

Рациональный анализ глинъ.

А. Э. Сабекъ.

Часть II.

Критическій этюдъ.

„Das Verfahren von Theorie und Praxis ist zunächst ganz dasselbe; es handelt sich darum einen Gegenstand oder Vorgang so genau kennen zu lernen, dass man ihn willkürlich hervorrufen oder leiten kann“.

Prof. W. Ostwald.

Theorie und Praxis, Vortrag.

Въ первыхъ числахъ мая 1900 года въ лабораторіи профессора Вигта при Берлинской Политехнической Школѣ мнѣ было предложено заняться технической оцѣнкой двухъ глинъ русскаго происхожденія. Будучи достаточно знакомъ со значеніемъ рациональнаго анализа при технической оцѣнкѣ глинъ, я началъ свои испытанія именно съ примѣненія этого метода и вскорѣ убѣдился, что, какъ одна изъ указанныхъ, такъ и другая глина представляютъ нѣкоторыя исключенія изъ общаго числа или же методъ описанъ недостаточно подробно, ибо примѣненіе общаго метода къ обоимъ сортамъ даетъ лишь отрицательные результаты.

I. Вотъ краткое описаніе указанныхъ выше глинъ: одна—представляетъ каолинъ бѣлаго цвѣта, съ замѣтнымъ количествомъ песчинокъ, на ощупь не жирна, при прокаливаніи теряетъ около 1% въ вѣсѣ, цвѣта отъ прокаливанія не мѣняется, ни запахомъ, ни вкусомъ особеннымъ не отличается.

II. Глина темносѣраго, приближающагося къ черному цвѣту, послѣ смачиванія водой темнѣетъ и имѣетъ черный цвѣтъ, на ощупь жирнѣе предыдущей, песчаныхъ частей содержитъ значительно менѣе предыдущей, запахъ имѣетъ напоминающій нѣсколько черноземъ, при прокаливаніи теряетъ до 15%, которые состояются отъ потери воды и отчасти отъ сгоранія углистыхъ частей.

Обѣ глины взяты близъ деревни Малѣвки Мураевны, Ранненбургскаго уѣзда, Рязанской губерніи, въ имѣніи Ильшевыхъ. Бѣлая глина

лежитъ близко отъ поверхности, черная же на большей глубинѣ, располагаясь между слоемъ угля и девонской формацией.

Дѣйствуя согласно указаній Зегера въ „Böckman's chemisch-technische Methoden“ обѣ глины истирались въ фарфоровой ступкѣ, но не настолько, чтобы совершенно измельчились песчаные примѣси. Сушка обѣихъ глинъ производилась при температурѣ 120° С въ воздушной банѣ, до постоянного вѣса, причемъ нѣкоторая убыль въ вѣсѣ замѣчалась еще послѣ 3-хъ—4-хъ часовъ сушки и прекращалась лишь послѣ пятичасовой сушки.

Бѣлый каолинъ.		Черная глина.	
Влаги:		Влаги:	
I.	II.	I.	II.
1.4990	1.6405	1.2625	10.7860
1.4660	1.6030	1.2263	10.4550
0.0330	0.0375	0.0362	0.3310
2,20 ⁰ / ₀	2,22 ⁰ / ₀	2,87 ⁰ / ₀	3,07 ⁰ / ₀
Нерастворимый въ сѣрной кислотѣ остатокъ.		Нерастворимый въ сѣрной кислотѣ остатокъ.	
Навѣска:		Навѣска:	
I.	II.	I.	II.
5.2770	5.9495	5.6450	4.7315
Остатокъ:		Остатокъ:	
1.1264	1.3361	0.3932	0.3508
или	или	или	или
21,34 ⁰ / ₀	22,46 ⁰ / ₀	6,96 ⁰ / ₀	7,41 ⁰ / ₀
Количество глинозема: слѣды Fe ₂ O ₃ послѣ обработки FIN		Количество глинозема: слѣды Fe ₂ O ₃ послѣ обработки FIN	
0,0059	0,0103	0,0975	0,0900
или	или	или	или
0,61 ⁰ / ₀	0,94 ⁰ / ₀	0,96 ⁰ / ₀	1,03 ⁰ / ₀

Повторный анализъ тѣхъ же глинъ съ увеличеннымъ содержаніемъ сѣрной кислоты по расчету 15 к. см. на каждый 1 граммъ глины. Послѣ нейтрализаціи обрабатывалъ 15 к. см. NaHO, а затѣмъ 10 к. см. HCl. Раствореніе шло быстро и легко.

Навѣска:		Навѣска:	
I.	II.	I.	II.
5.4911	6.1578	5.5360	5.3654
остатокъ 1.2678	1.5165	0.3664	0.3562
въ 0 ⁰ / ₀ 23,09 ⁰ / ₀	24,63 ⁰ / ₀	6,62 ⁰ / ₀	6,64 ⁰ / ₀

Сопоставленіе полученныхъ результатовъ.

Для одной и той же глины получено было неразложимаго сѣрной кислотой остатка:

Для бѣлой глины.		Для черной глины.	
21,34	22,46	6,96	7,41
23,09	24,63	6,62	6,64
среднее 22,88 ⁰ / ₀		среднее 6,91 ⁰ / ₀	

Остатокъ фельдшпатовъ изъ 2-хъ опытовъ для каждой глины:

0,61	0,95 ⁰ / ₀	1,11	0,89
среднее 0,78 ⁰ / ₀		1,0 ⁰ / ₀	

Изъ этихъ опредѣленій легко видѣть насколько неудовлетворительны результаты. Разница въ 2-хъ крайнихъ опредѣленіяхъ доходитъ до 3,3%, а крайніе предѣлы отходятъ до 1,5%. Такіе недостаточные результаты были получены, не взирая на самый тщательный ходъ всѣхъ операций. Полагая вначалѣ, что мною упускаются изъ виду какія либо указанія, я принужденъ былъ обратиться къ цѣлому ряду руководствъ, какъ напримѣръ: *Seger's Gesammelte Schriften. Kerl, Handbuch der Thonwaaren Industrie. Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden von Bökmann*, изданіе 1891 и 1896 года, а также *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden von G. Lunge. Далѣе Hermann Zwick, Die Natur der Ziegelthone. Post, Chemisch-technische Analyse; Hecht in Dammers Handbuch der chemischen Technologie.*

Въ результатѣ я нашелъ, что статьи заимствованы большею частью другъ у друга и методы описаны настолько кратко, что съ помощью лишь однихъ этихъ указаній нѣтъ возможности получить лучшіе результаты. Просмотрѣвъ къ тому же исторію возникновенія и разработки вопроса о рациональномъ анализѣ, убѣдившись въ важности самого анализа для техники, я поставилъ себѣ задачей сдѣлать основательную повѣрку метода, ибо, вслѣдствіе малаго количества критическихъ опытовъ, возникала мысль о томъ, не зависятъ ли указанная выше неточности отъ неточности самого метода.

Первымъ дѣломъ пришлось остановиться надъ выясненіемъ вопроса о происхожденіи глинъ съ тѣмъ, чтобы съ увѣренностью можно было указать, какіе именно элементы можно было ожидать въ остаткѣ отъ глинъ послѣ обработки ихъ сѣрной кислотой.

Въ этомъ отношеніи почти вся литература исчерпывается слѣдующими авторами: Форхгаммеръ, Зенфть, Неймайеръ, Зегеръ и изъ новѣйшихъ—Фибелькорнъ.

Форхгаммеръ указалъ на происхожденіе бѣлыхъ глинъ и каолиновъ изъ полевыхъ шпатовъ и полевошпатовыхъ породъ, какъ то: орто-

клазъ, альбитъ, олигоклазъ, гранитъ. Зенфть интересуется происхожденіемъ всѣхъ остальныхъ глинъ, какъ-то: кирпичныхъ, гончарныхъ и т. д. и утверждаетъ, что ихъ происхожденіе объясняется загрязненіемъ изъ всевозможныхъ источниковъ желѣзомъ, известью, магнезіей, щелочами, органическими веществами и перегноемъ и, въ зависимости отъ такихъ подмѣсей, классифицируетъ на бурья глины, мергели, магнезиты, щелочныя глины, черноземъ и т. п. На совершенно противоположное предположеніе о происхожденіи глинъ опирается Неймайеръ, который считаетъ первичными глинами тѣ, которыя загрязнены всевозможными примѣсями, откуда совершается съ помощью воды и CO_2 воздуха выщелачиваніе до тѣхъ поръ, пока въ результатѣ не останется чистая бѣлая, не выщелачиваемая болѣе глина, которая и есть каолинъ. Противъ этихъ двухъ предположеній возражаетъ Фибелькорнъ, находя, что при такомъ предположеніи, какъ у Зенфта или Неймаера, долженъ былъ бы наблюдаться постепенный переходъ отъ бѣлыхъ глинъ къ бурымъ въ залежахъ, или наоборотъ отъ кирпичныхъ къ бѣлымъ. Однако, въ извѣстныхъ мѣсторожденіяхъ нигдѣ не удавалось наблюдать такіе переходы. Границы переходовъ обыкновенно очерчены довольно рѣзко и удается замѣчать переходы пластическихъ глинъ въ охры желтыя и красныя, но не въ кирпичныя глины. Чтобы связать дѣйствительно наблюдаемыя отношенія глинъ къ первоначальнымъ породамъ остается сдѣлать послѣднее допущеніе о томъ, что большинство глинъ можетъ вести свое происхожденіе отъ различныхъ породъ: бѣлыхъ глины отъ полевошпатовыхъ породъ, гранитовъ и т. п., что подтверждается также проф. Земятченскимъ изъ изученія каолинитовыхъ образцовъ южной Россіи (диссертация). Остальныя же глины происходятъ изъ такихъ породъ, въ которыя уже раньше входили Fe, Ca, Mg, щелочи и изъ простыхъ породъ—слюда и другіе обломки первоначальныхъ породъ, изъ которыхъ эти глины произошли.

Нѣкотораго рода затрудненіе составляетъ весьма существенный вопросъ о томъ, можно ли встрѣтить въ бѣлыхъ глинахъ слюду. Въ этомъ отношеніи существуетъ цѣлый рядъ противорѣчивыхъ указаній, такъ напр., проф. Геймъ допускаетъ возможность нахожденія слюды въ каолинахъ и бѣлыхъ пластическихъ глинахъ. Чермакъ и Коссманъ указываютъ нѣсколько такихъ же случаевъ, тогда какъ Зегеръ, Бишофъ и другіе отрицаютъ это. Проф. Земятченскій указываетъ на стр. 11, что каолины с. Благодатскаго и Владимировки на берегу рѣки Кашлагача въ Екатеринославской губерніи не содержатъ слюды; слюда встрѣчается очень рѣдко (стр. 138); полевои шпатъ содержится въ бѣлыхъ глинахъ (стр. 17, 21, 22). Слюда встрѣчается около г. Александровска въ пестрыхъ глинахъ (стр. 24); около м. Камышеваха, Изюмскаго уѣзда (стр. 134).

Просмотрѣвъ имѣвшійся въ рукахъ главнѣйшій матеріалъ о происхожденіи преимущественно наиболѣе новыхъ чистыхъ глинъ, мы

склоняемся къ тому, что въ каолинахъ и бѣлыхъ пластическихъ глинахъ, кромѣ каолинита, кварца и полевошпатовыхъ остатковъ почти не встрѣчается слюды¹⁾, въ другихъ же глинахъ присутствіе слюды довольно часто, что слѣдуетъ принимать во вниманіе, примѣняя способъ раціональнаго анализа. Что касается кирпичныхъ глинъ, расположенныхъ зачастую въ третичныхъ мѣсторожденіяхъ, то послѣднія очень часто загрязняются присутствіемъ слюды (мусковита). Примѣненіе раціональнаго анализа къ такимъ глинамъ, какъ это дѣлаетъ Кауль въ своей диссертациі подѣ названіемъ „Beitrag zur Kenntniss der Elsässer Thone 1900“ вслѣдствіе отсутствія достаточныхъ наблюденій за дѣйствіемъ сѣрной кислоты на мусковитъ, кажется апріористичнымъ; какъ указываютъ уже предварительныя наблюденія Фохта,—этотъ примѣтъ кажется недостаточно обоснованнымъ въ примѣненіи къ кирпичнымъ глинамъ.

Особенно важно здѣсь указать еще и на то, что Зегеръ, при провѣркѣ точности самого метода допускаетъ примѣненіе кирпичной глины изъ Шварцегютте, обрабатывая ее сѣрной кислотой.

Сопоставленіе наблюденій Фохта, примѣненіе Зегеромъ раціональнаго анализа къ кирпичнымъ глинамъ и другія соображенія поставили меня въ необходимость снова пересмотрѣть основу раціональнаго анализа глинъ, и предѣлы дѣйствительности его. Это казалось мнѣ тѣмъ болѣе необходимымъ, что, благодаря постоянному примѣненію раціональнаго анализа въ теченіе около 20 лѣтъ школой Арона и Зегера, таковой получилъ право гражданства, какъ въ основной, такъ и въ періодической литературѣ и особенно получилъ значеніе въ контролѣ керамическихъ производствъ. На основаніи раціональнаго анализа, показывающаго, какое количество кварца и полевошпатовыхъ остатковъ содержится въ данной глинѣ, можно рѣшить вопросъ, какія количества кварца и полевого шпата должны быть добавлены, чтобы получить смѣсь опредѣленныхъ физическихъ качествъ, а также и пирометрическихъ, т. е., чтобы соблюсти слѣдующія условія:

1. Имѣть въ массѣ достаточное количество отошающихъ веществъ, что чрезвычайно важно для сохраненія извѣстной степени пластичности массы, а также важно для правильности усышки даннаго издѣлія.

2. Имѣть достаточное количество плавней, въ видѣ полевого шпата, чтобы при обжигѣ получить надлежащее отношеніе массы къ высокой температурѣ пламени.

Познакомившись съ теоретической стороною интересующаго насъ вопроса и съ практическимъ значеніемъ раціональнаго анализа, перейдемъ теперь къ краткому перечню способовъ послѣдняго, встрѣчающихся въ литературѣ (см. приложение № 1).

¹⁾ См. стр. 33 моей нѣмецкой брошюры.

Въ 1879 году имѣется краткое описаніе раціональнаго анализа у *Bruno Kerl* „Handbuch der Thonwaaren Industrie“. Описаніе однако сдѣлано настолько кратко, безъ указанія деталей, что, не имѣя личнаго опыта, едва ли представляется возможнымъ на основаніи описанія произвести самый анализъ.

Jul. Post въ 1891 приводитъ слѣдующее описаніе раціональнаго анализа: 1—2 гр. глины кипятятъ осторожно въ теченіе 10—12 часовъ съ крѣпкой сѣрной кислотой до ея испаренія. По охлажденіи остатокъ промываютъ, переносятъ въ чашку и обрабатываютъ кипящимъ растворомъ соды. Обработку сѣрной кислотой и щелочью повторяютъ до тѣхъ поръ, пока въ растворъ не перестанетъ переходить SiO_2 . Фильтруютъ съ помощью горячей фильтровальной воронки. Далѣе промываютъ остатокъ водой и соляной кислотой и взвѣшиваютъ на бумажномъ фильтрѣ. Въ фильтратѣ опредѣляется содержаніе кремнезема.

Zeigert въ 1893 году въ „*Böckmann's chemisch-technische Untersuchungsmethoden*“, описываетъ тотъ же методъ слѣдующимъ образомъ: 5 гр. глины смѣшиваютъ съ 100—150 сс. воды, прибавляя 2 куб. см. ѣдкаго натра, кипятятъ до равномернаго взмучиванія. Послѣ охлажденія прибавляютъ 25 куб. см. сѣрной кислоты и продолжаютъ кипятить до появленія паровъ сѣрной кислоты. Полученная кашцеобразная масса, послѣ разбавленія водой, отдѣляется отъ большей части сѣрной кислоты и растворимаго сѣрнокислаго глинозема декантацией и затѣмъ выщелачивается дважды, поочередно, варкой съ ѣдкимъ натромъ и соляной кислотой. Остатокъ собираютъ на фильтръ и промываютъ соляной кислотой, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Кварцъ и полевошпатовые остатки обрабатываютъ фтористоводородной и сѣрной кислотой, осаждаютъ глиноземъ и по нему вычисляютъ содержаніе полевыхъ шпатовъ.

Gehm предлагаетъ брать 5—6 гр. грубо истолченной, высушенной при 120°C глины, смочить водой въ объемистой фарфоровой чашкѣ, прибавить 300 куб. см. воды и, на каждый 1 гр. взятой глины—по 10 куб. см. сѣрной кислоты, кипятить до появленія паровъ сѣрной кислоты. По охлажденіи прибавить около 200 куб. см. горячей воды, около 5 куб. см. HCl и кипятить еще разъ около 10 минутъ. Послѣ отстаиванія свѣтлая жидкость сливается, прибавляютъ избытокъ ѣдкаго натра, разбавляютъ водой и кипятятъ. Послѣ отстаиванія сливаютъ прозрачную жидкость. Остатокъ обрабатываютъ избыткомъ соляной кислоты, разбавляютъ водой и кипятятъ снова. Послѣ отстаиванія декантируютъ. Обработка ѣдкимъ натромъ и HCl повторяется еще разъ. Остатокъ представляетъ кварцъ и полевошпатъ, который прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Дальнѣйшая обработка тождественна съ описанной выше.

Бишофъ предлагаетъ анализъ вести такъ: 5 гр. непрокаленной глины разводятъ въ чашкѣ съ 100—150 гр. воды и по прибавленіи къ во-

дѣ 2 гр. ѣдкаго натра, кипятятъ до равномернаго распредѣленія частицъ глины. Послѣ охлажденія прибавляютъ 25 куб. см. сѣрной кислоты, покрываютъ часовымъ стекломъ и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не появятся пары сѣрной кислоты. При обработкѣ ѣдкимъ натромъ кварцъ отчасти растворяется и потому опредѣляется не полностью. Полученная масса разбавляется водой и декантируется, чѣмъ отдѣляется большая часть сѣрной кислоты сѣрнокислаго глинозема; далѣе остатокъ подвергается, не лишенной ошибокъ, двойной обработкѣ по очередно ѣдкимъ натромъ и HCl. Осадокъ собираютъ на фильтръ, прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Дальнѣйшая обработка совершается такъ же, какъ предлагаетъ Зегеръ. Бишофъ указываетъ, однако, что, какъ обработка сѣрной кислотой ведетъ къ растворенію полевыхъ шпатовъ, такъ и ѣдкій натръ—къ растворенію кремнезема и въ общемъ получается не точная, а искусственная картина состава глины. Притомъ же недостатокъ контроля у этого метода, чтобы знать, закончилось ли разложеніе глины, дѣлаетъ его несовершеннымъ.

Примѣняя раціональный анализъ къ двумъ глинамъ русскаго происхожденія (Рязань, Раненбургскій уѣздъ, дер. Торки), согласно указанія Зегера, было установлено, что при обычной декантациі легко уносятся мелкія частицы неразрушенныхъ каменныхъ породъ или, въ случаѣ желанія уловить эти послѣднія фильтраціей, легко забивается фильтръ гидратами кремнезема и фильтрація чрезвычайно замедляется. Отмывка фильтра отъ гидратовъ кремнезема также очень утомительна.

Одновременно было обнаружено, что даже при энергичномъ кипяченіи съ сѣрной кислотой только въ нѣкоторыхъ исключительныхъ случаяхъ удается разварить все глинистое вещество полностью. Не взирая на трудности, сопровождающія фильтрацію, мною примѣнялся методъ фильтраціи (а не декантациі) для отдѣленія твердыхъ нерастворенныхъ частицъ породъ отъ промывныхъ щелоковъ. Результаты, полученные мною изъ 4-хъ параллельныхъ опредѣленій, были:

I. Бѣлая глина.		II. Черная глина.	
Твердый остатокъ:		Твердый остатокъ:	
21,34		6,96	
22,46	въ нихъ { 0,61	6,62	въ нихъ { 1,11
23,09	полевыхъ { 0,95	7,41	полевыхъ { 0,89
	шпатовъ {		шпатовъ {
24,63		6,64	
среднее 22,88	0,78%	среднее 6,91	1,0%

Изъ этихъ данныхъ легко видѣть, что опредѣленія даютъ далеко не совпадающія числа и не могутъ быть признаны за точныя. Въ самомъ дѣлѣ, разница въ двухъ опредѣленіяхъ, доходящая до 3,3%, уменьшающаяся при сравненіи съ среднимъ результатомъ до 1,5%, не можетъ быть признана удовлетворяющей даже запросы практики.

Просмотрѣвъ всѣ литературныя указанія, мнѣ не удалось найти указанія на то, отъ чего зависятъ неточности результатовъ и какимъ способомъ они могли бы быть устранены. Здѣсь уместно упомянуть, что во многихъ научныхъ трудахъ, каковыми, напримѣръ, являются диссертации Кауля, 1900 г. и А. Мюллера, 1892 г., трактующія о германскихъ глинахъ, нигдѣ не приведено двойныхъ опредѣленій раціональнаго анализа и не указано особенностей метода, которыми авторы пользовались, а потому о степени точности результатовъ нельзя составить представленія.

Освѣдомляясь въ специальныхъ лабораторіяхъ, часто примѣняющихъ раціональный анализъ, какова точность производимыхъ ими опредѣленій, мнѣ удалось установить, что требовательность ихъ въ этомъ отношеніи весьма не велика, что они довольствуются ошибками въ 1%—4%¹⁾.

Неудача первыхъ опытовъ, значительность ошибокъ, какія можно было ожидать въ зависимости отъ дѣйствія концентрированныхъ реактивовъ H_2SO_4 , $NaHO$ и т. д.; указаніе Бишофа въ одной изъ полемическихъ статей съ Зегеромъ, что раціональный анализъ есть по существу весьма грубый методъ, сопряженный съ цѣлымъ рядомъ большихъ ошибокъ; отсутствіе въ специальной литературѣ указаній того, на что должно быть обращено вниманіе, чтобы довести эти ошибки до возможнаго минимума и, наконецъ, какова величина ошибокъ, свойственная этому методу, все это занимало меня и на всѣ эти вопросы я не находилъ въ литературѣ надлежащихъ отвѣтовъ.

Предстояло рѣшить сложную задачу: сперва необходимо было сравнить между собою разныя предложенія, уже существовавшія, и остановиться на томъ изъ нихъ, который даетъ наиболѣе удовлетворительные результаты; затѣмъ сдѣлать поправки въ этомъ послѣднемъ для полученія наименьшей погрѣшности и, остановившись, наконецъ, на такомъ методѣ, примѣнить его къ отдѣльнымъ элементамъ, могущимъ входить въ общій составъ глины, для опредѣленія степени погрѣшности, каковая могла бы сопровождать полный процессъ обработки этихъ элементовъ кислотами и щелочами.

I. Измельченіе глины.

Опыты надъ бѣлой глиной, анализы которой приведены выше, содержавшей 21—24% крупнаго песка, уже при бѣгломъ взглядѣ заставляли относить большія погрѣшности къ тому, что при отборѣ навѣски попадетъ крупинка большей или меньшей величины въ одну изъ двухъ навѣсокъ и тѣмъ сразу создаются условія, которыя нарушаютъ возмож-

¹⁾ Словесное сообщеніе профессора Гехта.

ность полученія тождественныхъ результатовъ. Поэтому всѣ глины, подвергавшіяся испытанію, въ дальнѣйшемъ измельчались въ агатовой ступкѣ до такой степени, пока на ощупь и глазомъ уже не удавалось болѣе замѣтить зеренъ кварца или породъ, а съ помощью стеклянной палочки все же еще замѣчался скрипъ отъ кварца. Въ дальнѣйшемъ подтвердилось наше предположеніе, что это основное условіе соблюденія однородности всей массы растираніемъ, является безусловно необходимымъ и притомъ вовсе не ведетъ къ замѣтному усиленію размѣровъ ошибокъ, какъ это полагалъ Зегеръ въ описаніи, помѣщенномъ въ 1 изданіи Böckmann's chemisch-technische Methoden; другіе авторы объ этомъ умалчиваютъ вовсе. Вотъ примѣръ: 2 опредѣленія безъ измельченія зеренъ дали слѣдующіе результаты: нерастворимыхъ частицъ—24,08% и 19,21%—въ среднемъ—21,65%. Послѣ растиранія всей массы до полной однородности два опредѣленія дали: нерастворенныхъ частицъ 21,936 и 21,418—въ среднемъ—21,627%; какъ видно, результаты въ послѣднемъ случаѣ отличаются другъ отъ друга мало, а средніе результаты почти совпадаютъ въ обоихъ случаяхъ.

II. Выборъ концентраціи сѣрной кислоты и особенности кипяченія.

Далѣе необходимо было остановить надлежащее вниманіе какъ на выборѣ наиболѣе подходящей концентраціи сѣрной кислоты, такъ и на томъ, какъ вести самый процессъ варки съ кислотой. Уже послѣ первыхъ наблюденій выяснилось, что энергичная варка глины съ сѣрной кислотой не можетъ привести къ точнымъ результатамъ, ибо сѣрная кислота при кипяченіи даетъ столь значительные толчки, что нѣкоторая часть содержимаго чашки выбрасывается, какъ на стекло, покрывающее чашку, такъ и на стѣнки чашки. Дальнѣйшая обработка совершается при этомъ въ условіяхъ, исключаяющихъ равномерное воздѣйствіе кислоты на вещество глины. Если даже допустить, что нѣкоторая часть этой глины, осѣвшей на стѣнкахъ, попадетъ обратно въ чашку съ кислотой, все-таки эта часть, подвергаясь меньшее время воздѣйствію кислоты, не будетъ разложена въ той же степени, какъ часть, оставшаяся въ чашкѣ. Для полной равномерности разложенія при такихъ условіяхъ варка должна была бы продолжаться до нѣсколькихъ дней, а не часовъ, какъ это дѣлается. Доказательствомъ этого можетъ служить очень несогласное количество Al_2O_3 , найденное въ предыдущихъ 4-хъ опредѣленіяхъ.

Во избѣжаніе неточностей, происходящихъ отъ толчковъ при кипяченіи сѣрной кислоты, а также отъ пониженія уровня выкипающей массы, причемъ нѣкоторая часть глины остается на стѣнкахъ чашки, необходимо было произвести сравнительный опытъ надъ разными предложеніями, сдѣланными въ этомъ направленіи.

На каждые 5 гр. глины предлагались слѣдующія количества концентрированной сѣрной кислоты:

		воды.	кислоты.
К. Бишофъ	1884	150 к. см. на	25 к. см.
Г. Зегеръ	1885	100 " " "	50 " "
"	1893	150 " " "	25 " "
Г. Гехтъ	1895	300 " " "	50 " "
К. Бишофъ	1899	150 " " "	25 " "

Раньше всего было необходимо остановиться на опредѣленномъ количествѣ сѣрной кислоты. Принципіально слѣдуетъ предпочесть меньшее количество сѣрной кислоты, т. е. по возможности не 50 куб. см., а 25 к. см. Практически, однако, оказывается меньшее количество—25 куб. см.—неудобнымъ, ибо при этомъ количествѣ очень быстро испаряется вода и сѣрная кислота начинаетъ дымиться, между тѣмъ, промежутокъ времени настолько малъ, что глина не успѣваетъ еще разложиться полностью. Варка протекаетъ, однако, правильно лишь при условіи, что она совершается до начала испаренія сѣрной кислоты.

Далѣе будетъ показано, что, если допускать продолжительное дымленіе, то отъ этого страдаютъ полевые шпаты сильнѣе, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда кислота кипитъ безъ дымленія.

Кромѣ того, къ моменту дымленія сѣрной кислоты ея количество должно быть таково, чтобы запасъ жидкости покрывалъ уровень глины въ чашкѣ, что не соблюдается при меньшемъ количествѣ, т. е. 25 кубич. сантиметровъ.

Такимъ образомъ, приходимъ къ заключенію, что для 5 гр. глины наименьшее изъ предложенныхъ, количество должно быть не 25, а 50 куб. см. Далѣе, остается выбрать надлежащее количество воды изъ предлагаемыхъ 300, 150 и 100 куб. см. на 50 куб. см. сѣрной кислоты. При послѣднемъ выборѣ необходимо обращать вниманіе на слѣдующія два обстоятельства:

1. Разбавленіе сѣрной кислоты должно быть взято такъ, чтобы кипѣніе совершалось спокойно, безъ всякихъ толчковъ. Изъ сравнительныхъ опытовъ оказывается, что наилучшимъ отношеніемъ воды къ кислотѣ является 300 : 50.

2. Необходимо избѣжать слишкомъ большого пониженія уровня жидкости въ чашкѣ за время кипѣнія, такъ какъ частицы, отстающія отъ жидкости на стѣнкахъ чашки, подвергаются болѣе краткой обработкѣ кислотой, чѣмъ остальная глина и уже впередъ можно предвидѣть при такихъ обстоятельствахъ менѣе удачныя результаты. Съ этой точки зрѣнія самымъ неудачнымъ предложеніемъ является соотношеніе 300 : 50. Если же взять соотношеніе 150 : 50, то при этомъ разбавленіи кислоты кипѣніе сопровождается постоянными сильными толч-

ками. Съ точки зрѣнія вышеуказанныхъ двухъ обстоятельствъ, оказывается наиболѣе удачнымъ разбавленіе 100 : 50.

Необходимо обратить вниманіе при этой концентраціи на то, чтобы пламя подогревающей горѣлки не было очень велико и чтобы оно не касалось чашки; обогрѣваніе должно вестись такъ, чтобы продукты горѣнія—газы лишь омывали чашку, иначе при перегрѣвахъ не исключается возможность толчковъ при кипѣніи.

Параллельно были произведены опыты надъ тѣмъ, какая концентрація удобнѣе всего для разварки глины въ смыслѣ экономіи времени. Для этой цѣли въ 5-ти фарфоровыхъ чашкахъ помѣщали по 5 гр. глины и 50 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и разбавляли соответственно 0, 50, 100, 200, 300 к. см. воды. Послѣ 2-хъ часового нагрѣванія всѣ 5 чашекъ были сняты съ огня, остужены, разбавлены до одного литра, вымѣшаны въ однородную жидкость и взято по 40 к. см. жидкости для опредѣленія въ ней количества глинозема, послѣ отдѣленія SiO_2 . Изъ приводимой ниже таблицы видно, что болѣе концентрированные растворы разлагаютъ глину быстрѣе, чѣмъ разбавленные.

Разбавленіе водой	0 к. см.	50 к. см.	100 к. см.	200 к. см.	300 к. см.
Количество глинозема въ ‰ къ 5 гр. глины	36,85‰	34,54‰	36,60‰	24,6‰	15,85‰

Такъ какъ въ каолинахъ глиноземъ бываетъ рѣдко болѣе 37%, то ясно, что за 2 часа въ первыхъ 3-хъ случаяхъ растворился почти весь каолинъ, тогда какъ при разбавленіи 200 к. см. его растѣрилось всего до 60%, а при разбавленіи въ 300 к. см.—до 50% за то же время. Ясно, что для большей экономіи времени, слѣдуетъ предпочесть одно изъ первыхъ трехъ разбавленій и такъ какъ на основаніи предыдущихъ разсужденій мы остановились на разбавленіи 100 : 50, а такое разбавленіе не противорѣчитъ новому опыту, то во всѣхъ дальнѣйшихъ опытахъ предпочтительно взято для разбавленія кислоты 100 : 50.

При такомъ разбавленіи сѣрная кислота начинаетъ дымиться черезъ 4—4½ часа. Въ нѣкоторыхъ руководствахъ указывается, что полезно поддерживать дымленіе сѣрной кислоты и дальше, но опираясь на нижеприведенные опыты, необходимо признать дальнѣйшее дымленіе вреднымъ для полученія точныхъ результатовъ при опредѣленіи количества полевошпатовыхъ остатковъ. Полевые шпаты отъ дымящейся сѣрной кислоты сильно страдаютъ и такой способъ привелъ бы къ значительнымъ ошибкамъ. Зегеръ также обращаетъ вниманіе на то, чтобы не продолжать испареніе сѣрной кислоты продолжительное время, однако, дѣлаетъ это на томъ основаніи, что сѣрнокислый глиноземъ не растворимъ въ дымящейся сѣрной кислотѣ, т. е. другими словами раствореніе глинистаго вещества останавливается вовсе. Для провѣрки

этого указанія мною былъ предпринятъ слѣдующій опытъ. Необходимо было опредѣлить дѣйствительную растворимость $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ въ дымящейся сѣрной кислотѣ. Съ этой цѣлью въ двѣ порціи по 100 к. см. дымящейся сѣрной кислоты былъ внесенъ избытокъ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ въ видѣ химически чистаго порошка. По прошествіи часа чашки сняты и охлаждены. Два параллельныхъ опыта дали содержаніе въ каждахъ 5 к. см. сѣрной кислоты.

I

II

0,0051 гр.

0,0051 гр. Al_2O_3

что соотвѣтствуетъ растворимости сѣрнокислаго глинозема въ 0,19%, т. е. растворимость $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ въ дымящейся сѣрной кислотѣ дѣйствительно весьма незначительна. Однако же заключеніе его о томъ, что при этомъ глина мало разлагается, опровергается опытомъ, приведеннымъ на предыдущей страницѣ.

III. Двойная декантациа.

При отдѣльныхъ описаніяхъ метода раціональнаго анализа не упоминается, какъ дѣлается отдѣленіе растворенной части глины отъ нерастворенной. Мною было уже указано, что фильтрованіе въ этомъ случаѣ почти что непримѣнимо, ибо протекаетъ слишкомъ медленно и не даетъ точныхъ результатовъ изъ-за растворенныхъ солей SiO_2 . Оставалось примѣнить декантациу, приспособивъ ее однако такъ, чтобы ошибки были наименьшими; простая же декантациа тоже мало примѣнима, ибо при сливаніи отстоявшейся части всегда уходитъ часть мути, а вмѣстѣ съ тѣмъ увеличиваются и потери. Двойная декантациа даетъ значительно лучшіе результаты.

Въ стеклянный толстостѣнный съ носикомъ стаканъ, емкостью около 2-хъ литровъ, сливаютъ первую часть жидкости, разбавленной водой, не соблюдая какихъ-либо особыхъ предосторожностей, не взирая на то, что въ ней плаваютъ хлопья нерастворенныхъ гидросиликатовъ. Часть твердаго остатка можетъ увлечься съ прозрачной жидкостью, но это не представляетъ никакой опасности въ дальнѣйшемъ, а между тѣмъ значительно ускоряетъ работу сливанія жидкости. Всѣ прочія жидкости отъ повторной обработки твердаго остатка, именно щелочами: 10 к. см. (33%) NaHO и затѣмъ 5 к. см. концентрированной соляной кислоты сливаются въ горячемъ еще состояніи въ одинъ и тотъ же стаканъ, не обращая особаго вниманія на то, что нѣкоторая часть твердаго остатка одновременно переходитъ въ стаканъ. Если вливаніе горячей щелочной жидкости совершается осторожно, то въ верхнихъ слояхъ жидкости образуется осадокъ гидрата глинозема, который въ разбавленномъ растворѣ въ дальнѣйшемъ растворяется только отчасти, а при стояніи въ тепломъ (около 60°C) мѣстѣ этотъ осадокъ, опускаясь

ко дну, увлекаетъ съ собою всѣ мельчайшія частицы, взмученныя въ жидкости. По прошествіи 1—3 часовъ жидкость становится совершенно прозрачною, а на днѣ осѣдаетъ тонкій слой осадка, образованнаго гидратомъ глинозема, съ увлеченными частицами твердаго остатка. Жидкость, подготовленная этимъ способомъ, очень легко подвергается декантациі. Въ чашкѣ же остается большая часть обработаннаго щелочами и кислотами твердаго остатка, который промывается еще соляной кислотой на фильтрѣ въ предупрежденіе потери мельчайшихъ частицъ осадка.

Жидкость, отстоявшаяся надъ осѣвшимъ слоемъ въ стаканѣ, удастся легко слить безъ малѣйшихъ потерь какой-либо мути. Обычно остается 50—100 к. см. мутной жидкости, которую переливаютъ въ фарфоровую чашку и подвергаютъ такой же обработкѣ щелочью и соляной кислотой, какъ и первую часть осадка. Теперь кислые и щелочные промывные отстои собираются отдѣльно, чтобы можно было провѣрить себя, не унесены ли отстоями твердыя частицы. Щелочные горячіе растворы легко осаждаютъ взмученныя въ нихъ твердыя частицы, отчасти также гидратъ глинозема, а послѣдующая обработка соляной кислотой освобождаетъ осадокъ отъ хлопьевъ гидрата глинозема. Повтореніе этой операціи съ NaHO и съ HCl дѣлается лишь для гарантіи безусловной правильности обработки. Для обычныхъ техническихъ цѣлей повторная обработка рѣдкимъ натромъ и соляной кислотой можетъ быть опущена. Промытый соляной кислотой остатокъ воспринимается на тотъ фильтръ, который содержитъ уже первую—главнѣйшую часть осадка твердыхъ нерастворимыхъ въ сѣрной кислотѣ частицъ. Далѣе остатокъ прокаливается въ платиновомъ тиглѣ и взвѣшивается. Испытаніе твердаго остатка на содержаніе въ немъ кварца и полевого шпата, согласно указаній Зегера, ведется съ фтористоводородной кислотой.

Чтобы вычислить по найденному содержанію глинозема количество полевого шпата, Зегеръ предлагаетъ коэффициентъ 5,41, что соответствуетъ теоретической формулѣ полевого шпата $\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Фактически же полевые шпаты такого состава очень рѣдки.

Ниже привожу сравнительную таблицу анализовъ полевыхъ шпатовъ, произведенныхъ разными авторами, заимствованную изъ *Traité des industries céramiques* par E. Bourry, 1897, p.80—81.

Полевые шпаты—каліевые на 100 частей содержатъ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$:

Chanteloube (Haute Vienne).	20,56	Malaguti
Bonnefond près Bourganeuf (Vienne).	18,81	Malaguti
Cambo (Pyrénées)	21,02	Salvetat
Orjiervi (Finlande)	20,10	Laurent
Serdobole (Finlande)	18,47	Malaguti
Halle (Saxe)	19,20	Malaguti

Quabensteine (Bavière)	20,23	Malaguti
Aue près Schneeberg (Allemagne)	17,59	Malaguti
Sargadelos (Galice)	19,48	Malaguti
Carlsbad (Bohême)	19,75	Klapproth
Oporto (Portugal)	19,61	Malaguti
Newcastle Delaware (Etats-Unis)	19,78	Malaguti
Dixonplace Wilmington (Etats-Unis)	23,95	Malaguti

Полевые шпаты калиево-натровые:

L'Arnage (Drôme)	22,10	Salvetat
Norwège	18,75	Bischof
"	19,18	Seeger
"	18,64	Bourrg
Bischoffteinitz (Allemagne)	19,38	Seeger
Arzberg (Fichtelgebirge, Allemagne)	17,16	Seeger
Hagendorf près Weiden (Bavière)	19,83	Bichoff
Odenwald (Allemagne)	18,90	"
" "	18,91	"
Tirschenreuth (Palatinat)	21,73	
Chotoun près Prague (Bohême)	20,51	
" " "	22,93	

Полевые шпаты натровые:

Chanteloube (Haute Vienne)	20,48
Calabre (Italie)	20,60

Если взять среднее изъ цѣлаго ряда приведенныхъ данныхъ, то окажется, что правильнѣе будетъ считать множителемъ не 5,41, а отъ 4,75 до 5,10, т. е. ближе всего 5,00.

IV. Окисленіе включенныхъ въ глины органическихъ веществъ азотной кислотой.

Глина содержитъ зачастую въ большемъ или меньшемъ количествѣ органическія примѣси, а именно: частицы каменнаго угля, корней растений, и т. п., которыя, достигая иногда по содержанію нѣсколькихъ процентовъ, въ значительной мѣрѣ затрудняютъ всѣ операціи, выработанныя методомъ рациональнаго анализа, такъ напр., не разлагаются полностью кипящей сѣрной кислотой, всплываютъ на поверхность и затрудняютъ какъ обработку щелочами такъ и соляной кислотой, а особливо становятся помѣхой при декантаци.

1. Окисленіе хлорноватокислотной солью.

Первыя попытки окисленія органическихъ веществъ были произведены съ помощью KClO_3 . Бертолетову соль мелко измельчали и прибавляли малыми порціями въ кипящую сѣрную кислоту. Можно было ожидать взрывовъ отъ быстрого разложенія KClO_3 съ моментальнымъ выдѣленіемъ кислорода, однако никакихъ явленій, подобныхъ взрыву, не наблюдалось,—кислородъ выдѣлялся быстро въ видѣ пузырьковъ безъ малѣйшаго взрыва.

Окисленіе органическихъ веществъ глины, содержащей до 15% углерода въ видѣ каменноугольной пыли, заканчивалось въ теченіе часа. Недостаткомъ этого окисленія можно считать нейтрализацію сѣрной кислоты калиемъ, въ результатѣ чего получается масса кристаллическаго осадка сѣрноокислаго калия, затрудняющаго дальнѣйшую работу.

2. Окисленіе азотной кислотой.

Окисленіе органическихъ веществъ съ помощью азотной кислоты совершается весьма легко, такъ напр., при содержаніи углерода до 15% достаточно 15 к. см. крѣпкой азотной кислоты. Окисленіе производится въ чашкѣ, закрытой часовымъ стекломъ.

Недостатки окисленія бертолетовой солью здѣсь отсутствуютъ. Азотная кислота легко возгоняется изъ кипящей сѣрной кислоты, но поглощается сейчасъ же каплями отогнанной воды, собирающимися на часовомъ стеклѣ. Когда капля достигаетъ извѣстныхъ размѣровъ, она падаетъ обратно въ сѣрную кислоту, увлекая съ собой и азотную кислоту. Окисленіе, несмотря на избытокъ углерода, доходящій до 15%, заканчивается въ 1—1½ часа. Жидкость, содержащая растворенныя органическія части, получаетъ буроватый оттѣнокъ, но остается совершенно прозрачной; частицъ плавающихъ на поверхности болѣе не замѣтно. Ниже будетъ показано, что обработка азотной кислотой вноситъ едва замѣтныя измѣненія въ количество опредѣляемыхъ минеральныхъ составныхъ частей глины, т. е. примѣненіе HNO_3 не оказываетъ замѣтнаго вреднаго вліянія на ходъ и степень точности опредѣленій въ методѣ рациональнаго анализа.

Сводя все сказанное выше, можно изложить процессъ рациональнаго анализа слѣдующимъ образомъ: Навѣску въ 5 гр. данной глины помещаютъ въ фарфоровую чашку, прибавляютъ въ нее 100 гр. дистиллированной воды и 5 гр. ѣдка натра, кипятятъ жидкость до приведенія смѣси въ полную однородность: по остываніи прибавляютъ осторожно 50 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и подогреваютъ осторожно смѣсь на газовой пламени черезъ металлическую сѣтку въ теченіе 2-хъ—3-хъ часовъ, до появленія паровъ сѣрной кислоты; даютъ жидкости остыть,

прибавляютъ снова изъ промывалки около 100 к. см. воды, смывая этою водой всѣ приставшія къ стѣнкамъ чашки частицы глины и снова ставятъ чашку для подогреванія на газовомъ пламени на время отъ 2-хъ до 3-хъ часовъ.

Далѣе послѣ остыванія жидкости, разбавляютъ ее 200—300 к. см. воды и сливаютъ растворъ изъ чашки въ двухлитровый стаканъ, не обращая особаго вниманія на то, что часть мути увлекается гидросиликатами; въ чашкѣ остаются только болѣе крупныя частицы осадка. Далѣе прибавляютъ въ чашку 10 к. см. ѣдкаго натра и 150 к. см. воды, кипятятъ не болѣе 10—15 минутъ, даютъ отстояться, а горячій щелокъ сливаютъ въ стаканъ, гдѣ помѣщается первый кислый декантатъ; далѣе въ чашку прибавляютъ 5 к. см. крѣпкой соляной кислоты, разбавляютъ водой до 150 к. см., кипятятъ 10 минутъ и снова сливаютъ въ стеклянный стаканъ. Остатокъ принимается на фильтръ, промывается соляной кислотой, прокаливается въ фарфоровомъ тиглѣ и взвѣшивается.

Всѣ смѣшанные, слитые въ стеклянный двухлитровый стаканъ декантаты ставятся на 1—2 часа на теплую плиту (сушильный шкафъ) съ температурой 60—70° С. Тогда осѣвшіе гидраты глинозема и гидросиликаты осѣдаютъ на дно въ видѣ плотной корки, увлекая изъ жидкости всѣ твердыя частицы. Отстой въ стаканѣ совершенно прозраченъ и можетъ быть слитъ безъ малѣйшихъ потерь.

Дальнѣйшая обработка щелочами и кислотами подобна предыдущей, съ той разницей, что декантація производится осторожно, а кислые и щелочные декантаты собираются отдѣльно и по нимъ легко судить насколько точно проведена операція декантаціи. Въ случаѣ проскальзыванія мути представляется возможность повторительной декантаціей произвести поправку, но обычно это совершенно излишне.

Дальнѣйшая обработка твердаго остатка производится фтористоводородной кислотой, съ осажденіемъ глинозема и слѣдовъ желѣза амміакомъ, какъ это предложено Зегеромъ и Линдгорстомъ.

При расчетѣ количества полевыхъ шпатовъ по глинозему должно брать множителемъ 5,00, а не 5,41, какъ это предлагается Зегеромъ. Если изъ глины удастся извлечь зерна полевого шпата, то правильнѣе установить предварительно это отношеніе для даннаго полевого шпата анализомъ.

Предѣлы ошибокъ при методѣ рациональнаго анализа.

Теперь, когда первыя затрудненія и неточности, зависѣвшія отъ самаго метода, были обследованы и преодолены, представилось возможнымъ установить предѣлы ошибокъ, въ зависимости отъ величины отдѣльныхъ зеренъ составныхъ частей. Для этой цѣли вначалѣ была взята искусственная смѣсь изъ составныхъ частей глины, въ которой предполагалось вновь опредѣлить составныя части анализомъ. Смѣсь состоя-

ла изъ 3 гр. Цеттлицкаго каолина, 1 гр. мелко истертаго, просѣяннаго черезъ мельчайшее сито песка, изъ „Гогенбокка“, который предвари- тельно обрабатывался повторно въ соляной кислотѣ и натровомъ щело- кѣ, промывался и высушивался при 120° С; въ смѣсь прибавляли 1 гр. подобнымъ же образомъ измелченнаго и обработаннаго полевого шпата.

Предварительное опредѣленіе твердаго нерастворимаго въ сѣрной кислотѣ остатка въ отмученномъ Цеттлицкомъ каолинѣ даю

I.	II.
0,47% (0,0140 гр.)	0,49% (0,0149 гр.)
въ среднемъ 0,48%.	

Нерастворимый остатокъ въ синтетической смѣси содержалъ поле- вого шпата + кварца:

I.	II.
2,0014	2,0033
въ среднемъ 2,00235	

Отнимая ту часть твердаго остатка, которая принадлежитъ Цеттлиц- кому каолину, найдемъ

$$\begin{array}{r} 2,00235 \\ - 0,01445 \\ \hline 1,98790 \end{array}$$

Для опредѣленія величины погрѣшности необходимо вспомнить, что полевой шпатъ при прокаливаніи даетъ ошибку въ 0,48% и, слѣдова- тельно, можно ожидать въ остаткѣ отъ 2 гр., послѣ прокаливанія не 2 гр., а $2,000 - 0,0048 = 1,9952$ гр. Средняя изъ двухъ опредѣленій ошибка будетъ на этомъ основаніи

$$1,9952 - 1,9879 = 0,0073,$$

что составить по отношенію къ взятому количеству глины 5 гр. все- го 0,15%.

Хотя изъ вышеприведеннаго и видно, что такимъ методомъ могли бы быть опредѣлены границы ошибокъ метода раціональнаго анализа, од- нако же этотъ методъ оказался очень хлопотливымъ, поглощающимъ слишкомъ много времени, а самое главное это то, что источники оши- бокъ не раздѣлялись и ихъ можно было относить къ разнымъ причи- намъ. Поэтому казалось болѣе цѣлесообразнымъ опредѣлить предѣлы погрѣшностей для отдѣльныхъ составныхъ частей и поэтому постав- ленная выше задача распадается на двѣ нижеслѣдующія, которыя необ- ходимо изучить:

I. Вліяніе совокупности операций, примѣняемыхъ въ раціональ- номъ анализѣ, на кремнекислоту, въ зависимости отъ величины входя- щихъ частицъ.

II. Вліяніе совокупности операцій, примѣняемыхъ въ раціональномъ анализѣ, на остатки породъ, какъ-то: на калиевый и натровый полеовой шпатъ, а также на слюду, въ зависимости отъ величины входящихъ частицъ.

Какъ извѣстно, кислоты, за исключеніемъ плавиковой, не дѣйствуютъ на кристаллическій кремнеземъ. Что же касается дѣйствія щелочей на кристаллическій кремнеземъ, то въ подробной статьѣ Лунге и Мильберга подъ названіемъ: „Объ отношеніи разнаго вида кремневыхъ кислотъ къ ѣдкимъ и углекислымъ щелочамъ“ приводится достаточно примѣровъ, изъ которыхъ остается извлечь лишь наиболѣе подходящіе для насъ.

Лунге называетъ *грубымъ зерномъ* такія частицы, которыя прошли черезъ сито съ 2000 отверстій на кв. см., *пылеобразнымъ зерномъ* частицы, осѣдающія изъ воды лишь черезъ два дня стоянія и *мельчайшимъ* порошокъ тѣ частицы, которыя изъ взмученнаго состоянія въ водѣ осѣдаютъ лишь черезъ 14 дней.

Двухчасовымъ кипяченіемъ съ ѣдкими щелочами получаютъ нижеслѣдующія потери:

Величина зеренъ.	5% NaOH	5% Na ₂ CO ₃	1% Na ₂ CO ₃
Грубое зерно	1,96 ⁰ / ₀	слѣды	слѣды
Пылеобразныя зерна	16,20 ⁰ / ₀	5,90 ⁰ / ₀	2,10 ⁰ / ₀
Мельчайшій порошокъ	100,0 ⁰ / ₀	—	—

Принявъ во вниманіе, что въ предлагаемомъ анализѣ обработка щелочью длится не 2 часа, а всего повторяется 2 раза по 5 минутъ, и полагая, что раствореніе идетъ пропорціонально времени, мы придемъ къ выводу, что потери должны уменьшиться въ 12 разъ, а потому для 5% NaOH таблица приметъ видъ:

Грубое зерно	0,16 ⁰ / ₀
Пылеобразное зерно	1,32 ⁰ / ₀
Мельчайшій порошокъ	8,33 ⁰ / ₀

Принимая далѣе во вниманіе то обстоятельство, что количество кремнезема только въ рѣдкихъ случаяхъ достигаетъ 20%, поэтому размеры ошибокъ по отношенію ко всей массѣ должны быть еще уменьшены въ 5 разъ и составятъ въ процентахъ для:

Грубаго зерна	0,032 ⁰ / ₀
Пылеобразнаго зерна	0,246 ⁰ / ₀
Мельчайшаго порошка	1,66 ⁰ / ₀

Послѣднее число относится къ мельчайшему порошку въ столь мелкомъ состояніи, въ каковомъ его можно ожидать въ глинѣ лишь въ самыхъ незначительныхъ доляхъ процента. Въ самомъ дѣлѣ глины осѣдаютъ послѣ взмучиванія сравнительно легко, а по прошествіи 14 дней рѣдкія глины даютъ въ водѣ едва замѣтную муть. Изъ этого легко заключить, что ошибка, проистекающая отъ растворенія кварца въ щелочи, достигаетъ вообще едва замѣтныхъ размѣровъ. Къ тому же необходимо обратить вниманіе на то, что 5—10 к. см. NaHO разбавляется водой до 150—200 к. см., т. е. фактически мы имѣемъ дѣло не съ 5% щелочью, а съ 2%—2,5% NaHO .

На самомъ дѣлѣ цѣлый рядъ опытовъ подтверждаетъ предыдущія соображенія, состояція въ томъ, что воздѣйствіе щелочи на тончайшія частицы играетъ во всемъ процессѣ лишь весьма ограниченную роль, ибо несмотря на измельченіе кварца до тончайшаго состоянія, во всѣхъ параллельныхъ испытаніяхъ получались результаты почти совпадающіе другъ съ другомъ.

Имѣя въ виду полную невозможность практически провести параллельные опыты при тождественныхъ условіяхъ, невозможно было бы получить совпадающіе результаты, если бы растворимость кремнезема въ щелочахъ играла замѣтную роль.

Изъ работы Лунге и Милльберга вытекаетъ, однако, что при желаніи получить еще болѣе точные результаты анализа слѣдуетъ предпочесть углекислый натръ ѣдкому.

Переходя ко второй части поставленной выше задачи относительно потерь отъ воздѣйствія совокупности всѣхъ операцій анализа на минеральныя составныя части, слѣдуетъ упомянуть, что въ этомъ направленіи не было опубликовано никакихъ наблюденій, за исключеніемъ единичныхъ указаній Зегера и Фохта, которые однако не отличаются ни достаточной обстоятельностью, ни точностью. Представлялась по этому полная необходимость предпринять рядъ опытовъ для установленія возможныхъ потерь отъ совокупности операцій на измельченныя породы ортоклаза, альбита и слюды. Породы измельчались въ стальной ступкѣ, просѣивались черезъ сито, обрабатывались слабыми растворами ѣдкаго натра и HCl и, послѣ промывки, высушивались до постояннаго вѣса. Измельченіе полевыхъ шпатовъ было нижеслѣдующее. Различали очень грубыя зерна, грубыя зерна и мелкія зерна. Подъ *очень грубыми зернами* разумѣлись всѣ зерна, не прошедшія черезъ сито съ 4000 отверстій на 1 кв. см.; *грубыми зернами* называли тѣ, которые прошли черезъ сито съ 4000 отверстій на 1 кв. см. и не проходившія черезъ сито съ 5000 отверстій на 1 кв. см. *Тончайшими зернами* называли все, что проходило черезъ сито съ 5000 отверстій на 1 кв. см.

Всѣ операціи надъ каждымъ родомъ зеренъ производились въ строгой послѣдовательности, какъ было описано выше, и такимъ образомъ были обнаружены слѣдующія цифры:

I. Потери для ортоклаза:

	При 25 к. см. H_2SO_4 . На 1 гр. ортоклаза:	При 50 к. см. H_2SO_4 . На 1 гр. ортоклаза:
Очень грубое зерно	$0,70 - 0,48 = 0,22\%$	$0,48 - 0,48 = 0,00\%$
Грубое зерно	$1,50 - 0,28 = 1,22\%$	$1,21 - 0,28 = 0,93\%$
Тончайшее зерно	$2,52 - 0,14 = 2,38\%$	$2,09 - 0,17 = 1,92\%$

Составъ ортоклаза изъ Швеции:

Составъ альбита:

Si O ₂	0,12	} = 100,35	— —	} = 100,12
Si O ₂	64,85		64,23	
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	18,53		22,53	
Ca O	0,00		2,90	
Mg O	0,25		0,32	
K ₂ O	16,12		2,06	
Na ₂ O	—		8,08	
потеря ортоклаза	0,48			

II. Потери при альбитѣ:

	Съ 25 к. см. H_2SO_4 . На 1 гр. альбита:	Съ 50 к. см. H_2SO_4 + 5 к. см. HCl. На 1 гр. альбита:	Съ 50 к. см. H_2SO_4 + 5 к. с. HNO_3 . На 1 гр. альбита:
Очень грубое зерно	$1,97 - 0,38 = 1,49\%$	$1,59 - 0,38 = 1,21\%$	$1,61 - 0,38 = 1,23\%$
Грубое зерно	$2,50 - 0,28 = 2,22\%$	$1,78 - 0,28 = 1,50\%$	$2,08 - 0,28 = 1,80\%$
Тончайшее зерно	$1,91 - 0,35 = 2,59\%$	$2,37 - 0,25 = 2,12\%$	$2,45 - 0,25 = 2,20\%$

III. Потери при слюдѣ (мусковитѣ).

	Съ 25 к. см. H_2SO_4 + 5 кв. см. HCl. на 1 гр. слюды:	Съ 50 к. см. H_2SO_4 + 5 к. см. HCl. на 1 гр. слюды:	Съ 50 к. см. H_2SO_4 + 5 к. см. HNO_3 . на 1 гр. слюды:
Очень грубое зерно	$75,15 - 4,15 = 71,00\%$	$20,74 - 4,15 = 16,59\%$	$56,36 - 4,15 = 52,21\%$
Грубое зерно		$45,70 - 3,71 = 41,99\%$	$61,67 - 3,71 = 57,96\%$
Тончайшее зерно		$81,22 - 3,63 = 77,59\%$	$85,35 - 3,63 = 81,72\%$

Разсматривая три приведенныя таблицы, раньше всего наталкиваемся на то обстоятельство, что потери при 25 к. см. сѣрной кислоты больше, нежели въ томъ случаѣ, когда берется 50 к. см. ея, а дѣйствіе въ обоихъ случаяхъ длится одно и то же время. Это объясняется единственно тѣмъ, что при 25 к. см. сѣрной кислоты испареніе сѣрной кислоты продолжалось около 4-хъ часовъ, тогда какъ при 50 к. см. сѣрной кислоты испареніе продолжалось всего около 2-хъ часовъ, общая же продолжительность варки равнялась 5-ти часамъ. Такъ какъ температура испаренія сѣрной кислоты выше, чѣмъ за время ея кипѣнія, то тѣмъ и обусловливается повышенное дѣйствіе ея на минеральныя составныя части за время испаренія сѣрной кислоты. Ясно, что во избѣжаніе боль-

шихъ потерь слѣдуетъ избѣгать испаренія сѣрной кислоты, т. е. слѣдуетъ доводить кипѣніе до момента начала выдѣленія паровъ сѣрной кислоты. Зегеръ объясняетъ, почему слѣдуетъ доводить кипѣніе лишь до испаренія сѣрной кислоты, тѣмъ обстоятельствомъ, что дымящаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ весьма слабо на глину; въ неправильности этого утвержденія мы уже убѣдились ранѣе.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Заключеніе, которое изъ вышеприведенныхъ опытовъ можетъ быть сдѣлано, сводится къ слѣдующему: полевые шпаты при обработкѣ сѣрной кислотой, соляной кислотой и ѣдкимъ натромъ задѣваются и потери колеблются около 2% даже при мельчайшемъ измельченіи. Если же принять во вниманіе, что полевыхъ шпатовъ рѣдко имѣется въ составѣ глины до 10%, то ошибка по отношенію ко всей массѣ глины уменьшается въ 10 разъ и не превосходитъ величины 0,2% въ самомъ неблагопріятномъ случаѣ. Такимъ образомъ, не взирая на утвержденіе Бишофа, рациональный анализъ нисколько не уступаетъ по точности многимъ методамъ техническаго анализа. Изъ тѣхъ же наблюденій *вытекаетъ* также, что примѣняя 50 к. см. сѣрной кислоты на 100 к. см. воды, при 5 гр. глины за одно и то же время варки съ кислотой возможная ошибка становится меньшей, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда берутъ 25 к. см. сѣрной кислоты на 100 к. см. воды при 5 гр. глины.

Что касается стойкости слюды, то изъ приведенныхъ анализовъ слѣдуетъ, что она противостоитъ дѣйствию указанныхъ реактивовъ весьма слабо. Ранѣе было указано, что слюда встрѣчается въ каолинахъ и бѣлыхъ пластическихъ глинахъ весьма рѣдко; въ глинахъ же, обжигающихся въ красные цвѣта, включенія слюды болѣе обычны. Поэтому методъ рациональнаго анализа въ приводимомъ здѣсь видѣ, можетъ быть примѣняемъ безъ оговорокъ лишь для бѣлыхъ глинъ, служащихъ матеріаломъ для явышихъ сортовъ керамическихъ издѣлій. При анализѣ же кирпичныхъ глинъ, методъ рациональнаго анализа мало или вовсе не примѣнимъ.

Этотъ выводъ тождественъ съ таковымъ же Фогта и заслуживаетъ вниманія, потому что до сихъ поръ методъ примѣнялся къ изслѣдованію кирпичныхъ глинъ не только Зегеромъ и многими другими, но и появился рядъ техническихъ изслѣдованій, какъ, напримѣръ, диссертация Г. Кауля, 1899 г., въ которой авторъ дѣлаетъ сравнительную оцѣнку достоинства цѣлаго ряда кирпичныхъ глинъ, завѣдомо сопровождающихся частицами слюды. Авторъ не только не упоминаетъ о непригодности метода, но всѣ расчеты сводитъ на опредѣленіе количества слюды (мусковита), а не полевыхъ шпатовъ. Очевидно, то обстоятельство, что слюда сильно страдаетъ отъ дѣйствія сѣрной кислоты, упущено совершенно. Также заслуживаетъ удивленія и то обстоятельство, что всѣ

опредѣленія Кауля не сопровождаются контрольными анализами, которые несомнѣнно, остановили бы его вниманіе на невозможности получить тождественные результаты.

Для бѣлыхъ пластическихъ глинъ или для каолиновъ раціональный анализъ приводитъ къ очень удовлетворительнымъ результатамъ, если только соблюдать указанные выше мѣры предосторожности. Вотъ примѣры:

1. Русская бѣлая глина изъ деревни Топки, Ранненбургскаго уѣзда, Рязанской губерніи, содержащая значительное количество грубыхъ кварцевыхъ зеренъ:

Вода	2,67 ⁰ / ₀	2,67 ⁰ / ₀
Кварцъ	21,12 „	21,06 „
Полевой шпатъ	0,82 „	0,86 „
Глинистое вещество	75,39 „	75,41 „
	100,00	100,00

II. Русская черная глина, взятая на границѣ съ каменноугольными пластами изъ деревни Топки, Ранненбургскаго уѣзда, Рязанской губерніи съ включеніемъ очень мелкаго песка:

	I.	II.
Вода	3,57 ⁰ / ₀	3,57 ⁰ / ₀
Кварцъ	5,59 „	5,51 „
Полевой шпатъ	0,43 „	0,38 „
Глины и уголь	90,41 „	90,54 „
Потеря отъ прокаливанія	28,47 ⁰ / ₀	

III. Галльская глина (Halle'sche Erde) со включеніемъ мелкаго песка:

Вода	11,55 ⁰ / ₀	11,65 ⁰ / ₀
Кварцъ	6,28 „	6,24 „
Полевой шпатъ	0,34 „	0,36 „
Глинистое вещество	81,73 „	81,75 „

IV. Отмученная глина (China Clay):

Вода	0,75 ⁰ / ₀	0,75 ⁰ / ₀
Кварцъ	6,84 „	6,83 „
Полевой шпатъ	1,12 „	1,29 „
Глинистое вещество	91,29 „	91,13 „

V. Цетлицкій каолинъ отъ братьевъ Гейбахъ изъ Lichte y Wallendorf:

Вода	1,86 ⁰ / ₀	1,86 ⁰ / ₀
Кварцъ	2,31 „	2,21 „
Полевой шпатъ	1,72 „	1,89 „
Глинистое вещество	94,11 „	94,04 „

Этихъ анализѣвъ достаточно, чтобы убѣдиться, что съ помощью раціональнаго анализа можно получить столь же точные результаты, какъ и при количественномъ анализѣ. Поэтому все нареканіе Бишофа на грубость, неточность метода должны быть отклонены, ибо, если бы въ дѣйствительности кварцъ былъ такъ сильно растворимъ въ щелочахъ, а полевые шпаты были сильно растворимы въ сѣрной кислотѣ, то при невозможности совершить цѣлый рядъ операцій въ двухъ параллельныхъ случаяхъ при совершенно тождественныхъ условіяхъ, немыслимо было бы получить совпадающіе результаты. Если же совпадающіе результаты получаются, то это лишній разъ указываетъ на отсутствіе источниковъ большихъ ошибокъ или же на малую растворимость какъ SiO_2 , такъ и полевыхъ шпатовъ.

При анализѣ кирпичныхъ, слюду содержащихъ глинъ, раціональный анализъ не можетъ считаться точнымъ методомъ; для каолиновъ и бѣлыхъ пластическихъ глинъ этотъ методъ даетъ достаточно точные результаты.

Для контроля работы нужно указать, что при правильной достаточной варкѣ глины съ сѣрной кислотой, получается прозрачная жидкость, въ которой плаваютъ хлопья гидросиликатовъ, но отсутствуютъ частицы глинъ въ видѣ мути. Операція удается только при соблюденіи всѣхъ указанныхъ выше предосторожностей.

Цѣлымъ рядомъ теоретическихъ соображеній, подтвержденныхъ затѣмъ практическими данными, можно считать доказаннымъ:

1. Что совокупность дѣйствій, принятыхъ въ методѣ раціональнаго анализа, не оказываетъ замѣтнаго вліянія на кварцъ, входящій въ составъ глины.

2. Что полевошпатовые остатки совокупностью тѣхъ же дѣйствій, хотя задѣваются въ болѣе замѣтной степени, но предѣлъ ошибокъ зѣ самомъ неблагопріятномъ случаѣ не превосходитъ 0,2%.

3. Въ глинахъ, содержащихъ слюду, послѣдняя подъ вліяніемъ совокупности дѣйствій раціональнаго анализа страдаетъ сильно и можетъ быть даже разложена вполне.

4. Окисленіе органическихъ веществъ въ глинахъ совершается наилучшимъ образомъ съ помощью азотной кислоты; кварцъ и полевые шпаты почти не страдаютъ отъ этой дополнительной обработки.

5. Операція раціональнаго анализа для правильнаго протеканія требуетъ соблюденія нижеслѣдующихъ условій:

1. Приведеніе къ однородности средней пробы растираніемъ въ агатовой ступкѣ.

2. Соблюденія надлежащей концентраціи сѣрной кислоты (100 : 50) и соотвѣтственной варки.

3. Окисленіе органическихъ веществъ азотной кислотой.

4. Примѣненіе двойной декантаци.

Въ такомъ видѣ въ главныхъ чертахъ появилась въ печати эта статья въ „Zeitschrift der chemischen Industrie“, издаваемой Otto Witt. По-

появленіи ея профессора Политехнической Берлинской Школы—Карль Шохъ, читавшій технологию строительныхъ матеріаловъ, и Германъ Гехтъ, читавшій керамику, стеклянное производство и пр. выразили большой интересъ къ моему труду и просили передать имъ отдѣльные оттиски статьи; въ Томскѣ я получилъ письменную просьбу отъ профессора Мюнхенскаго Политехникума, Густава Шульца, прислать ему отдѣльный оттискъ статьи. Кромѣ того, отъ завѣдующаго Воронежской частной керамической лабораторіей К. Горнъ я получилъ подобную же просьбу. Последняя лабораторія, какъ оказалось впоследствии, находилась подъ наблюдениемъ профессора Горнаго Института Лисенко. Совершенно случайно попавшій оттискъ моей статьи вызвалъ въ русской литературѣ критическій отзывъ со стороны проф. К. Лисенко (Горный Журналъ, 1903 г., кн. 1, стр. 387—406), въ которомъ онъ, не возражая по существу статьи и приводя ее почти въ переводѣ, ограничивается тѣмъ, что въ концѣ статьи сопоставляетъ нѣкоторыя данныя изъ работы проф. Земятченскаго съ моими выводами. Въ общемъ онъ считаетъ вопросъ далеко еще не законченнымъ. Намѣченныхъ вопросовъ открывается цѣлый рядъ, разрѣшеніе которыхъ я и поставилъ задачей будущихъ какъ моихъ работъ, такъ и моихъ учениковъ по лабораторіи. Задача, поставленная мной, оказалась съ одной стороны очень интересной, но съ другой стороны и столь обширной, что исчерпать ее въ настоящемъ трудѣ не представляется возможнымъ, ибо она можетъ занять еще цѣлый рядъ лѣтъ. Тѣмъ не менѣе, желая слышать компетентные отзывы о сдѣланномъ, я имѣю въ виду изъ критическихъ замѣчаній извлечь многое, что могло бы случайно ускользнуть отъ моего вниманія. Уже самое появленіе 2-ой части труда обязано сдѣланнымъ своевременно проф. Лисенко нѣсколькимъ замѣчаніямъ по поводу 1-ой части этого труда. Легко возможно, что нѣсколько компетентныхъ замѣчаній по отношенію ко 2-й части труда, придадутъ мнѣ больше увѣренности въ правильности начатаго и въ дальнѣйшемъ могутъ предостеречь отъ одностороннихъ увлеченій.

Въ иностранной печати упоминается о моей статьѣ „Beiträge zur Kenntniss der rationellen Analyse der Thone“ у В. Zschokke въ статьѣ „Ueber technische Analyse der Thone“ Baumaterialienkunde, № 10, 11, 1902 г.; въ Handbuch der gesammten Thonwaarenindustrie von Bruno Kerl III Auflage 1907, стр. 1368; Jahres Berichte der chemischen Technologie 1902—1903 и въ новомъ (третьемъ) изданіи Treadwell (количественный анализъ).

Такъ какъ поводомъ для дальнѣйшей разработки начатаго мною вопроса о рациональномъ анализѣ глины послужила статья заслуженнаго профессора Горнаго Института К. Ив. Лисенко, то, въ видѣ предисловія къ 3-й части моего труда, я помѣщаю безъ всякихъ измѣненій заключительныя слова критической замѣтки проф. Лисенко, помѣщенной въ Горномъ Журналѣ за 1903 годъ, т. I, стр. 387—406.