетл. осад.	Отчетл. осад.

Опыты, поставленные с предварительно упаренным аммиаком — 20 *см*<sup>3</sup> до 5 *см*<sup>3</sup>, — дали те же результаты, что и в опытах 1 и 1а. Применяя при исследовании аммиака упаривание, мы легко можем открывать Са и Mg в количествах, отвечающих стандартной цифре 0,0001%.

### 6. Испытание на присутствие тяжелых металлов.

В этой методике выяснен предел чувствительности сероводородной реакции на свинец и на железо. Сероводород пропускался в течение 10 минут.

Наблюдение за окраской.

1. 100 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH . . . . . Нет ни коричневой, ни зеленой окраски.
2. 100 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 0,05 *мг* Pb . Быстро появляется отчетливая желтоватая окраска. На поверхности жидкости коричневатый налет.
3. 50 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 50 *см*<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O +  
+ 0,025 *мг* Pb . . . . . Отчетливое желтоватое окрашивание.
4. 25 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 75 *см*<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O +  
+ 0,012 *мг* Pb . . . . . Слабое желтоватое окрашивание.

Отсюда следует, что при разбавлении испытуемого аммиака водой (1 : 1) пятый знак при стандарте 0,0000% открывается без труда.

### Опыты испытания на железо.

1. 10 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 90 *см*<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O . Окраски нет.
2. 10 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 90 *см*<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O +  
+ 0,01 *мг* Fe . . . . . Отчетливая слабо зеленая окраска,  
т.-е. 0,0001% железа открывается отчетливо.

### 7. Испытание на присутствие фосфорной кислоты.

Здесь была проверена чувствительность реакции с молибденово-кислым аммонием, и затем найдены наиболее благоприятные условия для открытия стандартного количества PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> — 0,0001%.

Опыты. 25 *см*<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH с соответствующим количеством PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> упаривались до 5 *см*<sup>3</sup>; к остатку прибавлялось 20 *см*<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и 25 *см*<sup>3</sup> молибденовой жидкости; смесь нагревалась до 40° и оставлялась на 2 часа:

<i>мг</i> PO <sub>4</sub> <sup>'''</sup>	Окраска и осадок
1. . . . . 0	Нет.
2. . . . . 0,025	Ничтожный желтый налет.
3. . . . . 0,05	Отчетливый осадок.
4. . . . . 0,010	Значительный осадок.

При таком ведении опытов открытие стандартного количества— 0,0001% PO<sup>'''</sup><sub>4</sub> — затруднительно (опыт 2).

При ведении опыта, как описано в методике испытания, с повторным осаждением при содержании PO<sup>'''</sup><sub>4</sub> 0,025 мг, наблюдается отчетливое выделение характерного тонкого желтого осадка.

### 8. Испытание на пиридин.

Способ обнаружения пиридина по запаху не мог быть заменен другим более рациональным из-за отсутствия такового. Считаясь с субъективностью данного способа, можно утверждать, что 0,005% пиридина вполне улавливаются обонянием; определение меньших количеств его не надежно.

### ЕДКИЙ НАТР — NaOH.

Мол. вес — 40,01; log. — 60217.

А. Определение. Белые, очень гигроскопические куски с кристаллической структурой на поверхности излома. Куски могут иметь форму палочек.

Б. Классификация. По количеству содержащихся в препарате примесей различают: „химически чистый“, „чистый для анализа“ и „чистый“ препарат.

В. Технические условия. Наибольшие количества допустимых примесей:

	Для „х. ч.“	Для „чист. для анализа“	Для „чист.“
1. Хлориды . . . . .	0,005% (Cl')	0,010%	0,025%
2. Сульфаты . . . . .	0,004 (SO <sup>''</sup> <sub>4</sub> )	0,005	0,020
3. Кремнекислота и вещества, осаждаемые аммиаком . . . . .	0,010 [SiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	0,020	0,100
4. Фосфаты . . . . .	0,005 (PO <sup>''</sup> <sub>4</sub> )	0,005	0,005
5. Азот-общий из нитратов, нитритов, аммиака и пр. . . . .	0,001 (N)	0,001	0,001
6. Железо . . . . .	0,0005 (Fe)	0,001	0,002
7. Тяжелые металлы . . . . .	0,003	0,003	0,003
8. Кальций . . . . .	0,010 (Ca)	0,012	0,050
9. Сода . . . . .	2,5 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	2,5	4,0

Содержание едкого натра должно быть для „хим. чист.“ и „чист. для анализа“ препарата не менее 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, для „чист.“ не менее 94<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Г. Упаковка и маркировка. „Хим. чистый“ и „чистый для анализа“ препараты упаковываются в банки белого стекла по 0,25; 0,5; 1 и 2 кг (нетто). „Чистый“ препарат, кроме того, может быть упакован в глиняные банки по 5 кг (нетто).

Во всех случаях банки закрываются корковыми пробками, защищенными снизу пергаментной бумагой; сверху пробки заливаются

парафином или другим воздухонепроницаемым веществом. Все горлышко банки закрывается капсулой или пергаментной оболочкой.

Каждая банка имеет этикетку с обозначением препарата: „хим. чист.“, „чист. для анализа“; „чист.“, а также с обозначением № серии и знака контролера.

**Д. Отбор проб.** Для анализа из всей сданной партии отбирается количество банок, равное 1% общего числа упаковок, и из них берется средняя проба. Отбор средней пробы должен производиться быстро, для избежания поглощения препаратом влаги и углекислого газа. Отвешивание при анализе производится в стеклянном скаканчике с притертой пробкой.

**Е. Методика испытания.** Предлагаемая методика испытания относится к стандартному препарату „чистый для анализа“. Для препаратов „хим. чист.“ и „чист.“ испытание производится так же, но с соответствующим стандарту понижением или повышением весовых величин определяемых примесей. При испытании на хлориды, напр., получающуюся опалесценцию следует сравнивать для „х. ч.“ препарата с опалесценцией типа, содержащего 0,01 мг хлора, а для „чистого“ с опалесценцией типа, содержащего 0,05 мг хлора. При определении сульфатов вес осадка ( $\text{BaSO}_4$ ) не должен превышать для „х. ч.“ препарата — 0,001 г, а для „чистого“ — 0,005 г и т. п. Взвешивание осадков в виду малых весовых количеств рекомендуется производить в тигле Гуча, в фарфоровом с пористым дном или стеклянном тигле Шотта.

Для производства испытания предварительно готовят общий раствор: 100 г препарата растворяют в воде, не содержащей углекислоты, и доводят объем до 500 см<sup>3</sup> (раствор А).

#### *Хлориды (Cl').*

5 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют водой до 50 см<sup>3</sup> и к 10 см<sup>3</sup> этого раствора в пробирке прибавляют 3 см<sup>3</sup> азотной кислоты (уд. в. 1,15) и 1 см<sup>3</sup> 0,1 норм. раствора азотнокислого серебра. Образующаяся опалесценция не должна быть больше опалесценции, получающейся от 0,02 мг хлор-иона (Cl') в 10 см<sup>3</sup> воды после прибавления вышеуказанных количеств  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  и 0,5 г  $\text{NaNO}_3$ , свободного от хлора.

*Примечание.* Для получения типа растворяют 1,6485 г х. ч. NaCl, слегка прокаленного, в одном литре воды — раствор Б. 10 см<sup>3</sup> раствора Б разбавляют водой до 1 л. 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,01 мг хлор-иона (Cl').

#### *Сульфаты ( $\text{SO}_4''$ ).*

50 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, нейтрализуют HCl свободной от  $\text{SO}_4''$  (уд. в. 1,125), прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> той же HCl, если нужно фильтруют, нагревают до кипения, приливают 5 см<sup>3</sup> хлористого бария (10%) и оставляют стоять на 18 час. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают, сушат, прокаливают и взвешивают.

Вес осадка не должен быть больше 0,0012 г.

Фактор для перевода  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{SO}_4''$  — 0,4115; log. — 61440.

*Кремнекислота и вещества, осаждаемые аммиаком ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).*

К 50  $\text{см}^3$  раствора А прибавляют небольшой избыток серной кислоты (1:3), выпаривают и нагревают на песчаной бане до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждении осадок растворяют в 100  $\text{см}^3$  воды, доводят до кипения, прибавляют небольшой избыток аммиака, фильтруют (фильтрат сохраняют для определения  $\text{PO}_4'''$ ), осадок промывают, прокаливают и взвешивают. Вес прокаленного осадка не должен быть больше 0,002 г.

#### *Фосфаты ( $\text{PO}_4'''$ ).*

Фильтрат от определения кремнекислоты и веществ, осаждаемых аммиаком, слабо подкисляют азотной кислотой (уд. в. 1,15) и упаривают до 50  $\text{см}^3$ . Затем прибавляют 5  $\text{см}^3$  азотнокислого аммония (20%), 20  $\text{см}^3$  азотной кислоты (уд. в. 1,15) и 25  $\text{см}^3$  молибденовой жидкости <sup>1)</sup>. Раствор взбалтывают и оставляют при температуре около 40° на 1 час. Образующаяся опалесценция и желтый осадок не должны быть больше получающихся при типе с содержанием 0,5 мг  $\text{PO}_4'''$  в тех же условиях и с теми же количествами вышеуказанных реактивов.

*Примечание.* Для получения типа готовят раствор, содержащий 1,848 г х. ч.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 1 л; 1  $\text{см}^3$  такого раствора содержит 0,5 мг  $\text{PO}_4'''$

В случае весового определения фосфорной кислоты реакцию нужно вести при 70° С и оставлять на 2 часа. Выделившийся осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают жидкостью, содержащей 20 г азотнокислого аммония и 16  $\text{см}^3$  азотной кислоты (уд. в. 1,15) в 400  $\text{см}^3$  воды, сушат при 160° и взвешивают. Вес осадка не должен быть больше 0,010 г. Фактор для перевода  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  на  $\text{PO}_4'''$  — 0,0506; log. — 70445.

#### *Азот (N) общий из $\text{NO}_3'$ , $\text{NO}_2'$ , $\text{NH}_3$ и пр.*

10  $\text{см}^3$  раствора А помещают в цилиндр на 100  $\text{см}^3$  разводят до 50  $\text{см}^3$  водой, свободной от  $\text{NH}_3$ , прибавляют около 0,5 г алюминиевой проволоки или фольги (в маленьких кусочках), закрывают цилиндр пробкой со вставленным в нее гуськом, содержащим 2  $\text{см}^3$  разведенной (1:3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для защиты от поглощения  $\text{NH}_3$ ), и оставляют на 3—4 часа при периодическом взбалтывании. Затем разводят водой до 100  $\text{см}^3$ , перемешивают, декантируют 50  $\text{см}^3$  прозрачной жидкости и прибавляют к ней 1  $\text{см}^3$  реактива Несслера. Получающаяся окраска не должна быть интенсивнее окраски, образующейся при контрольной

<sup>1)</sup> См. методику исследования едкого кали.

пробе, к которой прибавлено 0,01 мг азота (N) в виде хлористого аммония.

*Примечания:* 1. Для получения типа готовят раствор, содержащий 3,8194 г х. ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , высушенного при  $100^\circ\text{C}$ , в 1 л — раствор Б. 10 см<sup>3</sup> раствора Б разводят до 1 л водой — раствор В. 1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,01 мг азота (N).

2. Для получения дистиллированной воды, свободной от  $\text{NH}_3$ , ее перегоняют с небольшим количеством соды, при чем первую четверть отгона отбрасывают и дальше отгоняют приблизительно  $\frac{3}{6}$  оставшегося объема воды.

### Железо (Fe).

25 см<sup>3</sup> раствора нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), свободной от Fe, прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> HCl и 1 г  $\text{NaNO}_3$ ; раствор переносят в цилиндр на 50 см<sup>3</sup> с притертой пробкой, прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (5%) и хорошо взбалтывают. Сравнивают с одинаковым по объему раствором, содержащим вышеуказанные количества HCl,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , к которому прибавляют постепенно из бюретки типовый раствор железной соли до получения одинаковой окраски. Должно пойти не более 5 см<sup>3</sup> типового раствора железа.

*Примечания:* 1. Для получения типа растворяют 8,637 г хим. чистого  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  в воде, прибавляют 5 см<sup>3</sup> конц. серной кислоты и раствор доводят до 1 л — раствор Б; 10 см<sup>3</sup> раствора Б разводят до 1 л водой; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,01 мг Fe.

2. Для большей отчетливости можно к испытуемым жидкостям прибавить по 10 см<sup>3</sup> амилового спирта и после энергичного взбалтывания сравнивать окраску амилового слоя.

### Тяжелые металлы.

25 см<sup>3</sup> раствора А нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), слабо подкисляют, нейтрализуют аммиаком (уд. в. 0,96), прибавляют 5 капель ледяной уксусной кислоты и насыщают сероводородом. Окраска раствора не должна быть темней окраски раствора, одинакового по объему, содержащего 0,15 мг Ag-иона, 5 капель ледяной уксусной кислоты и насыщенного сероводородом.

*Примечание.* Для получения типа растворяют 0,2362 г х. ч.  $\text{AgNO}_3$  в воде и раствор доводят до 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,15 мг Ag.

### Кальций (Ca).

К 25 см<sup>3</sup> раствора А прибавляют небольшой избыток уксусной кислоты (уд. в. 1,04), 10 см<sup>3</sup> водного аммиака (уд. в. 0,96) и нагревают на водяной бане до исчезновения запаха аммиака. Затем прибавляют несколько капель аммиака и оставляют стоять один час; если нужно, фильтруют; к фильтрату прибавляют 10 см<sup>3</sup> водного аммиака (уд. в. 0,96) и 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевокислого аммония, перемешивают и оставляют на ночь. Выделившийся осадок фильтруют через тигель Гуча или стеклянный тигель Шотта, промывают  $2,5\frac{0}{10}$  раствором аммиака и сушат при  $100^\circ\text{C}$ . Вес осадка

(CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) не должен превышать 0,002 г, что соответствует 0,0006 г кальция.

*Содержание едкого натра и соды.*

2 порции по 5 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют отдельно до 100 см<sup>3</sup> водой, не содержащей углекислоты.

В одном случае титруют приготовленный раствор нормальной соляной кислотой в присутствии метил-оранжа — определяют общую щелочность.

В другом случае к раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> 10% раствора хлористого бария, оставляют стоять 15 минут и затем титруют той же соляной кислотой в присутствии фенолфталеина — определяют содержание едкого натра.

Разница в количестве см<sup>3</sup> соляной кислоты, израсходованных при обоих титрованиях, дает число куб. см соляной кислоты, отвечающих содержанию углекислого натрия.

1 см<sup>3</sup> N HCl — 0,4001 г NaOH; log. — 60217

1 см<sup>3</sup> N HCl — 0,0530 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; log. — 72428.

**ЕДКОЕ КАЛИ — КОН.**

Мол. в 56, 11; Лог. 74904.

**А. Определение.** Белые очень гигроскопические куски с кристаллической структурой на поверхности излома. Куски могут иметь форму палочек.

**Б. Классификация.** По количеству содержащихся в препарате примесей различают: „химически чистый“, „чистый для анализа“ и „чистый“ препарат.

**В. Технические условия.** Наибольшие количества допустимых примесей:

	Для „хим. чист.“	Для „чист. для анализа“	Для „чист.“
1. Хлориды . . . . .	0,005% (Cl')	0,010 „	0,025 %
2. Сульфаты . . . . .	0,004 (SO <sub>4</sub> '')	0,005	0,020
3. Кремнекислота и вещества, осаждаемые аммиаком . . . . .	0,020 (SiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,050	0,200
4. Фосфаты . . . . .	0,005 (PO <sub>4</sub> '')	0,005	0,005
5. Азот — общий из нитратов, нитритов, аммиака и пр. . . . .	0,001 (N)	0,001	0,001
6. Железо . . . . .	0,0005 (Fe)	0,001	0,002
7. Тяжелые металлы . . . . .	0,003	0,003	0,003
8. Кальций . . . . .	0,010 (Ca)	0,012	0,050
9. Поташ . . . . .	3,0 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	3,0	4,0

Содержание едкого кали должно быть для „хим. чист.“ и „чист. для анализа“ препарата не менее 82%; для „чистого“ — не менее 80%.

**Г. Упаковка и маркировка.** „Хим. чист.“ и „чист для анализа“ препараты упаковываются в банки синего или оранжевого стекла по 0,25; 0,5; 1 и 2 кг (нетто).

„Чистый“ препарат, кроме того, может быть упакован в глиняные банки по 5 кг (нетто).

Во всех случаях банки закрываются корковыми пробками, защищенными снизу пергаментной бумагой; сверху пробки заливаются парафином или другим воздухо-непроницаемым веществом. Все горлышко банки закрывается свинцовой капсулой или пергаментной оболочкой.

Каждая банка имеет этикетку с обозначением препарата: „химически чистый; „чистый для анализа“; „чистый“, а также с обозначением номера серии и знака контролера.

Д. Отбор проб. Для анализа из всей сданной партии отбирается количество банок, равное 1% общего числа упаковок, и из них берется средняя проба. Отбор средней пробы должен производиться быстро, для избежания поглощения препаратом влаги и углекислого газа. Отвешивание при анализе производится в стеклянном стаканчике с притертой пробкой.

Е. Методика испытания. Предлагаемая методика испытания относится к стандартному препарату „чистый для анализа“. Для препаратов „хим. чист.“ и „чист.“ испытание производится так же, но с соответствующим стандарту понижением или повышением весовых величин определяемых примесей. При испытании на хлориды, напр., получающуюся опалесценцию следует сравнивать для „х. ч.“ препарата с опалесценцией типа, содержащего 0,01 мг хлора, а для „чистого“ — с опалесценцией типа, содержащего 0,05 мг хлора. При определении кремнекислоты и веществ, осаждаемых аммиаком, вес осадка для „х. ч.“ препарата должен быть не больше — 0,002 г, а для „чистого“ — не больше 0,02 г и т. п.

Взвешивание осадков, в виду малых весовых количеств, рекомендуется производить в тигле Гуча, в фарфоровом с пористым дном или в стеклянном тигле Шотта.

Для производства испытания предварительно готовят общий раствор:

100 г препарата растворяют в воде, не содержащей углекислоты, и доводят объем до 500 см<sup>3</sup> (раствор А).

#### *Хлориды (Cl<sup>-</sup>).*

5 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют водой до 50 см<sup>3</sup> и к 10 см<sup>3</sup> этого раствора (в пробирке) прибавляют 3 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и 1 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> (N/10). Образующаяся опалесценция не должна быть больше опалесценции, получающейся от 0,02 мг хлор-иона (Cl<sup>-</sup>) в 10 см<sup>3</sup> воды после прибавления вышеуказанных количеств HNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> и 0,5 г KNO<sub>3</sub>, свободного от хлора.

*Примечание.* Для получения типа готовят раствор, содержащий 1,6485 г х. ч. NaCl (слегка прокаленного) в 1 л, — раствор Б; 10 см<sup>3</sup> раствора Б разводят водой до 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,01 мг (Cl<sup>-</sup>) хлор-иона.

### Сульфаты ( $SO_4''$ ).

50 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), свободной от  $SO_4''$ , прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> той же HCl, если нужно, фильтруют, нагревают до кипения, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (10%) и оставляют стоять 18 часов. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают, сушат, прокаливают и взвешивают.

Вес осадка не должен быть больше 0,0012 г. Фактор для перевода BaSO<sub>4</sub> на  $SO_4''$  — 0,4115; лог. — 61440.

### Кремнекислота и вещества, осаждаемые аммиаком ( $SiO_2; Fe_2O_3; Al_2O_3$ ).

К 50 см<sup>3</sup> раствора А прибавляют небольшой избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3), выпаривают и нагревают на песчаной бане до начала выделения паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По охлаждении растворяют осадок в 100 см<sup>3</sup> воды, доводят до кипения, прибавляют небольшой избыток аммиака, фильтруют (фильтрат сохраняется для определения  $PO_4'''$ ), осадок промывают, прокаливают и взвешивают.

Вес прокаленного осадка не должен быть больше 0,005 г.

### Фосфаты ( $PO_4'''$ ).

Фильтрат от определения SiO<sub>2</sub> слабо подкисляют HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и выпаривают до 50 см<sup>3</sup>. Затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (20%), 20 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) и 25 см<sup>3</sup> молибденовой жидкости. Раствор взбалтывают и оставляют стоять при 40° на 1 час. Образующаяся опалесценция и желтый осадок не должны быть больше таковых же, получающихся при типе с содержанием 0,5 мг  $PO_4'''$ , в тех же условиях и с теми же количествами вышеуказанных реактивов.

*Примечания:* 1. Для приготовления молибденовой жидкости 150 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 1 л воды. Полученный раствор вливают постепенно при помешивании в 1 л азотной кислоты (уд. в. 1,20); выпадающий при этом вначале белый осадок молибденовой кислоты растворяется затем в азотной кислоте, образуя прозрачный раствор.

2. Для получения типа готовят раствор, содержащий 1,848 г х. ч. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O в 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,5 мг  $PO_4'''$ .

В случае весового определения  $PO_4'''$  реакцию следует вести при 70° в течение 2 часов. Выделившийся осадок отфильтровывают через тигель Гуча или стеклянный Шотта, промывают жидкостью, содержащей 20 г NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и 16 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (уд. в. 1,15) в 400 см<sup>3</sup> воды, сушат при 160° и взвешивают. Вес осадка не должен быть больше 0,010 г. Фактор для перевода (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12 Mo O<sub>3</sub> на  $PO_4'''$  — 0,0506; лог. — 70445.

### Азот (N).

(общий из нитратов, нитритов аммиака и пр.)

10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в цилиндр на 100 см<sup>3</sup>, разбавляют до 50 см<sup>3</sup> водой, свободной от NH<sub>3</sub>, прибавляют около 0,5 г алюми-

ниевой проволоки или фольги (в маленьких кусочках), закрывают цилиндр пробкой с вставленным в нее гуськом с 2 см<sup>3</sup> разведенной (1:3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (для защиты от поглощения NH<sub>3</sub>) и оставляют на 3—4 часа при периодическом взбалтывании. Затем разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, перемешивают, декантируют 50 см<sup>3</sup> прозрачной жидкости и прибавляют к ней 1 см<sup>3</sup> реактива Несслера. Получающаяся окраска не должна быть интенсивнее окраски, образующейся в контрольной пробе, содержащей 0,01 мг азота (N), в виде хлористого аммония.

*Примечания:* 1. Для получения воды, свободной от NH<sub>3</sub>, ее перегоняют с небольшим количеством соды, при чем первую четверть отгона отбрасывают и дальше отгоняют приблизительно  $\frac{3}{4}$  оставшегося объема воды.

2. Для получения типа приготавливают раствор, содержащий 3,8194 г х. ч. NH<sub>4</sub>Cl (высуш. при 100°C) в 1 л — раствор Б; 10 см<sup>3</sup> раствора Б разводят до 1 л водой — раствор В; 1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,01 мг азота (N).

### *Железо (Fe).*

25 см<sup>3</sup> раствора А нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), свободной от Fe, прибавляют еще 2 см<sup>3</sup> HCl и 1 г KNO<sub>3</sub>, раствор переносят в цилиндр на 50 см<sup>3</sup> с притертой пробкой, прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>CNS (5%) и хорошо взбалтывают. Сравнивают с одинаковым по объему раствором, содержащим вышеуказанные количества HCl, KNO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>CNS, к которому прибавляют постепенно из бюретки типовый раствор железной соли до получения одинаковой окраски. Должно пойти не более 5 см<sup>3</sup> типового раствора железа.

*Примечания:* 1. Для получения типа приготавливают раствор, содержащий 8,637 г х. ч. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O в 1 л — раствор Б; 10 см<sup>3</sup> раствора Б разбавляют до 1 л водой — раствор В; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,01 мг Fe.

2. Для большей отчетливости можно к испытуемым жидкостям прибавить по 10 см<sup>3</sup> амилового спирта и после энергичного взбалтывания сравнить окраску амилового слоя.

### *Тяжелые металлы.*

25 см<sup>3</sup> раствора А нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), слабо подкисляют, нейтрализуют аммиаком (уд. в. 0,96), прибавляют 5 капель ледяной уксусной кислоты и насыщают сероводородом. Окраска раствора не должна быть темнее окраски раствора, одинакового по объему и содержащего 0,15 мг Ag-иона, 5 капель ледяной уксусной кислоты и насыщенного сероводородом.

*Примечание.* Для получения типа приготавливают раствор, содержащий 0,2362 г х. ч. AgNO<sub>3</sub> в 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,15 мг Ag.

### *Кальций (Ca).*

К 25 см<sup>3</sup> раствора А прибавляют небольшой избыток уксусной кислоты (уд. в. 1,04), 10 см<sup>3</sup> водного аммиака (уд. в. 0,96) и нагревают на водяной бане до исчезновения запаха аммиака. Затем прибавляют несколько капель аммиака и оставляют стоять один час, если нужно, фильтруют, к фильтрату прибавляют 10 см<sup>3</sup> водного

аммиака (уд. в. 0,96) и 5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевокислого аммония, перемешивают и оставляют на ночь. Выделившийся осадок фильтруют через тигель Гуча или стеклянный тигель Шотта, промывают 2,5% раствором аммиака и сушат при 100°C. Вес осадка (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) не должен превышать 0,002 г, что соответствует 0,0006 г кальция.

*Содержание КОН и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.*

2 порции по 5 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют отдельно до 100 см<sup>3</sup> водой, не содержащей СО<sub>2</sub>.

В одном случае титруют приготовленный раствор нормальной соляной кислотой в присутствии метилоранжа — определяют общую щелочность.

В другом случае к раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> 10% раствора хлористого бария, оставляют стоять 15 минут и затем титруют той же соляной кислотой в присутствии фенолфталеина — определяют содержание КОН.

Разница в количестве см<sup>3</sup> НСl, израсходованных при обоих титрованиях, дает число см<sup>3</sup> НСl, отвечающих содержанию K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

1 см<sup>3</sup> N НСl — 0,05611 г КОН; log. — 74904.

1 см<sup>3</sup> N НСl — 0,0691 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; log. — 83948.

**КАЛИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ — ПОТАШ.**

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Мол. в. — 138,2; log. — 14051.

**А. Определение.** Белый тонкий или зернистый гигроскопический порошок; растворяется 11 ч. в 10 ч. воды; не растворяется в абсолютном алкоголе.

**Б. Классификация.** По количеству содержащихся в препарате примесей различают: „химически чистый“, „чистый для анализа“ и „чистый“ препарат.

**В. Технические условия.** Наибольшие количества допустимых примесей:

	Для „хим. чист.“	Для „чист. для анализа“	Для „чист.“
1. Нерастворимые в воде вещества . . . . .	0,005%	0,010%	0,030%
2. Сера — общее количество из сульфатов, сульфитов, сульфидов . . . . .	0,002 (SO <sub>4</sub> '')	0,004	0,010
3. Хлориды и хлораты . . . . .	0,001 (Cl')	0,002	0,010
4. Азот — общее количество из нитратов, нитритов, аммиака и пр. . . . .	0,001 (N)	0,001	0,010
5. Фосфаты . . . . .	0,005 (PO <sub>4</sub> '')	0,005	0,020
6. Кремневая к-та и вещества, осажденные аммиаком . . . . .	0,005(SiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,010	0,050
7. Кальций и магний . . . . .	0,005 (Ca и Mg)	0,015	0,100
8. Тяжелые металлы . . . . .	0,000	0,000	0,000
9. Железо . . . . .	0,0005 (Fe)	0,001	0,002
10. Мышьяк . . . . .	0,00005 (As)	0,00005	0,00005
11. Действующее начало . . . . .	99 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	99	97
12. Потеря при прокаливании . . . . .	1	1	3
13. Натрий . . . . .	испытание	—	—

Г. Упаковка и маркировка. Препарат упаковывается в банки белого стекла с корковыми или притертыми стеклянными пробками. Корковые пробки снизу защищаются пергаментной бумагой, а сверху заливаются парафином или другим воздухонепроницаемым веществом.

Во всех случаях горлышко банки с пробкой закрывается пергаментной бумагой.

Препарат развешивается по 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 5 кг.

Каждая банка имеет этикетку с обозначением препарата: „хим. чист.“, „чистый для анализа“ „чистый“, а также с обозначением номера серии и знака контролера.

Д. Отбор проб. Для анализа из всей сданной партии отбирается количество банок, равное 2% общего числа упаковок, и из них берется средняя проба. Отбор средней пробы производится быстро, вследствие большой гигроскопичности препарата. Отвешивание при анализе делается в стаканчике с притертой пробкой.

Е. Методика испытания. Предлагаемая методика испытания отнесена к препарату „чистый для анализа“. При исследовании „хим. чист.“ и „чистого“ препарата методика остается та же, с изменением соответственно стандарту этих препаратов численных величин определяемых примесей и применяемых для сравнения типовых растворов.

### *1. Нерастворимые в воде вещества.*

10 г препарата растворяют в горячей воде (около 100 см<sup>3</sup>) в фарфоровой чашке или в стакане из иенского стекла и нагревают 1 час на водяной бане. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча или фарфоровый с пористым дном, промывают горячей водой, сушат при 105°—110° и взвешивают. Вес остатка не должен быть более 0,001 г.

### *2. Сера (сульфиты, сульфаты, сульфиды).*

10 г препарата растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 5 капель насыщенной бромной воды, нагревают до кипения, охлаждают, нейтрализуют HCl (уд. в. 1,125), свободной от SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, прибавляют еще 1 см<sup>3</sup> той же HCl и фильтруют.

Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора BaCl<sub>2</sub> (10%), перемешивают и оставляют на ночь; выделившийся осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают, сушат, прокалывают и взвешивают.

Вес осадка не должен быть более 0,001 г. Множитель для SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> из BaSO<sub>4</sub> — 0,4115; log — 61440.

### *3. Хлориды и хлораты (Cl').*

2 г препарата прокалывают при темно-красном калении в течение 10—15 минут, а остаток по охлаждении растворяют в 10 см<sup>3</sup> воды; усредняют азотной кислотой (уд. в. 1,15), свободной от Cl'

(около  $10 \text{ см}^3$ ), прибавляют еще  $3 \text{ см}^3$  той же кислоты и, если нужно, фильтруют; фильтрат разбавляют водой до  $100 \text{ см}^3$  и к нему прибавляют  $1 \text{ см}^3$  0,1 норм. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образующаяся муть не должна быть больше мути от  $0,04 \text{ мг Cl}'$  в растворе такого же объема, содержащем  $2 \text{ г}$  поташа, без хлора, или  $2 \text{ г}$  азотнокислого аммония, свободного от хлора,  $3 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$  (уд. в. 1,15) и  $1 \text{ см}^3$  0,1 норм. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

*Примечание.* Для приготовления типа отвешивают  $1,6485 \text{ г}$  х. ч. слегка прокаленного  $\text{NaCl}$ , растворяют в воде и раствор разбавляют водой до  $1 \text{ л}$  — раствор А;  $40 \text{ см}^3$  раствора А разбавляют водой до  $1 \text{ л}$  — раствор Б;  $1 \text{ см}^3$  раствора Б содержит  $0,04 \text{ мг Cl}'$ .

#### 4. Азот общий

(из нитратов, нитритов, аммиака и пр.).

$2 \text{ г}$  препарата помещают в цилиндр на  $100 \text{ см}^3$ , растворяют в  $50 \text{ см}^3$  воды, свободной от  $\text{NH}_3$ <sup>1)</sup>, прибавляют  $10 \text{ см}^3$  10% раствора едкого натра и  $0,5 \text{ г}$  алюминиевой проволоки или фольги в маленьких кусочках, раствор предохраняют от поглощения  $\text{NH}_3$  (гусек с  $2 \text{ см}^3$  разведенной (1:3) серной кислоты) и оставляют стоять 3 часа, по временам взбалтывая. Затем раствор разбавляют водой до  $100 \text{ см}^3$ ; отделяют  $50 \text{ см}^3$  и к ним прибавляют  $1 \text{ см}^3$  реактива Несслера. Образующаяся окраска должна быть слабее окраски контрольной пробы с количеством аммонийной соли, отвечающим  $0,01 \text{ мг}$  азота.

*Примечание.* Для получения типа с определенным содержанием азота растворяют в воде  $3,8194 \text{ г}$  х. ч. высушенного при  $100^\circ$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  и раствор разбавляют до  $1 \text{ л}$ . — раствор А;  $10 \text{ см}^3$  раствора А разбавляют водой до  $1 \text{ л}$  — раствор Б;  $1 \text{ см}^3$  раствора Б содержит  $0,01 \text{ мг}$  азота.

#### 5. Фосфаты ( $\text{PO}_4'''$ ).

Предварительно удаляют  $\text{SiO}_2$ , для чего  $5 \text{ г}$  препарата растворяют в  $20 \text{ см}^3$  азотной кислоты (уд. в. 1,15); раствор выпаривают до суха, остаток смачивают  $3 \text{ см}^3$  той же кислоты, растворяют в  $20 \text{ см}^3$  воды и фильтруют. К фильтрату прибавляют  $5 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$  (30%),  $20 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$  (уд. в. в 1,15) и  $25 \text{ см}^3$  молибденовой жидкости. Смесь доводится до  $100 \text{ см}^3$  водой и ставится в водяную баню при  $40^\circ$  одновременно с типами, содержащими такое же количество  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и молибденовой жидкости в том же объеме, и оставляют на один час. Образовавшийся желтый осадок не должен быть больше осадка, получающегося при типе с  $0,25 \text{ мг PO}_4'''$ .

*Примечания:* 1. Для получения типа растворяют  $0,924 \text{ г}$  х. ч.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  в воде и раствор разбавляют водой до  $1 \text{ л}$ ;  $1 \text{ см}^3$  такого раствора содержит  $0,25 \text{ мг PO}_4'''$ .

2. Для приготовления молибденовой жидкости растворяют при нагревании  $150 \text{ г}$  молибденовокислого аммония в воде, и раствор разбавляют водой до  $1 \text{ л}$ . Полученный раствор выливают постепенно при помешивании в  $1 \text{ л}$  азотной кислоты (уд. в. 1,2); выпадающий при этом вначале белый осадок молибденовой кислоты растворяется затем, образуя прозрачный раствор.

1) Для получения дистиллированной воды, свободной от  $\text{NH}_3$ , ее перегоняют с небольшим количеством соды, при чем первую четверть отгона отбрасывают и дальше отгоняют приблизительно  $\frac{3}{5}$  оставшегося объема воды.

6. Кремневая кислота ( $\text{SiO}_2$ ) и вещества, осаждаемые аммиаком ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

10 г препарата растворяют в 50  $\text{см}^3$  воды, прибавляют небольшой избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. в. 1,110), выпаривают и нагревают на песчаной бане почти досуха—до начала выделения паров серной кислоты. Остаток растворяют в 100  $\text{см}^3$  воды, прибавляют несколько капель метилрот и осторожно прибавляют водного аммиака (уд. в. 0,96) до ясно щелочной реакции. Раствор нагревают до кипения и фильтруют (фильтрат сохраняют для определения кальция и магния). Остаток промывают, прокаливают и взвешивают.

Вес прокаленного остатка не должен превышать 0,001 г.

Остаток сохраняется для определения железа.

7. Кальций и магний (Ca и Mg) суммарно.

К фильтрату от определения кремнекислоты и окисей алюминия и железа прибавляют 1  $\text{см}^3$  соляной кислоты (уд. в. 1,125), 5  $\text{см}^3$  4% раствора щавелевокислого аммония, 2  $\text{см}^3$  10% раствора фосфорнокислого аммония, 10  $\text{см}^3$  водного аммиака (уд. в. 0,96), перемешивают и оставляют на ночь. В случае выделения осадка его отфильтровывают, промывают 2,5% раствором аммиака и сушат. Высушенный осадок сжигают вместе с фильтром, к остатку прибавляют около 0,02 г беззольного сахара, снова сжигают, прокаливают и взвешивают. Вес осадка не должен быть больше 0,0015 г.

8. Тяжелые металлы.

5 г препарата растворяют в 10  $\text{см}^3$  воды, прибавляют 12  $\text{см}^3$  соляной кислоты (уд. в. 1,125) и выпаривают до суха. Остаток растворяют в смеси 2  $\text{см}^3$  той же соляной кислоты и 100  $\text{см}^3$  воды. В раствор пропускают в течение 10 минут сероводород: получающееся коричневое окрашивание раствора не должно быть интенсивнее такового же от 0,04 мг свинца в том же объеме воды, подкисленной двумя  $\text{см}^3$  уксусной кислоты (уд. в. 1,04) после пропускания сероводорода в течение 10 минут.

*Примечание.* Для получения типа растворяют 1,8965 г свежих не выветрившихся кристаллов  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в воде, подкисленной 2  $\text{см}^3$  ледяной уксусной кислоты, и раствор доводят водой до 1 л—раствор А; 10  $\text{см}^3$  раствора А разводят водой до 250  $\text{см}^3$ —раствор Б; 1  $\text{см}^3$  раствора Б содержит 0,04 мг свинца.

9. Железо (Fe).

Прокаленный остаток от определения  $\text{SiO}_2$  и веществ, осаждаемых аммиаком (см. выше), растворяют в 5  $\text{см}^3$  серной кислоты (1:3) при нагревании на водяной бане; раствор, если нужно, фильтруют в цилиндр с притертой пробкой на 50  $\text{см}^3$ , фильтр промывают водой, к раствору прибавляют 5  $\text{см}^3$  10% раствора  $\text{KNO}_3$  и доводят все водой до 30  $\text{см}^3$ ; сюда же прибавляют 15  $\text{см}^3$  амилового спирта.

и 5 см<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора NH<sub>4</sub>CNS; смесь хорошо взбалтывают. Получающаяся окраска амилового слоя не должна быть больше таковой же от 0,1 мг железа (Fe) в таком же объеме жидкости, содержащей те же количества серной кислоты, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>CNS и амилового спирта.

*Примечание.* Для получения типа растворяют 8,637 г химич. чистого Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O в воде, прибавляют 5 см<sup>3</sup> концентр. серной кислоты и раствор разбавляют водой до 1 л—раствор А. 10 см<sup>3</sup> раствора А разбавляют до 100 см<sup>3</sup> водой—раствор Б. 1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,1 мг Fe.

### 10. Мышьяк (As).

В колбу прибора Хефти-Гутцейта (см. Тредвелл, т. II) вносят 8 г цинка, свободного от мышьяка; через делительную воронку приливают в ту же колбу 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (уд. в. 1,110), свободной от As, к которой прибавлена 1 капля хлорной платины; прибор оставляют в действии 10 минут. По прошествии 10 минут помещают в надлежащем месте сухую фильтровальную бумажку, пропитанную раствором сулемы, а через делительную воронку вводят в колбу заранее приготовленный раствор 4 г испытуемой соли в 5 см<sup>3</sup> воды, подкисленной соляной кислотой (уд. в. 1,125).

Через 60 минут окраска „сулемовой“ бумажки не должна быть интенсивнее таковой же, получающейся от 0,002 мг As в контрольном опыте.

*Примечание.* Для приготовления типа растворяют 0,2640 х. ч. возогнанного As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в небольшом количестве 10% раствора NaOH и доводят водой до 1 л—раствор А. 10 см<sup>3</sup> раствора А разводят водой до 1 л—раствор Б. 1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,002 мг As.

### 11. Действующее начало (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

1 г препарата растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды и титруют в присутствии метил-оранжа нормальной соляной кислотой. 1 см<sup>3</sup> нормальной соляной кислоты—HCl отвечает 0,0691 г углекислого калия; log. — 83948.

#### *Потеря при прокаливании.*

2 г препарата прокаливают при температуре не выше 300° С. Потеря веса не должна превышать 0,02 г.

#### *Натрий — испытание.*

20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствор препарата испытывается в пламени горелки на платиновой проволоке, изогнутой на конце в виде ушка: не должно быть яркого желтого окрашивания пламени. Для сравнения окраски пламени берут 1 см<sup>3</sup> типа, содержащего 0,2 мг натрия, и разводят его до 10 см<sup>3</sup> 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствором K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, свободного от натрия (за неимением последнего берут дистиллированную воду, свободную от натрия).

*Примечание.* Для приготовления типа растворяют 0,5678 г х. ч. NaCl слегка прокаленного, в  $\frac{2}{3}$  воде; раствор доводят водой до 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора содержит 0,2 мг натрия.

При проверке методик исследования щелочей и поташа оказалось необходимым поставить опыты для определения чувствительности реакции на азотную кислоту с сернокислым закисным железом. Это следовало сделать и потому, что этот метод открытия довольно часто применяется.

Для опытов готовили раствор  $\text{KNO}_3$  с содержанием в 1 л 1,1544 г соли. 1  $\text{см}^3$  этого раствора содержит 0,16 мг азота. Было найдено, что чувствительность реакции зависит от количества прибавленной серной кислоты. Исходя из указанного выше раствора  $\text{KNO}_3$ , для опытов брали 1  $\text{см}^3$  раствора, содержавшего 0,04; 0,08 и 0,16 мг азота. Во всех трех случаях к 1  $\text{см}^3$  раствора типа прибавляли 1  $\text{см}^3$  серной кислоты (уд. в. 1,110) и затем к этой „нитратной смеси“ прибавляли серной кислоты (уд. в. 1,84) от 2 до 5  $\text{см}^3$ . После перемешивания и охлаждения на смесь осторожно насливали 1  $\text{см}^3$  подкисленного серной кислотой 20% раствора  $\text{FeSO}_4$ . На границе соприкосновения слоев наблюдали появление бурого окрашивания через 15, 25 и 60 минут.

I. При отношении „нитратной смеси“ к крепкой серной кислоте 2:2 — окрашивание не было замечено по прошествии 60 минут.

II. При отношении 2:3 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) — очень слабое окрашивание было замечено через 60 минут только у типа с содержанием в 1  $\text{см}^3$  0,16 мг азота.

III. При отношении 2:4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) через 60 минут у типа с содержанием азота в 1  $\text{см}^3$  0,04 мг — окрашивания нет, у типа 0,08 мг — очень слабое окрашивание и у типа — 0,16 мг — слабое окрашивание.

IV. При отношении 2:5 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) через 60 минут замечено: у типа 0,04 мг N — очень слабое окрашивание, у типа 0,08 мг N — слабое и у типа 0,16 мг N — заметное окрашивание.

Таким образом, наиболее благоприятные условия для реакции обнаружены при прибавлении 5  $\text{см}^3$  конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к 2  $\text{см}^3$  „нитратной смеси“ (взять более 5  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  нельзя, так как при 6  $\text{см}^3$  уже происходит кристаллизация соли). Пределом чувствительности реакции при навеске 0,2 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  будет содержание 0,02% азота.

Далее выяснено влияние соляной кислоты на эту реакцию (F a u g h o l t. Ber. 56, B, 337, 1923).

Опыты в этом случае были проведены в тех же условиях, но с прибавлением к охлажденной смеси одной капли 4 норм. соляной кислоты. Серной кислоты (конц.) брали в отношении к смеси 2:4.

Азота мг	Окраска через 10 минут	Окраска через 60 минут
0,04	Оч. слабая, не характерная	То же
0,08	Слабая буроватая	То же интенсивнее
0,16	Заметная бурая	„ „
0,32	Отчетливая бурая	„ „

Предел чувствительности реакции, следовательно, остается тот же (0,04 мг N или при навеске в 0,2 г — 0,02% N), но скорость реакции

значительно увеличивается, и уже через 10—15 мин. получается определенный результат.

В виду выяснившейся в результате этих опытов непригодности реакции на  $\text{HNO}_3$  с  $\text{FeSO}_4$  при стандартной цифре азота в поташе 0,001% проверена была методика Американского Комитета. Исходным для опытов раствором служил раствор с содержанием в 1 л — 0,2886 г  $\text{KNO}_3$ , а для сравнения получаемой с реактивом Несслера окраски служил раствор хлористого аммония с содержанием 0,01 мг азота в 1 см<sup>3</sup>.

Пределом чувствительности реакции в условиях, приведенных в стандартной методике, является количество азота — 0,0005%, а 0.001% (стандартная цифра) открывается легко.

Далее была проверена также методика испытания на  $\text{PO}_4'''$  в щелочах. Как и при испытании аммиака, здесь установлена необходимость удалять  $\text{SiO}_2$ , в присутствии которой получается с молибденовой жидкостью в условиях опыта окраска и при отсутствии фосфорной кислоты. Кроме этого, выяснено влияние степени разведения раствора: испытание следует производить в объеме, не превышающем 50 см<sup>3</sup>; при объеме раствора 100 см<sup>3</sup>, появление окраски при том же количестве  $\text{PO}_4'''$  замедляется.

Опыты велись с указанными ниже количествами  $\text{PO}_4'''$  в присутствии 20 см<sup>3</sup> молибденовой жидкости. Общий объем жидкости при испытании — 50 см<sup>3</sup>; t = 70° С.

Наблюдение окраски или осадка через

$\text{PO}_4'''$ мг	5 мин.	15 мин.	30 мин.	60 мин.
0 . . . . .	нет	нет	нет	нет
0,06 . . . . .	едва заметн.	оч. слаб.	тоже	тоже
0,12 . . . . .	слабая	заметная ничт. осад.	оч. слаб., но больше	осадка
0,25 . . . . .	отчетл.	сильная, незнач. осад.	оч. слабая, осадок	больше
0,50 . . . . .	сильная	сильн., зам. осадок	т о ж е	

Условия те же, объем раствора 100 см<sup>3</sup>

0,06 . . . . .	—	—	едва заметн. окраска	заметная
0,12 . . . . .	—	—	слабая	слабая
0,25 . . . . .	—	—	заметная	отчетлив. ничтожн. осад.

Опыты, проведенные при 40°, дают такие же результаты. Поэтому в предложенной методике испытания указаны температура 40° и время выдерживания пробы—1 час.

В виду высокой цифры для мышьяка (0,0003%), указанной в стандарте углекислого калия Американского Комитета были поставлены опыты проверки чувствительности реакции на мышьяк Гутцейта в аппарате Гефти-Гутцейта (см. Тредвелл, т. II). При проведении опыта необходимо обратить внимание на достаточное высушивание выделяющихся из прибора газов. Трубка прибора, слу-

Т А Б  
анализов образцов едкого натра

№№ по порядку	Ф и р м а	№ ана- лиза	Время анализа	Внешний вид	Цвет	Раств. в воде	Cl'	PO <sub>4</sub> '''	N общий
1	De Haën . . . . .	4078	30 VII 27	Куски	Бел.	Прозр.	0,001	Нет	0,0005
2	De Haën . . . . .	3046	2 I 26	Палочк.	—	—	0,010	„	Нет
3	De Haën . . . . .	4065	25 VII 27	„	Бел.	Сл.мутн.	0,005	0,003	0,001
4	Poulenc . . . . .	4077	30 VII 27	„	„	„	0,005	Нет	0,001
5	Госмедторгпром . . . .	3782	25 II 27	Кусочк.	„	—	0,002	„	0,001

Т А Б  
анализов образцов едкого кали

№№ по порядку	Ф и р м а	№ ана- лиза	Время анализа	Внеш- ний вид	Цвет	Раствор в воде	Cl'	PO <sub>4</sub> '''	N общий
1	Poulenc . . . . .	3898	6 V 27	Куски	Белый	Сл.мутн.	0,005	Нет	Нет
2	De Haën . . . . .	4070	28 VII 27	Палочк.	Жел. бел.	Мутн.	0,020	0,001	0,001
3	Kahlbaum . . . . .	4034	13 VII 27	„	Белый	Сл.мутн.	0,005	Нет	0,0008
4	„ . . . . .	4033	13 VII 27	„	Желтов.	Мутн.	0,020	„	0,0015
5	Merck . . . . .	3510	30 IX 26	Куски	Белый	Прозр.	0,005	„	Нет
6	De Haën . . . . .	2765	16 VII 25	Палочк.	Сл. желт.	Сл. „	Нет	—	—
7	Госмедторгпром . . . .	3770	23 II 27	Куски	Желт. бел.	Сл. оп.	0,007	Нет	Нет
8	„ . . . . .	3626	8 XII 26	„	Белый	Прозр.	Нет	„	„
9	„ . . . . .	3626	8 XII 26	„	Желтов.	„	„	„	„

*Примечание.* Анализы 1925/26 года производились по Мерку, а потому отличаются по

Т А Б  
анализов образцов калия углекислого

№№ по порядку	Ф и р м а	№ ана- лиза	Время анализа	Внеш- ний вид	Цвет	Водный раств.	Нераств. вещества	Cl'	KClO <sub>3</sub>
1	De Haën (д/а)	4106	12 VIII 27	Порош.	Бел.	Прозр.	0,002	0,002	Нет
2	De Haën . . . . .	3195	17 III 26	Комоч.	„	„	—	0,007	—
3	Poulenc . . . . .	3925	19 V 27	„	„	—	0,006	0,002	Нет
4	Kahlbaum . . . . .	2399	27 I 25	Комки	„	Прозр.	—	0,003	„

Л И Ц А

химически чистого и чистого.

SO <sub>4</sub> ''	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Тяжел. металлы	Fe	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Квалифик. фирмы	Аналитик
0,003	0,005			Нет	0,001	0,0005	95,23	1,47	Чистейший из натрия	А. Фрост
Нет	0,010	0,008		„	Нет	0,001	99,27	—	Чистейший оч. алкоголь.	А. Фрост
„	0,020			0,010	0,002	0,001	94,62	3,05	Очищенный алкоголь.	А. Фрост.
„	0,010			0,006	0,002	0,002	95,42	1,58	Очищенный алкоголь.	А. Фрост
0,004	0,116			0,012	0,004	0,0003	98,32	1,32	—	В. Аедоницкий

Л И Ц А

химически чистого и чистого

SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Тяжел. металлы	Fe	KOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Квалиф. фирмы	Аналитик
Нет	0,015	Следы	—	Нет	Ничт. сл.	0,001	82,86	2,62	Для ан. из алк.	А. Фрост
„	0,01			0,010	0,004	0,0015	84,17	1,73	Очищ. спирт	А. Фрост
—	0,060	0,090		Нет	—	Незн. сл.	77,89	1,05	Чист.	Е. Экарева
Нет	0,010			„	0,002	0,0004	85,95	1,10	Хим. чист.	А. Фрост
„	0,050		Нет	„	0,006	0,002	86,00	1,75	Чист.	А. Фрост
„	0,010	Нет		„	Нет	—	85,00	1,07	Чист. для ан. гарант.	А. Фрост
—	0,060	0,030		„	—	Незн. сл.	77,89	1,05	Чист.	Е. Экарева
0,02	0,054	0,080	—	„	Нет	Нет	86,12	1,54	„	Д. Лысогорский
Нет	0,040	0,100		„	„	—	83,93	4,13	„	Е. Экарева
„	0,086	0,170		„	„	—	85,06	2,91	„	Е. Экарева

содержанию и характеру от позднейших анализов.

Л И Ц А

химически чистого и чистого.

SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KCN	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Тяжел. металлы	Потеря при прок.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Аналитик
Нет	Нет	Нет	Нет	0,012		0,0022	Нет	—	96,91	Е. Экарева
„	„	„	—	0,040	Нет	—	„	1,25	98,76	А. Фрост
0,002	0,001	0,005	Нет	0,012		0,0008	„	4,36	95,55	Д. Лысогорский
0,006	Нет	Нет	„	Незн. следы	Нет	Нет	„	—	94,61	А. Фрост

жащая для этой цели, должна содержать тонкий слой гигроскопической ваты, сухую бумажку, пропитанную предварительно раствором уксуснокислого свинца, второй тонкий слой ваты, слой сплавленного  $\text{CaCl}_2$  не менее 6—8 см и последний слой ваты.

В колбу прибора всегда вводится 20 см<sup>3</sup> серной кислоты (уд. в. 1,110) и 8 г металлического цинка (без As).

Через 10 минут работы аппарата вводили раствор с определенным содержанием мышьяка. Присутствие последнего определяли по окрашиванию бумажки, смоченной раствором сулемы и затем высушенной.

Введено мышьяка мг при 4 г веш.		Окрашивание бумажки через			
		20 мин.	30 мин.	40 мин.	60 мин.
0,004 . . . . .	0,0001	оч. слаб.	слабое	отчетл.	яркое
0,002 . . . . .	0,00005	ничтожн.	оч. слаб.	слабое	отчетлив.
0,001 . . . . .	0,000025	нет	нет	ничтожное, едва заметное	

Пределом чувствительности следует считать содержание 0,002 мг As в 4 г испытуемого вещества, или 0,00005%, при наблюдении через 1 час. Следующие опыты указывают на понижение чувствительности бумажки, пропитанной раствором сулемы, при недостаточной просушке выделяющихся из прибора газов—хлористого кальция взято 4-5 кусочков.

Введено As в мг		Наблюдение окрашивания через			
		20 мин.	30 мин.	40 мин.	60 мин.
0,002 . . . . .	0,00005	нет	ничтожн.	ничтожн.	оч. слабое
0,004 . . . . .	0,0001	нет	оч. слаб.	оч. слаб.	слабое

Инст. Чист. Хим. Реактивов.

## Standards und Standardprüfungsmethoden für Ammonjklösung Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat.

*E. Prgevalsky und V. Aedonitzky.*

1. Es werden Standards für die Reagentien „chem.-rein“, „rein zur Analyse“ und „rein“ angegeben, wobei die Standards und die Prüfungsmethoden des amerikanischen Komites für Garantierung der Reagentien, das Material von Murrey, Merck, De Haën, das des französischen Kongresses im Jahre 1922 und der amerikanischen Kataloge in Betracht genommen sind.

2. Kontrolliert wurden die Bestimmungsmethoden von Kohlendioxyd, Calcium, Magnesium, Metallen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe, des von Sulfat, Chlor und Phosphat-ion in mässiger Ammonjklösung und die Bestimmungsmethoden von Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsen in Aetzlaugen und in Kaliumcarbonat. Die reaktion mit Eisensulfat (oxydul) zur Bestimmung von Salpetersäure in Kaliumcarbonat erwies sich als wenig empfindlich (Grenze—0,02%). Bei der Reduktion der Nitrate bis zum Ammonjak und Bestimmung des letzteren Mittels Nessler's Reagens beträgt die Grenze 0,0005% N.

3. Bei der Bestimmung von Phosphorsäure ist das Entfernen von  $\text{SiO}_2$  nötig. Die Empfindlichkeitsgrenze der Arsenikreaktion beträgt 0,00005% As.

# Определение малых количеств мышьяка в серной кислоте.

Ц. Райхинштейн.

Определению малых количеств мышьяка с начала XX столетия уделяется очень много внимания, и в литературе появился целый ряд работ, посвященных этому вопросу <sup>1)</sup>. К сожалению, большинство работ за последние годы в оригинале являются в настоящее время недоступными, а сжатые рефераты не дают представления о тех или иных деталях метода, а в иных случаях также и о пределах чувствительности. С другой стороны, пользование наиболее разработанным методом Марша, в случае очень малых количеств As, является затруднительным вследствие сложности метода, а в частности у нас вследствие отсутствия тугоплавких трубок.

Отчасти благодаря этим обстоятельствам объясняется появление настоящей работы, в которой автором исследовано определение As в серной кислоте.

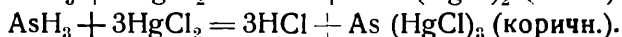
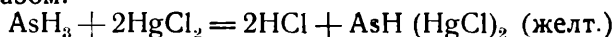
Метод, разработанный автором, основывается на реакции Гутцайта, видоизмененной Флюккигером <sup>2)</sup>. На этой же реакции

<sup>1)</sup> Kirkby, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 218, 1901. E. Dowzard. Proceedings Chem. Soc. **17**, 92, 29/4, C. B. I (1901), 1177. Chem. News **86**, 3 4/7, C. B. 1902, II 474. Tr C. J. Bird, Analyst **26** (1901), 181. C. B. (1901), 559. A. Gotthelf, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 191. C. B. (1903), I, 1044. A. Gautier. C. r. d. l'Acad. des Sciences 137, 158—63 C. B. (1903), II, 638. N. Blattner u. J. Brasseur. Chem. Ztg. **28**, 211, C. B. (1904), I 1173. C. Mai u. J. H. Hurt, z. f. Unters. Nahr-Genussm. **9**, 193, C. B. 1905, I, 958. H. Strauss. Chem. Ztg. **29**, 51. C. B. (1905), I, 561. G. Lockemann, Zeitschr. für angew. Ch. **18**, I, 416 (1905). A. Chapman u. H. Luw, The Analyst **31**, 3—21 (1906) C. B. (1906), I, 784. H. B. Bishop, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, C. B. (1906), II, 1460 Sanger u. Black. Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 1115 (1907); Zeitschr. für anorg. Ch. **58**, 121 (1908). Goode u. Perkin, Journ. Soc. Chem. Ind. **25** (1906), 597. Smith. United States Department of Agriculture Bureau of Chemistry Circular, 102. K. Beck u. E. Merres. Abl. Kais. Gesundh. Amt. **50** 38. C. B. (1915), II, 1056; Experimentelle u. Kritische Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs u. Genussmitteln, Herausg. vom Reichsgesundheitsamt, III 18 (1923). C. Hollins, Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 576, C. B. (1917), II, 564. Kohn-Abrest u. Bouligaud, Ann. Chem. analyt. appl. **22**, 85 15/5. C. B. (1917) 413. Cribier, J. Pharm. Chim. [7], **24** (1921), 241. C. B. (1922), II, 111. J. E. Beck, Chem. Trade Journ. **21**, 670. C. B. (1923), II, 604. O. Billeter, Helv. chim. Acta **6**, 258, C. B. (1923), II, 826. R. Hünerbein, Chem. Ztg. **48** 380. C. B. (1924) II 512.

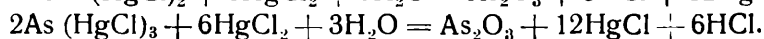
<sup>2)</sup> Flückiger, Zeitschrift f. analyt. Chemie **30**, 113, (1891).

основана часть методов, описанных в вышеприведенной литературе. Реакция эта состоит в том, что при действии  $\text{AsH}_3$  на бумагу, пропитанную раствором  $\text{HgCl}_2$ , появляется желтое до темно-бурого, в зависимости от количества  $\text{AsH}_3$ , окрашивание.

По Францези, а также Ломанну <sup>1)</sup> реакция идет следующим образом:



Окраска, обуславливаемая этими соединениями, постепенно исчезает под действием света и, главным образом, влаги и избытка  $\text{HgCl}_2$ , так как здесь происходит следующая реакция:



Если удалить избыток  $\text{HgCl}_2$  промыванием алкогалем, то в присутствии влаги  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$  и соответственно  $\text{As}(\text{HgCl})_3$  разлагаются с выделением мышьяковистого ангидрида, ртути и соляной кислоты.

При обработке окрашенных бумажек различными растворами окраску их можно „проявить“, т.е. усилить, так, например, при обработке 6 норм.  $\text{HCl}$  окраска переходит в темно-красную <sup>2)</sup>, при обработке норм.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в черную <sup>3)</sup>, при обработке 10% раствором  $\text{KJ}$  слабо-желтая переходит в бурую <sup>4)</sup>.

Для получения  $\text{AsH}_3$ , мышьяк восстанавливают водородом в момент выделения действием на серную кислоту, предварительно активированного, химически чистого, не содержащего  $\text{As}$ , цинка. Цинк активируется обработкой нарезанной на кусочки по 1 г палочки цинка  $1/2\%$  раствором медного купороса в течение 1 минуты, после чего споласкивается дистиллированной водой, просушивается на фильтровальной бумаге и сохраняется в закупоренной склянке <sup>5)</sup>. Для каждого опыта берут 4 г.

Прибор, которым мы пользовались для определения (рис. 1), состоит из конической колбочки для восстановления, емкостью 100  $\text{см}^3$ ; к горлышку колбочки диаметром 12 мм пришлифована трубка 8 см длины, 12 мм ширины, переходящая непосредственно под горлышком колбочки в загнутый вверх капилляр диаметром около 1,5 мм. К верхнему концу этой трубки пришлифована вторая такая же трубка с оттянутым вниз концом и, наконец, к этой трубке пришлифована сверху трубка такой же длины 5 мм в диаметре, с надевающимся сверху пришлифованным колпачком; колпачек оттянут вверх в капилляр 5 мм длины, 1,5 мм в диаметре <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Franceschi, Zeitschr. f. anorg. Ch. 58 128 (1908). Lohmann, *ibid.* см. также A. Gotthelf, *loc. cit.*

<sup>2)</sup> Goode u. Perkin. *loc. cit.* Bird. *loc. cit.*

<sup>3)</sup> Goode u. Perkin, *ibid.*

<sup>4)</sup> Cribier, *loc. cit.*

<sup>5)</sup> G. Lockemann, *loc. cit.*

<sup>6)</sup> Приборы были изготовлены по заказу в стеклодувной мастерской Гослабор-снабжения в Москве.

Первая трубка служит для поглощения  $H_2S$ , выделяющегося в малых количествах вместе с водородом и вызывающего также окрашивание с  $HgCl_2$ ; для поглощения  $H_2S$  в трубку вкладываются полоски плотной фильтровальной бумаги, предварительно пропитанной 5% раствором уксуснокислого свинца и высушенной. При употреблении эти полоски слегка увлажняются 2-3 каплями воды. Во вторую трубку вкладывают вату, пропитанную 1% раствором уксуснокислого свинца, также лишь слегка влажную. И, наконец, в третью вкладывается, поперек, недалеко от верхнего конца, кружочек 5 мм в диаметре плотной фильтрованной бумаги<sup>1)</sup>, пропитанной 5% спиртовым раствором  $HgCl_2$ , высушенной на воздухе в горизонтальном положении и сохраняющейся в закупоренной склянке. В кружочке делаются несколько отверстий тонкой стальной иглой.

Для производства опыта в колбочку наливается пипеткой 50 см<sup>3</sup> испытуемой разбавленной серной кислоты (15-16%), опускается Zn, и быстро вставляется верхняя, предварительно собранная, часть прибора. Весь прибор на время реакции ставится в темное место в чашку с холодной водой. Скорость выделения водорода не должна превышать 35 см<sup>3</sup> в 1 минуту, — в противном случае выделяющийся  $H_2S$  не успеет поглотиться в предохранительных трубках. По истечении 40-50 минут кружочек с осадком  $As(HgCl)_3$  (или  $AsH(HgCl)_2$ ) вынимается и обрабатывается на часовом стекле каплей 10% раствора KJ; при этом избыток  $HgCl_2$  дает сначала  $HgJ_2$ , переходящий затем в бесцветный комплекс, а  $As(HgCl)_3$ , соответственно  $AsH(HgCl)_2$ , переходит, по всей вероятности, в  $As(HgJ)_2AsH$ , соответственно  $AsH(HgJ)_2$ , более интенсивно окрашенные. Путем последовательных разбавлений раствора  $As_2O_3$  известного содержания серной кислотой, испытанной на отсутствие As в тех же условиях, было найдено, что можно вполне ясно обнаружить 1-десяти миллионную %  $As_2O_3$  в серной кислоте, при чем предел реакции не изменяется сколько-нибудь заметно от способа разбавления. Чувствительность реакции не уступает, а в некоторых случаях превышает описанную до сих пор. Простота прибора позволяет ставить несколько определений одновременно.

Самое определение ведется таким образом, что испытуемая кислота разбавляется сначала водой до 15-16%, а затем серной кислотой той же концентрации до тех пор, пока не будет достигнут предел реакции; по степени разбавления рассчитывается содержание As в %  $As_2O_3$ . Метод был сначала проверен на искусственно приготовленных растворах  $As_2O_3$  в серной кислоте, а затем на технической кислоте камерного производства уд. в. 1,50. Для получения предела реакции

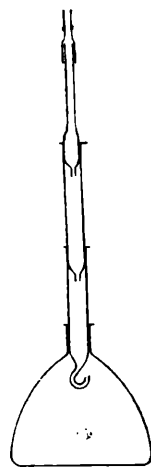


Рис. 1

Рис. 1.

<sup>1)</sup> Нами употреблялись фильтры Ватмана № 5. Кружочки в 5 мм удобно вырезать пробивалкой для канцелярских скоросшивателей.

кислота была разбавлена водой в 3 раза, затем последовательно серной кислотой, не содержащей As, в 100 и в 10 раз; в другом опыте эта же кислота, разбавленная водой в 3 раза, была разбавлена в 25 и затем в 40 раз, результаты получились совпадающие, что отвечает содержанию  $As_2O_3$  в данной кислоте 0,0003<sup>0</sup>‰. Та же кислота, разбавленная еще в два раза, никакой окраски не дала.

Метод разбавления раствора до предела реакции дает большие преимущества перед описанными до сих пор, основанными на получении окраски на длинной полоске бумаги, вставленной в вертикальную или горизонтальную трубку, и на сравнении длины окрашенной части с окрашенными полосками, получаемыми при реакции с стандартными растворами. Недостатки этих способов, по мнению автора, заключаются в том, что скорость выделения газа должна влиять на длину окрашенной части, возможно даже, что часть  $AsH_3$  может пройти, не прореагировав, а также, что окраска на обеих сторонах полоски получается не всегда одинаковой длины: на последнее обстоятельство указывают С ан д ж е р и Б л э к<sup>1)</sup>, предлагающие брать среднюю длину. Кроме того, весьма затруднительным является сохранить сколько-нибудь продолжительное время скалу, так как, как выше уже указывалось, окраска довольно быстро бледнеет при действии света и влаги. Стандартные растворы с очень малыми концентрациями  $As_2O_3$  также по истечении нескольких дней дают более слабую окраску<sup>2)</sup>.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить здесь свою благодарность профессору А. В. Раковскому за содействие при выборе темы и за весьма ценные указания.

Инст. Чист. Хим. Реактивов.

## Bestimmung von kleinen Mengen Arsen in Schwefelsäure.

### C. Raichinstein.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen in Schwefelsäure mittels Gutzeit'scher Reaktion vorgeschlagen. Die Bestimmung von Arsen erfolgt mittels eines einfachen Apparats und wird so ausgeführt, dass man die zur Untersuchung vorliegende Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Reaktion auf Arsen mit reiner Schwefelsäure verdünnt und nach dem Grad der Verdünnung den Gehalt an Arsen ermittelt. Die Grenze der Reaktion, bei vorgeschlagenen Bedingungen, ergab noch 0,0000001<sup>0</sup>‰  $As_2O_3$ .

1) Zeitschr. für analyt. Ch., 58, 470 (1919).

2) S a n g e r u. B l a c k, loc. cit.; то же явление наблюдалось в некоторых случаях и автором.

## К вопросу об определении хлора в бромистых солях.

А. В. Фрост.

В связи с включением в задания Института Реактивов выработки методов приготовления химически чистых бромидов щелочных металлов, в аналитическом отделе ИРЕА естественно поднялся вопрос о методах исследования последних. Наиболее часто встречающейся и трудно отделимой примесью к бромидам являются хлориды. Поэтому важно было располагать быстрым и точным методом количественного определения небольших количеств хлоридов в бромистых солях. В руководстве для испытания препаратов Мерка <sup>1)</sup> описан косвенный метод определения хлоридов в бромистом калии, на котором первоначально и остановились в аналитической лаборатории; однако, оказалось, что метод, описанный у Мерка, недостаточно точен и мало пригоден для испытания бромистых солей при содержании в них небольших количеств хлоридов.

Надо сказать, что в химически чистых бромидов количество хлора, для точной их квалификации, должно оцениваться с точностью, по крайней мере, в 0,10% хлорида.

Непосредственная опытная проверка метода, описанного у Мерка, преследовавшая выяснение его точности, была выполнена мною по предложению заведующего аналитическим отделом Е. С. Пржевальского. Прежде чем приступить к изложению опытов по проверке этой методики, я считаю необходимым привести ее здесь.

1 г высушенного бромистого калия растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды и 30 см<sup>3</sup> этого раствора титруют 0,1 норм. раствором азотнокислого серебра с хромовокислым калием, как индикатором.

Для вычисления количества примеси хлористого калия, пользуются формулой (приведенной у Мерка):

$$\% \text{ KCl} = 2y - 168,$$

где  $y$  — количество см<sup>3</sup> 0,1 норм. раствора азотнокислого серебра, перечисленное на 1 г испытуемой соли.

Для проверки метода был изготовлен бромистый калий, не содержащий заметных количеств хлорида (подробнее о бромистом калии

см. ниже), и к нему прибавлялись определенные количества хлористого калия. Бромистый калий высушивался и титровался по вышеописанному способу. Результаты опытов.

О п ы т I.

Бромистый калий без прибавления хлорида.

Количество <i>см</i> <sup>3</sup> 0,1 норм. раствора $\text{AgNO}_3$ , израсхо- дованного при титровании 0,3 г препарата	% $\text{KCl}$ , вычисленный по формуле
25,15	— 0,33
25,20	0,00
25,15	— 0,33
	Среднее . . . — 0,22
	Отклонение — 0,22

О п ы т II.

Бромистый калий с прибавлением 0,28%  $\text{KCl}$ .

Количество <i>см</i> <sup>3</sup> 0,1 норм. раствора $\text{AgNO}_3$	% $\text{KCl}$
25,25	0,33
25,20	0,00
	Среднее . . . 0,17
	Отклонение — 0,11

О п ы т III.

Бромистый калий с прибавлением 0,48%  $\text{KCl}$ .

Количество <i>см</i> <sup>3</sup> 0,1 норм. раствора $\text{AgNO}_3$	% $\text{KCl}$
25,30	0,67
25,33	0,87
	Среднее . . . 0,77
	Отклонение + 0,29

Как видно из приведенных опытных данных, метод Мерка дает ошибки, доходящие до 0,29%  $\text{KCl}$  на препарат; это делает его непригодным для исследования химически чистых препаратов, в которых требуется, как я упоминал выше, точность определения до 0,10%  $\text{KCl}$  на препарат. Все вышесказанное не должно быть истолковано, как полный отказ от пользования методом Мерка для исследования бромистых препаратов: в тех случаях, когда не требуется знать содержание хлорида с точностью большей, чем 0,30%, метод Мерка вполне приемлем.

В поисках удобного и точного метода определения хлора в бромистых солях мною был просмотрен ряд методов, которые за исключением метода Берга оказались по тем или иным причинам неудобными для пользования. Привожу перечень этих методов с краткой их характеристикой.

а) Косвенный метод <sup>2)</sup>, основанный на том, что взвешенная смесь хлористого и бромистого серебра, осажденных из раствора иссле-

дуемого препарата, прокаливанием в струе хлора переводится в хлористое серебро. Зная вес смеси галоидо-серебряных солей и вес хлористого серебра, легко вычислить количества хлора и брома в препарате. Метод — неудобен, так как содержит громоздкую операцию прокалывания в струе хлора и, как косвенный, не отличается большой точностью.

б) Метод, основанный <sup>3)</sup> на том, что бром-ион в растворе испытуемой соли окисляется марганцево-кислым калием в уксуснокислой среде до свободного брома, который отгоняют с водяными парами. Хлор-ион при этом в реакцию не вступает и количественно остается в освобожденном от брома растворе и может быть определен обычными аналитическими методами. Метод этот требует для своего выполнения очень много времени и кропотлив.

в) Метод Берга <sup>4,5)</sup>, основанный на том, что бром-ион в сильно подкисленной серной кислотой среде окисляется  $\text{HBrO}_3$  до  $\text{Br}_2$ ; последний же поглощается присутствующим в реакционной смеси ацетоном, образуя недиссоциированное соединение. Реакция выражается суммарным уравнением  $\text{HBrO}_3 + 2\text{HBr} + 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; хлор-ион при этом в реакцию не вступает и по удалении  $\text{Br}'$  может быть количественно определен. Метод этот удобен во всех отношениях, но из-за недостатка проверочных данных не мог быть принят в Аналитической Лаборатории без предварительной опытной проверки. Как мы увидим ниже, опытная проверка показала полную пригодность (по точности и удобству) метода Берга для испытания как химически чистых, так и более низких по квалификации бромистых солей.

г) Метод Лонгинеску и Бодеску <sup>6)</sup> основан на том, что  $\text{Br}'$  в серноокислой среде легко окисляется перекисью водорода до  $\text{Br}_2$ , в то время как хлор-ион остается без изменения. Выделившийся при окислении бром удаляется извлечением керосином, и оставшийся после извлечения брома в водном растворе хлор-ион определяют, как обычно. Метод этот проигрывает при сравнении с методом Берга, так как содержит в себе кропотливую операцию извлечения брома керосином и в то же время недостаточно хорошо изучен.

Все вышесказанное заставило нас остановиться на методике Берга <sup>4,5)</sup>, подробное описание и опытная проверка которой, в применении к нефелометрическому, объемному и весовому способам определения хлора, приводится ниже.

Опытная проверка метода Берга определения хлор-иона в присутствии бром-иона.

Прежде чем приступить к проверке метода Берга, мною был приготовлен бромистый калий с минимальным содержанием примеси хлора. Проверка метода состояла в нахождении определенных количеств хлористых солей, прибавляемых к приготовленному мною бромистому калию.

Для очистки от хлор-иона 100 г бромистого калия, содержащего около 0,5% хлористого калия, растворялись в 300 см<sup>3</sup> воды и осаждались недостаточным для полного осаждения бром-иона количеством нормального раствора азотнокислого серебра. Осадок бромистого серебра промывался декантацией 5% раствором аммиака и раствором углекислого аммония для растворения возможно находящегося в осадке хлористого серебра и затем отмывался водой. После промывки бромистое серебро (90 г) высушивалось и для получения из него бромистого калия сплавлялось с углекислым калием (90 г) и глюкозой (45 г); сплав извлекался водой; водные вытяжки выпаривались почти досуха, и выпавшие кристаллы бромистого калия перекристаллизовывались из воды. Количественное определение следов хлора, имевшихся в приготовленном бромистом калии, было произведено по методу Берга с введением небольших изменений следующим образом: 1 г препарата растворялся в 20 см<sup>3</sup> воды, к раствору прибавлялось 30 см<sup>3</sup> ацетона и 10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1 : 1) и затем по 2 — 3 см<sup>3</sup> раствора бромноватокислого калия (раствор 0,84%). Прибавление KBrO<sub>3</sub> вызывает в реакционной смеси появление желтой окраски, исчезающей при взбалтывании (выделение Br<sub>2</sub>, поглощаемого постепенно ацетоном). Раствор KBrO<sub>3</sub> прибавлялся до тех пор, пока прекратится появление желтой окраски, под конец трудно заметной. После этого раствор доводился водой до 150 см<sup>3</sup>; из полученного раствора брались порции по 50 см<sup>3</sup>. Параллельно этому готовились типы, содержащие в 50 см<sup>3</sup> различные количества хлористого калия и все вещества, содержащиеся в испытуемом растворе в той же концентрации, за исключением бромистого калия, который в тип не прибавляется. Это делалось для того, чтобы хотя приблизительно выровнять условия в испытуемом растворе и типе, так как соли и кислоты, содержащиеся в растворах, оказывают влияние на интенсивность мути от AgCl. К испытуемому раствору и к типам, по возможности одновременно, прибавлялось по 2 см<sup>3</sup> 0,1 норм. раствора азотнокислого серебра, и количество хлористого калия в испытуемом растворе определялось сравнением с типами.

Опыты, произведенные по этому методу, дали следующий результат:

№	KCl в 1 на 1 г препарата
1 . . . . .	0,00014
2 . . . . .	0,00017
3 . . . . .	0,00015
4 . . . . .	0,00012
5 . . . . .	0,00014

Среднее 0,00014, или 0,014% KCl.

Для выяснения точности метода, примененного для определения KCl в приготовленном препарате, были поставлены следующие опыты: к 1 г препарата прибавлялось известное количество хлористого калия

в виде раствора определенной концентрации, установленной весовым путем; смесь растворялась в 20 см<sup>3</sup> воды и исследовалась, как это было описано выше.

Результат проверки приведен в следующей таблице:

№	Прибавлено KCl в г на 1 г KBr	Найд. колич. KCl, испр. на первонач. примесь KCl в препарате в г	Отклонение в % на при- бавл. колич. KCl	В % на испытуем. препарат	
				Прибавл.	Найдено
1 . . . .	0,0002	0,00022	+ 10	0,02	0,022
2 . . . .	5	53	+ 6	0,05	0,053
3 . . . .	5	44	- 12	0,05	0,044
4 . . . .	8	72	- 10	0,08	0,072
5 . . . .	8	87	+ 9	0,08	0,087
6 . . . .	10	92	- 8	0,10	0,092
7 . . . .	10	115	+ 15	0,10	0,115

Как видно из приведенной таблицы, метод Берга при дальнейшем определении хлора нефелометрически дает вполне удовлетворительные результаты.

Наиболее удобным и быстро выполнимым способом определения хлора является, однако, определение его титрованием по Фольгарду.

Определение хлора в таком случае применительно к методу Берга ведется следующим образом: 0,5 — 1,0 г испытуемого бромистого калия <sup>1)</sup> растворяют в 20 — 30 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 20 — 30 см<sup>3</sup> ацетона и столько (10 — 20 см<sup>3</sup>) раствора серной кислоты (1:1), чтобы концентрация ее по окончании реакции равнялась 1,0 — 1,5 нормальной. Затем прибавляют порциями по 1 — 3 см<sup>3</sup> (0,84%) раствор KBrO<sub>3</sub> до прекращения появления исчезающей при взбалтывании желтой окраски, после чего для полной уверенности прибавляют еще 3 — 5 см<sup>3</sup> раствора KBrO<sub>3</sub>. Так как избыток KBrO<sub>3</sub> мешает титрованию по Фольгарду, разрушая CNS', то его разлагают, прибавляя при взбалтывании 50 см<sup>3</sup> раствора (5%) сернокислой закиси железа, со скоростью 1 — 2 капль в секунду. После этого прибавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:1) и раствор железных квасцов, осаждают избытком 0,1 норм. титрованного раствора азотнокислого серебра и оттитровывают избыток последнего 0,1 норм. раствором роданистого калия. Описание приведено очень подробно с повторением отчасти сказанного выше, потому что эта методика наиболее удобна для практического применения в лабораторной практике. Точность этого определения была установлена следующим образом: к 0,5 — 1,0 г вышеописанного бромистого калия прибавлялись различные количества титрованного раствора хлористого натрия, и в этой смеси определяли количество введенного хлора.

<sup>1)</sup> В случае, если исследуется другая соль, то количество ее меняется пропорционально отношению ее молекулярного веса к молекулярному весу бромистого калия.

Результаты опытов приводятся в следующей таблице:

№	Навеска KBr г	Прибавлено NaCl в г	в %	Найдено NaCl за		Отклонение в % от взят. колич.
				выч. первонач. содерж. хлора в KBr	в %	
1 . . .	1,0	0,0584	5,84	0,0582	5,82	— 0,3
2 . . .	1,0	0,0584	5,84	0,0584	5,84	0,0
3 . . .	1,0	0,0292	2,92	0,0304	3,04	+ 4,1
4 . . .	1,0	0,0058	0,58	0,0059	0,59	+ 1,7
5 . . .	1,0	0,0058	0,58	0,0060	0,60	+ 3,4
6 . . .	0,5	0,1169	23,38	0,1154	23,08	— 1,1
7 . . .	0,5	0,1169	23,38	0,1150	23,00	— 1,7
8 . . .	0,5	0,0292	5,84	0,0300	6,00	+ 2,7
9 . . .	0,5	0,0175	3,50	0,0180	3,60	+ 2,9
10 . . .	0,5	0,0117	2,34	0,0112	2,24	— 4,3
11 . . .	0,5	0,0058	1,16	0,0056	1,12	— 3,4
12 . . .	1,0	0,0005	0,05	0,0007	0,07	[+ 20,0]
13 . . .	1,0	0,0050	0,50	0,0048	0,48	— 4,0

Из данных, приведенных в этой таблице, мы видим практически полное совпадение между найденными и прибавленными количествами NaCl.

При желании можно провести определение хлора и весовым путем. Для этой цели навеску препарата обрабатывают, как это было описано при нефелометрическом определении хлора, и после того как закончено прибавление  $KBrO_3$ , подкисляют 10 см<sup>3</sup> раствора (1 : 1) азотной кислоты и осаждают избытком раствора азотнокислого серебра. После одного часа отстаивания в темном месте выпавший осадок отфильтровывают на фарфоровом фильтровальном тигле, промывают раствором (1%) азотной кислоты, сушат и взвешивают.

Нужно только заметить, что в этом случае окисление  $Br'$  раствором  $KBrO_3$  должно быть проведено очень внимательно, для того, чтобы не ввести большого избытка  $KBrO_3$ , который при стоянии может дать осадок с азотнокислым серебром (не следует допускать избытка больше 1 — 2 см<sup>3</sup>). В то же время при недостатке  $KBrO_3$  в растворе остается непрореагировавший  $Br'$ , который дает осадок с  $AgNO_3$ . Восстанавливать избыток  $KBrO_3$  сернокислой закисью железа в случае, если желают пользоваться весовым методом, нельзя, так как избыток сернокислой закиси железа восстанавливает при стоянии соли серебра до металла.

Как показали проведенные мною опыты, весовой метод дает вполне хорошие результаты, если окисление бром-иона раствором  $KBrO_3$  выполнено вполне точно.

Результат опытов следующий.

Навеска препарата бромистого калия во всех опытах 1,0 г.

№	Прибавлено NaCl в г	в %	Найдено NaCl		Отклонения в % от взят. колич. NaCl
			(испр. на Cl' в KBr) в г	в %	
1 . . .	0,0050	0,50	0,0051	0,51	+ 2,0
2 . . .	0,0102	1,02	0,0103	1,03	+ 1,0

№	Прибавлено NaCl в %	в %	Найдено NaCl (испр. на Cl' в KBr) в %	в %	Отклонения в % от взят. колич. NaCl
3 . . .	0,0204	2,04	0,0206	2,06	+ 1,0
4 . . .	0,0400	4,00	0,0396	3,96	- 1,0
5 . . .	0,0508	5,08	0,0509	5,09	+ 0,2

Как показала опытная проверка метода Берга, при дальнейшем определении хлор-иона титрованием, нефелометрическим и весовым путем всегда достигается требуемая при исследовании препаратов бромидов на хлор точность. Особенно удобно определять хлор титрованием. При этом вполне возможно определять хлор при содержании в препарате от 0,05% до 25% хлорида.

### Л и т е р а т у р а .

- 1) Merck. Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 3 Aufl., S. 158.
- 2) Treadwell. Аналитическая химия, т. II, 234 (1911).
- 3) Classen. Handbuch der analytischen Chemie, II, 82; (1925).
- 4) Berg. Zeitschr. f. anal. Chem., 69, 342 (1926).
- 5) Berg. Ibidem, 69, 373 (1926).
- 6) Longinescu Bodescu. C. Z. 1927, I, 2111.

Инст. Чист. Хим. Реактивов.

### Zur frage der Bestimmung des Chlor-Ion in der Bromiden.

A. Frost.

Die experimentale Kontrolle der Methode Berg's zeigt die Möglichkeit Chlor-ion in den Bromiden bestimmen, wenn die letzten 0,05 — 25,0% der Chloriden enthalten. Man kann diese Bestimmung nach nephelometrische, gewichtsanalytische und massanalytische Wege erzeugen. Kaliumbromat zur Abscheidung des Brom muss man nehmen in hinreichende Menge, aber nicht zu viel. Den Ueberschuss des Bromat muss man zerstören mit Ferrosulfat oder mit der Salz von Mohr nur bei der Bestimmung Chlor-ion's nach Volhard.

# СО Д Е Р Ж А Н И Е.

## *Государственный Институт Прикладной Химии.*

	Стр.
1. И. Е. Шихуцкий. Электро-термическое получение белого фосфора из апатитов и фосфоритов . . . . .	3
2. М. В. Бородулин. Термическая обработка касторового масла . . .	11
3. Г. Разуваев. Парафинизация спиртов . . . . .	25
4. В. С. Садиков и А. К. Михайлов. О побочных продуктах гидрирования хинолина под давлением в присутствии осмия и церия . . . . .	29
5. В. С. Садиков и А. К. Михайлов. Гидрирование флуорена под давлением посредством никкеля или осмия в присутствии церия или тория . . .	39
6. В. П. Ильинский и Г. С. Клебанов. Политермическая область кристаллизации глауберовой соли из растворов хлористого натрия и сернокислого <b>магния</b> . . . . .	45
7. В. П. Ильинский и Н. П. Лапин. Электролитическое покрытие алюминия и его сплавов стекловидной пленкой окиси алюминия . . . . .	65
8. В. П. Ильинский и Н. П. Лапин. Исследование сухого элемента Лекланше. Ст. 1. . . . .	71
9. В. П. Ильинский. Щелочность соляных рассолов Сакского озера .	81
10. М. В. Бородулин. О применении формолитовой реакции к анализу масел . . . . .	91
11. М. В. Бородулин. Об определении серы и золы в углях . . . . .	95
12. Н. Эльманович. О применении химического способа уничтожения растительности на ж.-д. путях . . . . .	99

## *Институт Чистых Химических Реактивов.*

1. И. В. Куликов и С. В. Панова. Исследования в области индикаторов. Ст. 1 . . . . .	107
2. И. В. Куликов и С. В. Панова. О нитровании нитросульфоновой кислотой . . . . .	115
3. Н. Путохин. К вопросу о синтезе этилендиамина . . . . .	119
4. М. С. Рождественский, А. Г. Пукирев и В. В. Лонгинов. Получение и очистка уксусноэтилового эфира. Ст. 2 . . . . .	123
5. В. В. Полянский. Получение химически чистого хромового ангидрида . . . . .	143
6. Е. С. Пржевальский и В. А. Аедоницкий. Стандарты и стандартные методы испытания водного аммиака, едкого натра, едкого кали и углекислого калия . . . . .	155
7. Ц. Райхинштейн. Определение малых количеств мышьяка в серной кислоте . . . . .	183
8. А. В. Фрост. К вопросу об определении хлора в бромистых солях .	187

# CONTENTS.

## State Institute of Applied Chemistry.

	Pag
1. I. Shichutsky. Electro-thermic preparation of white phosphorus from apatites and phosphorites . . . . .	3
2. M. Borodulin. Thermic treatment of castor oil . . . . .	11
3. G. Rasuwaew. Paraffinization of alcohols . . . . .	25
4. W. Ssadikow and A. Mihajloff. Byproducts of hydrogenisation of chinaline under pressure in presence of osmium and cerium . . . . .	29
5. W. Ssadikow and A. Mihajloff. Hydrogenisation of fluoren by means of nickel or osmium in presence of cerium or thorium . . . . .	39
6. W. Iljinsky and G. Klebanow. Polythermic region of cristallisation of the sodium sulphate and solutions of sodium chloride and magnesium sulphate . . . . .	45
7. W. Iljinsky and N. Lapin. Electrolytic covering of aluminium and its alloys by glaslike lager of aluminium oxide . . . . .	64
8. W. Iljinsky and N. Lapin. Influence of natural and synthetic manganese dioxide of different sources on the capacity of the Leclanché elements . . . . .	71
9. W. Iljinsky. Basicity of salts liquids of the Sax lake . . . . .	81
10. M. Borodulin. Application of formolite reaction to the analysis of oils . . . . .	91
11. M. Borodulin. Determination of sulphur and ash in coals . . . . .	95
12. N. Elmanowitch. Application of chemical methods for destroying plants on railways . . . . .	99

## Institute on Pure Chemical Reagents.

1. I. Kulikow and S. Panowa. Investigations in the field of indicators. Article I . . . . .	107
2. I. Kulikow and S. Panowa. On the nitration by nitrosulfonic acid . . . . .	115
3. N. Putochin. To the question about the synthesis of the ethylendiamine . . . . .	119
4. M. Roschdestvensky, A. Pukirew and W. Longinow. The preparation and the purification of the ethyl acetate . . . . .	123
5. W. Poliansky. The preparation of the chemical pure chromic acid anhydride . . . . .	143
6. E. Prgewalsky and W. Aedonizky. Standards and standard methods of the proof of the solutions of ammoniumhydrate, potassiumhydrate, sodiumhydrate and potassium carbonate . . . . .	155
7. C. Reichinstein. The estimation of the small quantities of arsen in sulphuric acid . . . . .	183
8. A. Frost. To the question about the estimation of chlorine in bromides . . . . .	187

---