

Ф. ПРЭГЛЬ

10223

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ОНТИ 1934

Цель, которую преследует
работанными автором и его учени-
Ф. Прагль в этой книге, это — по-
знакомить химика-органика с раз-
ными методами количественного
органического микроанализа, полу-
чившими ныне в среде химиков
всеобщее признание. В указанной
области для читателя, обладаю-
щего соответствующей подготов-
кой по общей, аналитической и
органической химии, книга может
служить незаменимым практиче-
ским руководством.

НХТИ



СССР

FRITZ PREGL

**DR. MED. UND DR. PHIL. H. C., O. Ö. PROFESSOR DER MEDIZINISCHEN CHEMIE UND VORSTAND
DES MEDIZINISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS AN DER UNIVERSITÄT GRAZ, KORRESPONDIERENDES
MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN**

DIE QUANTITATIVE ORGANISCHE MIKROANALYSE

**DRITTE, DURCHGESEHENE, WESENTLICH VERMEHRTE UND ZUM
TEIL UMGEGARBEITETE AUFLAGE**

MIT 51 TEXTABBILDUNGEN

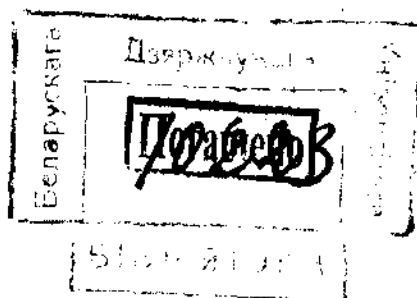
**VERLAG VON JULIUS SPRINGER
BERLIN * 1930**

54
К 60
Ф. ПРЕГЛЬ

Депозитарий

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

71409346
ПЕРЕВОД С 3-го НЕМЕЦКОГО ИЗДАНИЯ
Ф. Н. СТЕПАНОВА и В. К. МАТВЕЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ОНТИ ★ МОСКВА — ЛЕНИНГРАД ★ 1934

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Предисловие к русскому изданию

Методы количественного органического микроанализа, прочно вошедшие на Западе в практику научно-исследовательских и даже фабрично-заводских лабораторий, к сожалению не получили еще по ряду причин должного распространения в работе наших лабораторий и институтов. Выпуск русского перевода классического труда Ф. Прэгля наряду с книгой М. Boetius «Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmungen des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl», издание которой также подготавливается Госхимтехиздатом, нужно думать, будет тем стимулом, который поможет ликвидировать это отставание.

Перевод глав I—VI осуществлен Ф. Н. Степановым, глав VII—XIX — В. К. Матвеевым.

Переводчики

Предисловие автора к первому изданию

Уже в течение нескольких лет я очень охотно практикую в лаборатории метод персональных наставлений жаждущим обучения. Настоящий момент является по моему мнению подходящим для опубликования достигнутых мною результатов в форме отдельной книги. Я долгое время не хотел уступать требованиям различных коллег и друзей об опубликовании накопленного опыта как в форме устных докладов, так и в печати; ибо из двух возможных путей один казался мне менее полезным для дела и для меня лично — еще менее удовлетворительным. Я имею в виду путь ряда отдельных опубликований, соответствующих состоянию достигнутых к каждому данному моменту взглядов. И так как «лучшее» всегда есть и будет врагом «хорошего», то мне казалось столь же выгодным с деловой точки зрения, сколь и удобным с точки зрения личных интересов, опубликовать мои сообщения в форме монографии только тогда, когда выработанные методы не только будут всесторонне испытаны в отношении всех их элементарных условий, но когда они будут также подтверждены уже многолетней практикой.

При изложении я не мог обойтись без больших подробностей. По моему мнению, кроме изложения фактической стороны дела, должны быть также сообщены различные соображения, дававшие то или иное направление работе. Эти подробности может быть испугают некоторых читателей. Для их успокоения я должен сказать, что кажущиеся трудности настолько малы, что овладение методикой органического микроанализа является вполне доступным для каждого желающего.

Издание этой книги мне значительно облегчили следующие лица: д-р Либ (Lieb), особенно помогавший мне при чтении корректур, Г. Зейдль (H. Seidl), изготовивший большую часть рисунков, и издатель, шедший навстречу всем моим пожеланиям. Всем этим лицам я приношу мою глубокую благодарность.

Ф. Прэгл

Грац, ноябрь 1916 г.

Предисловие автора ко второму изданию

Несмотря на мировую войну и ее последствия первое издание этой книги было распродано в течение пяти лет. Давно уже было обращено внимание на большую экономичность микроаналитических методов в отношении количества анализируемого вещества и вспомогательных материалов. Также были достойно оценены и экономия во времени, в рабочем месте и легкость повторения анализа. Благодаря изменившимся условиям в послевоенное время эта экономичность получила еще большее значение и способствовала распространению микроаналитической методики. Поэтому я очень охотно принял предложение издателя подготовить 2-е издание, тем более что в него могли быть включены многие нововведения. Здесь я должен опять отметить необычайную предупредительность моего издателя и выразить ему большую благодарность.

При чтении корректур мне оказал большую помощь мой друг, проф. Г. Краусс (H. Krauss), которому я приношу свою глубокую благодарность.

Ф. Прэгл

Грац, сентябрь 1922 г.

Предисловие автора к третьему изданию

Со времени выхода второго издания «Количественный органический микроанализ» получил большое распространение. Второе издание, полностью распроданное год назад, было тотчас же после появления в свет переведено на французский и английский языки, причем английское издание, как я слышал, в настоящее время также распродано. Это является, пожалуй, лучшим доказательством большой потребности научного мира в «Количественном органическом микроанализе». То же самое видно из того факта, что в последние годы почти каждая тетрадь наших главных химических и физико-химических журналов, таких как «Berichte», «Annalen», «Zeitschrift für physiologische Chemie» и «Biochemische Zeitschrift», содержит большое количество работ с микроаналитическими определениями.

Вследствие этого издателем уже давно было высказано пожелание подготовить к печати третье издание. Результатом этой работы является предлагаемая книга, вполне отвечающая требованиям времени. В настоящем издании также сохранено историческое введение к некоторым главам. Некоторые главы почти заново переделаны или значительно дополнены. В отличие от первого издания приведены многочисленные ссылки на богатую в настоящее время микрохимическую литературу, имеющую вследствие большого интереса, вызываемого микрометодикой в научных кругах, даже свой журнал «Mikrochemie». Особенное внимание при переработке было направлено на ошибки, часто делаемые начинающими. В общем я ограничился только методами, разработанными мною и моими сотрудниками; из методов других авторов мною приведены только проверенные нами. Кроме этого введены новые методы анализа, являющиеся необходимыми для разъяснения структуры органического соединения и практикуемые уже в течение долгого времени на наших практических курсах.

В заключение считаю своим прямым долгом поблагодарить от всего сердца моих сотрудников: проф. Г. Либ, д-ра А. Золтис (A. Soltys) и д-ра А. Вердино (A. Verdino) за их поощрение и помощь в моей работе, а также моего издателя, сделавшего все для возможно более быстрого напечатания книги и придания ей прекрасной внешности.

Грац, июль 1929 г.

Ф. Прагль

Содержание

	Стр.
Предисловие к русскому изданию	4
Предисловие автора к первому изданию	5
Предисловие автора ко второму изданию	6
Предисловие автора к третьему изданию	7
Содержание	9
I. Введение	11
II. Микрохимические весы Кульмана и взвешивание на них	15
История, конструкция весов, область применения, основные правила взвешивания, установка весов и зависимость от окружающих условий, правила для установки нуля, о равновесах и предметах, находящихся постоянно внутри весов, и о предметах, которые не должны оставаться в весах («Выравнивание климата»). Чистка и проверка весов. Взвешивание при помощи тары. Улучшенные аperiodические микровесы Кульмана с микроскопом для отсчета и другие весы.	
III. Определение углерода и водорода в малых количествах органических веществ	25
Историческое введение	—
Кислород, воздух и резиновые трубки для их подводки	26
Регулятор давления	27
Его устройство, цель и употребление; U-образная трубка со счетчиком пузырьков, ее назначение, наполнение и калибровка.	
Требования, предъявляемые к материалам, служащим для набивки сожигательной трубки при определении углерода и водорода	31
Трубка, серебряная вата, асбест, перекись свинца, зерновая и оазидная на асбесте, окисл меди и хромовокислый свинец.	
Наполнение сожигательной трубки для определения углерода и водорода	33
Подробное обоснование выбора вещества для наполнения. Трихлордinitробензол как наиболее подходящее вещество для определения количества различного наполнения трубки.	
Граната и штатив для сожжения	37
Устройство, назначение и употребление гранаты. Установка всей аппаратуры для определения углерода и водорода. Электрическое обоснование.	
Абсорбционные аппараты	41
История их конструкции от первоначальной до теперешней (со шпигелем), их наполнение и свойства в отношении постоянства веса. Абсорбционные аппараты Флашентрегера.	
Склянка Мариотта	48
Ее устройство и назначение.	
Соединительные резиновые трубки	49
Недостатки и способ частичного уничтожения их посредством пропитывания трубок вазелином.	
О необходимых соотношениях давления и скорости газов	51
Диаграмма давления газов во всей системе и правила применения склянки Мариотта. Обзор наиболее существенных моментов в установке аппаратуры.	
Постановка Глухих опытов	55
Способ их производства и их значение. Важность применения одинакового хлористого кальция во всех приборах.	
Различные соображения	56
О действиях плохих резиновых соединений на результаты анализа при различных условиях. О соотношениях между давлением и скоростью газов и конструкцией абсорбционных аппаратов. Три основных условия удачной микроопределения углерода и водорода.	
Подготовка вещества для анализа	60
Твердые вещества	—
Отвешивание в лодочке, высушивание на сушильном блоке при атмосферном давлении и в микрокислаторе при уменьшенном давлении.	

	Стр.
Жидкости	64
Отвешивание в соответствующих капиллярах.	
Производство анализа	66
Производство анализа в простых веществах и в веществах, содержащих щелочные, щелочноземельные, тяжелые и благородные металлы. О сжигании взрывчатых и особенно трудно сжигаемых веществ. Вычисление результатов анализа.	
Определение углерода и водорода с ртутным газометром	71
IV. Газометрическое определение азота в малых количествах органических веществ (Микро-Дюма)	72
Историческое и теоретическое введение.	
Аппарат Киппа для получения углекислоты	73
Аппарат Киппа по Хейну.	
Оксид меди и металлическая медь	81
Наполнение и установка сжигательной трубки для газометрического определения азота	—
Прецизионный микроазотометр	83
50%-ный раствор едкого кали	85
Приготовление вещества для определения азота	86
Производство сжигания	88
Вычисление результатов анализа	91
Краткий обзор хода работы при газометрическом определении азота.	
V. Определение азота по Кьельдалю (Микро-Кьельдаль)	94
Историко-теоретическое введение. Улучшенный аппарат Парнаса и Вагнера	
Бюретки	98
Сантинормальные растворы	99
Индикатор метилрот.	
Вычисление результатов анализа	101
VI. Микроаналитическое определение галоидов и серы	—
Историческое введение.	
Трубка с бусами	104
Платиновые контактные звезды	108
Трубки для фильтрования	105
Трубочки для фильтрования с пористым стеклянным фильтром.	
Реактивы	108
Дистиллированная вода; концентрированная азотная кислота; растворы соды и бисульфита, не содержащие галоидов; раствор азотнокислого серебра; две промытые оклянки.	
Производство определения галоидов	110
Объемное определение галоидов по Лейперту. Вычисление результатов анализа. Определение галоидов при одновременном присутствии неокисляющих из них.	
Производство определения серы	117
Приспособление для отсасывания сернокислого бария по Винтерштейнеру.	
Объемное определение серы	125
Объемное определение серы в присутствии азота и галоидов по Фридриху.	
Некоторые примеры анализов	126
Микроопределение серы и галоидов по способу Карнуса (Микро-Карнус)	—
VII. Микроаналитическое определение фосфора и мышьяка в органических веществах	128
Определение фосфора	—
Отношение веса осадка фосфоромолибденовой кислоты к весу содержащегося в нем фосфора. О реактивах, необходимых для определения фосфора. Разрушение органического вещества с водой и окислителем. Получение, отделение и взвешивание осадка фосфоромолибденовой	

кислоты. Мокрое сжигание органического вещества по Диббу и Винтерштейнеру	135
Микроаналитическое определение мышьяка	137
Разложение в запаянной трубе	138
Объемноаналитическое определение по Винтерштейнеру	137
Подготовка и установка титра 0,01N раствора тиосульфата	138
Подготовка слепого опыта	—
VIII. Определение металлов в солях	139
IX. Количественный микроэлектролиз	143
Определение меди	—
Описание и употребление аппаратуры	—
Определение ртути	148
Обработка овощных консервов	150
X. Микроаналитическое определение карбоксильных групп	152
XI. Микроаналитическое определение метоксильных и этоксильных групп	154
Описание и употребление аппарата	—
Подготовка вещества к определению метоксильных групп	158
Красный фосфор; 5%-ный раствор тиосульфата; 5%-ный раствор сернистой кислоты; водородородная кислота; алкогольный раствор азотнокислого серебра	158
Объемное микроаналитическое определение метоксильных групп	161
Примеры определения метоксильных групп	162
XII. Микроаналитическое определение метилимидных групп	163
Описание и употребление аппарата старой конструкции	—
Некоторые примеры микроаналитического определения метилимидных групп	—
Нововведения по данным Эдльбаха. Аппарат для определения метилимидных групп по Фридриху	—
XIII. Микроаналитическое определение ацетильных групп	169
Описание отдельных частей прибора	172
Перегонная колбочка и принадлежность к ней. U-образная трубка. Серебряный холодильник. Квадратная колбочка	172
Производство определения ацетильных групп	174
XIV. Определение молекулярного веса с малыми количествами органических веществ	177
Определение по принципу повышения температуры кипения	—
Маленький безмановский термометр фирмы Эмберт и Кюа; способ подогревания струей подогретого воздуха. Аппарат, его употребление, пресс для пробирок и их приготовление, производство определения	—
Определение молекулярного веса по А. Рихе	185
Определение молекулярного веса в приборе для определения температуры плавления по К. Расту	186
Необходимые условия	187
Выполнение определения	—
Определение молекулярного веса жидких соединений по А. Золтысу	183
XV. Микрополяризация по Э. Фишеру	190
XVI. Замечания относительно очистки малых количеств органических веществ	191
Перекристаллизация, отсылавание на плите Швангера или на центробежном вращении. Очистка малых количеств веществ путем сублимации при обыкновенном давлении и в вакууме	191
XVII. Вычисление выполненных микроанализов	195
XVIII. Заключительные замечания	197
Организация учебных курсов в Медико-химическом институте университета в Граце	197
XIX. Источники получения приборов для микроанализа	199
Авторский указатель	200
Предметный указатель	202

I. Введение

Летом 1910 г. в процессе одного затянувшегося исследования мною были получены некоторые продукты разложения в чрезвычайно малых количествах. Этим я был поставлен перед необходимостью или снова переработать очень большие количества исходного материала, или настолько уточнить методы количественного анализа органических веществ, чтобы, анализируя весьма малые количества их, получить результаты анализа с точностью, достаточной для вывода эмпирической формулы. В первую очередь мне предстояло разработать микроаналитическую методику определения углерода и водорода, а также газометрического определения азота.

Эта задача была тем более привлекательна, что до того времени еще никто не пытался ее разрешить. К этому следует добавить, что Эмихом (Emich) уже тогда была доказана принципиальная возможность работы с малыми количествами веществ и ее преимущества для целого ряда методов определения неорганических веществ. Работы Эмиха давали повод попытаться ввести микрометодику также и в практику органического количественного анализа.

К концу 1911 г. поставленная задача в основном была разрешена; к этому времени были разработаны и подробно описаны: определение углерода и водорода в 7—13 мг органического вещества, которое могло одновременно содержать азот и небольшие количества галогенов и серы, определение азота в 4—8 мг вещества как газометрическое, так и путем титрования, и наконец определение серы и галогенов в 4—8 мг по способу Кариуса. Таким образом была доказана возможность микроаналитического определения ряда элементов в органических веществах, несмотря на то, что некоторые из наблюдений нуждались в дальнейших разъяснениях и что ощущалась потребность в дальнейших улучшениях методики.

В этом направлении большие результаты были достигнуты в течение 1912—1913 гг. При определении водорода и углерода отпала необходимость двукратного пропускания газов через трубку для сжигания благодаря удлинению слоя набивки и замене ртутного газометра склянкой Мариотта. Был выявлен ряд таких обстоятельств, которые раньше оставались незамеченными; например выяснилось, что применение новых резиновых трубок ведет к сильному загрязнению проходящих через них газов; были определены необходимые условия для полного разложения анализируемого вещества, из которых самым главным является количественное определение максимальной скорости газов и оптимального времени соприкосновения их с раскаленным содержанием трубки, определявшихся раньше весьма относительными выражениями «быстро» и «медленно». Было изучено влияние разного рода набивок

«трубки для сожжения» на результаты анализа в особенности для веществ, богатых галоидами и серой. Все это в конце концов позволило довести минимальное количество анализируемого вещества до 2 мг.

При газометрическом определении азота были найдены причины загрязнений азота посторонними газами; благодаря устранению этих причин удалось избежать необходимого ранее уменьшения отсчитываемого объема азота на 10%. Тогда же был найден принципиально новый метод определения галоидов и серы, в основе которого лежит разрушение органического вещества путем сожжения в струе кислорода. Для практических потребностей были разработаны: микроэлектролитический способ определения меди, микроопределение молекулярного веса по повышению точки кипения и микроопределение метоксильных групп; наконец были сделаны первые попытки определения метилимидных групп.

В этой работе мне оказали большую помощь мои бывшие ассистенты: М. де-Кринис (M. de Crinis) и д-р З. Эдльбахер (S. Edlbacher), далее — д-р Г. Пода (H. Poda), д-р Э. Швингер (E. Schwingler, Грац), д-р И. Дубский (I. Dubsky, Цюрих) и позже — мой теперешний ассистент проф. Г. Либ.

По скромному поверхностному подсчету при первоначальной разработке методики органического микроанализа потребовалось произвести круглым счетом 10 тыс. точных взвешиваний.

Уже во время моей деятельности в Инсбруке (1910—1913 гг.) органический микроанализ вызвал большой интерес среди многих крупных специалистов; среди них особенно следует отметить проф. Г. Гольдшмидта (G. Goldschmidt), который до самой своей смерти оказывал мне большую поддержку в моей работе, за что я ему постоянно выражал сердечную благодарность. В его институте в Вене моя методика была введена уже в 1912 г. и с тех пор применялась его ассистентами: д-ром Е. Филиппи (E. Philippi) и д-ром Брегантом (Bregant) и им самим, а позже и его учениками. С большим удовольствием я вспоминаю часы, проведенные в совместной работе с моим коллегой по Инсбруку К. Бруннером (C. Brunner). Считаю своим долгом выразить здесь благодарность А. Косселю (A. Kossel, Гейдельберг) и Ф. Штраусу (F. Strauss, Страсбург), которых я имел удовольствие видеть в качестве моих гостей в нашем институте в Инсбруке.

На съезде естествоиспытателей в Вене (сентябрь 1913 г.) мною был сделан доклад, посвященный количественному органическому микроанализу. Следствием этого было то, что еще до начала мировой войны целый ряд специалистов изучал новую методику в нашем институте в Инсбруке.

Я перечислю в хронологическом порядке следующих лиц: д-р Эккерт (Eckert, Прага), д-р Ф. Гансгирт (F. Hansgirt, Грац), д-р Биркенбах (Birkenbach, Людвигсгафен), канд. мед. Колиско (Kolisko, Вена), д-р Шранц (Schranz, Леверкузен), д-р Бригль (Brigl) и д-р Небер (Neber, Тюбин-

ген), д-р Виргин (Virgin, Упсала), проф. Францен (Franzen, Карлсруэ), прив.-доц. д-р Шрадер (Schraeder, Гейдельберг), д-р Ильнер (Illner, Стокгольм), д-р Сернаджиотто (Sernagiotto, Болонья), д-р Корнубер (Cornubert, Сорбонна в Париже). При этом я часто имел возможность обсуждать с проф. Либом вопросы о приемлемости тех или иных приемов органического микроанализа.

Уже тогда количественный органический микроанализ получил широкое распространение, несмотря на то, что результаты моей работы еще не были опубликованы в печати; ибо я всегда избегал опубликования, пока тот или иной из рекомендуемых мною методов заключал в себе еще неопределенные источники ошибок и пока все явления, казавшиеся непонятными, еще не были объяснены. Большое количество аналитических определений, дающих числа, хорошо сходящиеся с теоретическими, не является доказательством надежности предлагаемого метода, пока он не будет проверен во всех своих деталях. Немалое значение для нашей работы имело то обстоятельство, что д-р Г. Либ охотно выполнял микроаналитические определения по просьбе различных специалистов, благодаря чему мы имели возможность не только испытывать нашу методику для веществ различного строения и состава, но и вследствие частого повторения однородных определений могли выработать наилучшие условия правильного проведения анализа.

Описываемые далее методы органического микроанализа являются результатом не только теоретических изысканий и случайных опытов; нет, скорее они являются плодами практического опыта и имеют все основания для внедрения в широкую лабораторную практику.

В послевоенное время значительно возросло число лиц, применяющих органический микроанализ в своих работах. Область применения его значительно расширилась, выйдя за пределы нужд чисто научных лабораторий. Это произошло вследствие того, что введение микрометодики при многих техноаналитических работах представляет большие преимущества благодаря экономии времени и материалов. В этом направлении уже сделаны первые шаги: вполне разработано электролитическое определение меди в овощных консервах; д-р Риппер (Ripper), директор Сельскохозяйственной опытной станции в Герце, ввел с большим успехом применение микрометодики при исследовании вина, и наконец между другими приложениями микроанализа следует отметить определение глицерина, отличающееся большей простотой и точностью от прежнего официального способа.

Несмотря на то, что во время войны и в послевоенные годы методика органического микроанализа не получила дальнейшего развития, интерес к нему у нас и у многих специалистов не уменьшился, доказательством чего служит быстрая распродажа первого издания

этой книги (несмотря на неблагоприятное время) и постоянное увеличение числа лиц, изучающих микроанализ в нашем институте.

То, что количественный микроанализ был введен во многих научных лабораториях аналитиками, изучавшими его в нашем институте или по первому изданию этой книги, также следует приписать неумещающемуся интересу к нему и в послезавоеванное время. Перечисление всех лиц, изучавших микроанализ в нашем институте, а также лабораторий, в которых ко времени выхода второго издания он уже был введен, заняло бы слишком много места.

Время между выходом первого и второго издания этого руководства было очень плодотворным в отношении разработки новых микроаналитических методов. Здесь я назову микромуфель для удобного определения минеральных составных частей, успехи в области получения не содержащих галлоидов реактивов, точное выполнение объемного определения карбоксильных групп, определение углерода и водорода в низкокипящих жидкостях, изучение преимуществ и недостатков ацидиметрического или иодометрического методов при микроопределении азота по Кьельдалю, определение мышьяка в органических веществах, разработанное Либом, а также большое число наблюдений, сделанных большею частью в нашем институте и отчасти собранных мною в других лабораториях. С другой стороны, количественному органическому микроанализу была оказана большая услуга тем, что Бенедетти-Пихлер, опираясь на точные математические расчеты, на анализы большого числа искусственных смесей и, наконец, на результаты измерения величин отдельных частиц, считает идеальным следующий способ взятия средней пробы.

Проба твердого тела, отобранная по известным правилам в количестве 1 г, измельчается сначала в фарфоровой и наконец в течение 3 мин. в агатовой ступке; для анализа берут навески в 3—5 мг. Таким образом была доказана возможность применения микроанализа для исследования таких технических продуктов, как уголь и различные смеси.

После выхода второго издания этой книги О. Винтерштейнером (O. Wintersteiner) был разработан способ автоматического переноса осадка сернокислого бария в микроцигель, Г. Либом и О. Винтерштейнером было улучшено микроаналитическое определение фосфора и мышьяка, сконструирован мною центробежный нутч, разработаны: объемноаналитическое определение мышьяка (Винтерштейнер), определение ртути путем микроэлектроанализа (Вердино), микроопределение ацетильных групп (Прэгл и Золтис) и определение молекулярного веса жидких веществ (Золтис).

Живой интерес, который количественный органический микроанализ вызывает не только в научных кругах, но и в химической промышленности¹, побудил меня организовать курсы для подго-

¹ A. Meixner и P. Kröcker, Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabrikbetrieb (статья в *Mikrochemie*, 5, 120 [1927]); R. Lucas и Fr. Grassner,

товки к микроаналитической работе химиков и биологов. Эти курсы функционируют уже несколько лет под руководством моих ассистентов. Число лиц, прошедших эти курсы, превышает по приблизительному подсчету 300 человек. Многие из них, возвращаясь на родину, намеревались не только применять полученные знания в своей работе, но и передать их другим научным работникам, создавая таким образом новые центры распространения органического микроанализа.

С большим удовольствием я должен отметить, что количественный органический микроанализ по выражению Эккерта пережил все болезни роста и приобретает все большее значение среди других методов элементарного анализа. Выражая по поводу этого свое полное удовлетворение, я приношу искреннюю благодарность всем, принимавшим участие в разработке моей методики.

II. Микрохимические весы Кульмана и взвешивание на них

Выдающиеся способности В. Кульмана (W. Kuhlmann) как конструктора аналитических весов были мне уже известны в то время, когда он заведывал мастерской ослепшего П. Бунге (P. Bunge) в Гамбурге. В 90-х годах мною были приобретены у него короткоплечные весы. Благодаря долголетней работе на весах Кульмана (№ 4b по его проспекту) я имел возможность оценить все преимущества его конструкций и получил к ним такое доверие, что в дальнейшем я всегда избегал работы на весах других мастеров. Уже в то время Кульман изготовлял пробирные весы для благородных металлов с максимальной нагрузкой в 20 г (№ 19 по тогдашнему каталогу). Эмих, у которого я видел впервые эти весы, предлагает их в своей статье о микрохимии¹ для так называемого центрированного способа как весы, дающие точность в 0,01—0,02 мг. В позднейших работах Эмиха и Донау (Donau) эти весы упоминаются как «малые аналитические весы Кульмана».

С осени 1910 г. я применяю весы такой же конструкции (№ 931) с точностью взвешивания до 0,01 мг. Эти весы были мне переданы во временное пользование моим предшественником Гофманом (Hofmann) при моем отъезде в Инсбрук, за что я ему был очень признателен. Мои первые работы по количественному органическому микроанализу, опубликованные в руководстве Абдергальдена (1912 г.), выполнены с помощью этих весов. Подтверждением упомянутой чувствительности их служат числовые данные этой работы, которые приведены с точностью до 0,01 мг. Тем не менее моим постоянным желанием было еще более повысить точность весов, применяемых для микроанализа.

При встречах с Кульманом в Инсбруке, Гамбурге и Берлине мы неоднократно обсуждали возможность повышения чувствительности пробирных весов, следствием чего было обещание Кульмана сделать все возможное в этом направлении. 16 октября 1911 г. я получил письменное уведомление о том, что в Инсбрук отправлена из Гамбурга новая модель пробирных весов, отличающаяся от прежней особо тщательной шлифовкой призмы. В этом письме Кульман сообщал мне: «Посылаемые весы представляют собою лучшее, что я мог сделать, и я надеюсь, что Вы будете удовлетворены их испытанием,

Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik (Mikrochemie, 6, 166 [1928]). Обе эти работы представляют собою обильный источник самых ценных наблюдений. Я ссылаюсь на них здесь, чтобы не цитировать их во всех последующих главах.

¹ F. Emich, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 43, 29 (1910).

если конечно они не получают повреждений в дороге». 24 января 1912 г. Кульман уже сообщал о том, что его опытность в особо тщательной шлифовке призм намного возросла благодаря изготовлению большого количества таких весов. Из вышеприведенных дат ясно, что ко времени моей первой публикации я уже имел возможность выполнять взвешивания с точностью до $\pm 0,001$ мг, так как тогда я уже обладал первыми микрохимическими весами (№ 1000). Приведенные в названной публикации числовые данные были получены следовательно взвешиванием на двух весах: на старых пробирных весах с точностью до 0,01 мг и на новых микровесах, позволяющих получить точность $\pm 0,001$ мг, которые я получил незадолго до отправления рукописи проф. Абдергальдену. Некоторое время спустя, я отправил старые весы Кульману для ремонта и повышения их чувствительности путем переделки призм, так что в дальнейшем я уже обладал двумя весами большой чувствительности.

Такой же переделке подверглись старые пробирные весы, принадлежащие Эмиху, причем их чувствительность также была доведена до 0,001 мг вопреки неправильному мнению некоторых лиц о сохранении ими после переделки прежней чувствительности¹.

Из сказанного ясно, что изготовление при моем содействии новых весов, чувствительность которых не превзойдена до сегодняшнего дня, является большой заслугой Кульмана; это позволило мне перейти от старого центриграммового микроанализа к новому миллиграммовому. Новые весы, не отличаясь по конструкции от старых аналитических весов, обладают более тщательно изготовленными и отшлифованными призмами.

Принятое теперь всюду официальное название «микрохимические весы» было предложено мною. Название же «микровесы», предлагавшееся вначале Кульманом, я рекомендовал оставить для весов типа весов Нернста; то, что теперь называют микрохимическими весами, является инструментом с почти неограниченными возможностями применения².

Микрохимические весы с коромыслом длиной в 70 мм для максимальной нагрузки в 20 г (рис. 1) обладают постоянной чувствительностью как в нагруженном, так и в ненагруженном состояниях. Причинами такого постоянства чувствительности является, с одной стороны, то, что точно прямоугольные острия трех призм не только лежат в одной плоскости, но и параллельны друг другу, а с другой стороны, — и особая прочность конструкции коромысла, не испытывающего никакой деформации под влиянием допустимой максимальной нагрузки. Микрохимические весы снабжены: лупой, укрепленной на рычаге для передвижения рейтера, уравновешенной передней стенкой шкафа, крючками для подвешивания абсорбционных аппаратов на левой чашке и наконец приспособлением для установки нулевой точки, независимым от винтов, регулирующих чувствительность. Благодаря уточнению Кульманом способов шлифовки призм и моим наблюдениям и выводам об условиях применения микровесов, мы имеем теперь возможность, пользуясь ими, взвешивать без большого труда с точностью $\pm 0,001$ мг ($=1\mu$) даже при полной нагрузке в 20 г. Чувствительность микрохимических весов достигала бы следовательно 1 десятиллионной т. е. 10^{-7} г, если бы не ряд неизбежных влияний, кото-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., 43, 29 (1910); здесь сказано буквально так: «Весы, обладающие точностью в 0,01 — 0,02 мг, строятся многими фирмами (например Кульманом в Гамбурге) и для нагрузки в 20 г стоят очень недорого».

² Ср. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2-е изд. (Мюнхен 1926), стр. 73.

рые ставят под вопрос точность определения веса для тел, весящих 20 г. Но так как в практике микроанализа приходится иметь дело с взвешиванием тел, обладающих значительно меньшим весом, и так как окончательный результат всегда представляет собою разность двух взвешиваний, можно с уверенностью говорить о достижении в этих случаях приведенной выше точности. Я считаю, и кажется без всякого преувеличения, что эти весы являются самым большим достижением в области построения точных весов¹. При правильном обращении с весами указанная чувствительность сохраняется ими в течение ряда лет и только позже при частом употреблении начинают наблюдаться явления изнашиваемости, выражающиеся в падении чувствительности до половины первоначальной. Само собою разумеется, что небрежное отношение к весам приводит их в это и даже худшее состояние в значительно более короткий срок.

Микрохимические весы превосходят по области применения все другие весы, позволяющие определить изменения веса в 0,001—0,002 мг. Это происходит вследствие того, что микровесы других конструкций допускают взвешивание тел, имеющих определенную форму и вес меньше 5—10 г. В отличие от этого на микрохимических весах можно взвесить любой (помещающийся на них) предмет, вес которого не превышает 20 г, независимо от его формы.

Особенностью микрохимических весов является независимость от величины нагрузки, в допускаемых пределах, пропорциональность между изменением нагрузки и отклонением стрелки, а именно: передвижению рейтера по линейке на одно деление соответствует

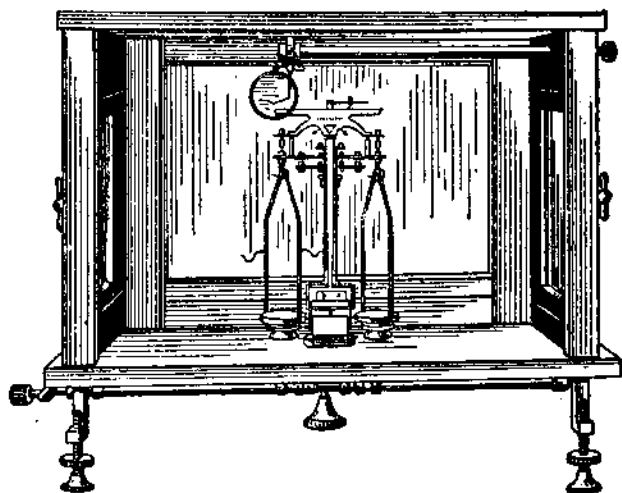


Рис. 1. Микрохимические весы Кульмана (по каталогу № 19b).

¹ Следует заметить, что Кульман с большим успехом разрешил не только эту проблему. Им же сконструирована автоматическая машина для сортировки монет а также аналитические весы, автоматически регистрирующие увеличение и уменьшение веса. См. A. Munkert, Münzplattensortiermaschine (статья в Dingler's polytechnisches J., 48, 322 [1907] — Ср. далее: E. Abderhalden, Scand. Arch. Physiol. (Берлин и Лейпциг), 3 табл., 29, 75 — 83 (1913); Z. Fermentforsch., 1, вып. 2, 153 — 164 (1915); вып. 3, 229 — 232. Несколько лет тому назад Высшее техническое училище в Мюнхене достойным образом отметило заслуги Кульмана, почтив его званием почетного доктора.

изменение разности колебаний стрелки весов на 10 делений. Следует заметить, что то же самое относится и к большим моделям аналитических весов Кульмана, из которых модели 4а и 4б получили широкое распространение в различных лабораториях, как «быстрые аналитические весы» (Schellwaage).

Линейка для рейтера у микрохимических весов, так же как и у других моделей весов Кульмана, разделена делительной машиной на 100 равноотстоящих зубчатых выемок; таким образом рейтер всегда можно совершенно точно поместить в самое глубокое место выемки, особенно если сообщить ему при установке легкий толчок рычагом для передвижения. Нагруженные весы находятся в равновесии в том случае, когда рейтер, имеющий вес 5 мг, подвешен в первой слева выемке над левой чашкой весов. Перенесение рейтера на 100 делений в последнюю выемку над правой чашкой весов равносильно следовательно увеличению нагрузки правой чашки на 10 мг, перенесение на 10 делений — 1 мг; соответственно этому под каждой десятой выемкой линейки для рейтера нанесены порядковые цифры (0 — под крайней слева, 10 — под крайней справа), обозначающие число целых миллиграммов. Одновременно с перенесением рейтера на одно деление вправо, соответствующим увеличению нагрузки правой части весов на 0,1 мг, разность отклонений стрелки колеблющихся весов перемещается влево от нулевого положения на 10 делений шкалы, рассматриваемой при помощи вогнутого зеркала в увеличенном виде.

Из этого следует далее, что перемещению разности колебаний стрелки на одно деление соответствует изменение нагрузки в 0,01 мг. После непродолжительного упражнения легко удастся отсчитывать на-глаз десятые части деления шкалы, соответствующие тысячным долям миллиграмма. При этом затруднения возникают только у лиц, обладающих расстроенным зрением, а именно у астигматиков и сильно близоруких, особенно если недостатки зрения не исправлены очками. Кроме этого, когда при отсчете колебаний держат голову слишком близко к весам, правильность их колебаний нарушается теплотой, выделяемой при дыхании. В этих случаях оказывает некоторую помощь применение специальной зрительной трубы (Fernrohrlupe) фирмы К. Цейсс в Иене.

При выполнении таких точных взвешиваний рекомендуется отсчет отклонений стрелки от среднего положения, считаемого нулевым, производить следующим образом: 0,1 деления шкалы считать единицей и поэтому например: отклонение стрелки на 2,7 деления в правую сторону обозначают как «27 вправо», а следующее за этим отклонение на 3,4 деления в левую сторону как «34 влево». Разность отклонений обозначают в этом случае как «7 влево» и из суммы веса разновесок, находящихся на правой чашке, и положения рейтера вычитают 0,007 мг. Если же числа вышеприведенного примера соответствуют: первое — отклонению влево, а второе — отклонению вправо, то разность отклонений будет «7 вправо»; в этом случае к показаниям разновесок и рейтера прибавляют 0,007 мг. Далее, немедленно после отсчета рекомендуется вычислять уже в уме

разность величин отклонений двух следующих друг за другом колебаний, если они находятся по разные стороны нулевого положения, или сумму их, если они находятся по одну сторону от него, безразлично по правую или по левую. Только начинающие обычно прибегают в первые дни работы к записи отдельных отсчетов, но в дальнейшем и они так привыкают к этим несложным вычислениям в уме, что производят их почти автоматически. Кроме того микрохимические весы Кульмана имеют еще то преимущество, что, с одной стороны, последовательные величины отклонений стрелки уменьшаются очень мало и при этом вполне правильно (малая «утомляемость», Ermüdbarkeit); это уже сильно облегчает вычисления в уме. С другой стороны, разность отклонений настолько постоянна, что результаты вычислений целого ряда отдельных отсчетов почти никогда не отличаются друг от друга и только очень редко, в среднем, одна или, самое большее, две из шести таких величин отличаются на одну единицу, что соответствует согласно вышесказанному лишь 0,001 мг.

Такой способ отсчета колебаний стрелки весов позволяет в любое время проверить правильность получаемого результата взвешивания. Как мы уже знаем, положительная разность колебаний, численно — в тысячных долях миллиграмма — равняется недостатку веса разновесок и рейтера на соответствующем месте, отрицательная разность колебаний равняется избытку их веса; поэтому, перемещая рейтер в случае положительной разности на одно деление вправо, мы должны получить отрицательную разность, причем сумма этих двух величин должна равняться 100. Этим путем также очень легко проверить правильность установки чувствительности весов как в нагруженном, так и в ненагруженном состояниях.

Очень большое значение имеет целесообразная установка весов. Лучше всего для этой цели служит мраморная доска на железных кронштейнах, укрепленных в стене. В качестве непружинящей прокладки между доской и кронштейнами применяется листовая свинец. При выборе места для микрохимических весов следует обращать большое внимание на расположение нагревательных и осветительных приборов в весовой комнате. Микрохимические весы очень мало чувствительны к сотрясениям; так, например сотрясения, вызываемые проходящими по улице вагонами трамвая, почти не действуют на них, но зато малейшие колебания температуры и связанные с этим движения воздуха как вне, так и внутри весов сильно нарушают правильность их работы. Поэтому не следует устанавливать весы рядом с печами, в местах, доступных для солнечных лучей, а также на стенах, внутри которых проходят отопительные каналы. Лампы для освещения весов также не должны находиться слишком близко от них. Несоблюдение какого-либо из этих условий приводит к изменению нулевой точки ненагруженных весов. Если изменение нулевого положения невелико и остается постоянным по величине в течение продолжительного времени, как например при переходе от дневного освещения к вечернему, то точность взвешивания этим не нарушается. Для искусственного освеще-

щения весов следует применять матовые лампы накаливания, укрепленные на расстоянии 85 см от стола и 20 см от стены. В том случае, когда не располагают местом для установки весов, отвечающим всем вышеперечисленным условиям, следует внимательно следить за изменениями нулевого положения, тщательно определяя их величину. В особенности это необходимо в тех случаях, когда между отдельными взвешиваниями проходит значительный промежуток времени, как например при высушивании веществ, продолжающемся несколько часов, а иногда и дней. Для вычисления изменений веса следует пользоваться следующими зарекомендовавшими себя на практике правилами:

1. Величину изменения нулевого положения весов выражают в тысячных долях миллиграмма. Эту величину считают положительной при перемещении нулевого положения слева направо и отрицательной — в обратном случае.

2. Чтобы получить правильный вес высушенного вещества, поправку на изменение нулевого положения, взятую с обратным знаком, складывают с найденным весом, вычитая ее следовательно при положительном знаке и прибавляя при отрицательном.

Влияние движения воздуха внутри весов легко обнаружить следующими двумя опытами. Если вблизи левой чашки весов поместить медный блок, имеющий более высокую или более низкую температуру, чем весы, то в первом случае нулевая точка перемещается влево, а во втором — вправо. В обоих случаях через некоторое время после удаления блока нулевая точка возвращается в исходное положение. Если к одной из боковых дверей весов приложить руку, то нулевая точка перемещается в сторону руки. После кратковременного открывания передней и боковых дверей нулевая точка возвращается в прежнее положение. Из этого следует, что во время взвешивания кроме взвешиваемого тела внутрь весов нельзя вносить и оставлять там никаких предметов, находившихся до этого снаружи, как например пинцет, медный блок и т. д. С другой стороны, все предметы, нужные при взвешивании внутри весов, как-то: разновески, тарирующие грузы и колбочки, а также и запас дробы для них, должны находиться там постоянно. Кроме того хранение этих предметов внутри весов лучше всего предохраняет их от пыли. Вследствие всеобщего введения в 1912 г. тарирующих грузов в практику взвешивания обычно применяют лишь немногие из прилагаемых к микровесам разновесок, а именно: одну в 50 мг, две в 20 мг и одну в 10 мг. Эти разновески должны время от времени проверяться, так как вес их после годичного употребления, как это ни странно, несколько увеличивается. Чистка кистью, обмывание водой и спиртом и осторожная полировка куском полотна или, в крайнем случае, шероховатой бумагой возвращают разновескам строгое соответствие их веса с весом рейтера. Рейтер, приготавливавшийся раньше из тонкой платиновой проволоки, также с течением времени становится тяжелее и кроме того заметно темнеет; ясно, что малые навески получаются в таком случае более легкими. Для при-

ведения такого рейтера в соответствие с разновесками его осторожно обмывают разбавленным раствором цианистого калия и затем умеренно протирают между кончиками пальцев, благодаря чему его вес вновь оказывается равным 10 мг. В последнее время Кульман изготавливает рейтеры весом в 5 мг из алюминиевой проволоки. Преимуществом их является то, что они имеют больший объем, не темнеют и вполне сохраняют соответствие своего веса с весом остальных разновесок.

Только в очень редких случаях наблюдается уменьшение веса разновесок. В таких случаях можно увеличить их вес путем нанесения тонкого слоя разбавленного цапонового лака. Хранить разновески лучше всего в поставленной внутри весов плоской низкой чашечке, дно которой покрывают черным бархатом.

По причинам, изложенным выше, не следует держать около весов левую руку дольше, чем это требуется для арретирования. Кроме этого надо принять за правило перед каждым рядом взвешиваний открывать на некоторое время дверцы весов для того, чтобы могли сравняться возможные разности температуры и влажности воздуха внутри и вне весов. Мы называем это с давних пор «выравниванием климата» («Klimaausgleich»).

В 1926 г. Е. Шварц-Бергkamp¹ поставил в лаборатории проф. Эмиха ряд опытов, выясняющих влияние различных обстоятельств на точность взвешивания и получил некоторые ценные количественные результаты. Он исследовал влияние разности температур взвешиваемого тела и весовой комнаты, затем влияние изменения температуры весовой комнаты при двух, следующих друг за другом взвешиваниях и наконец влияние не строго вертикального положения рейтера. Согласно этим опытам для обеспечения постоянства нулевой точки суточное колебание температуры весовой комнаты не должно превышать 1°. Результаты этой работы не дают никакого повода к изменению необходимых правил взвешивания, установленных мною 15 лет назад и описанных в первом издании этой книги.

Даже при соблюдении максимальной тщательности и чистоты в работе с микровесами рекомендуется время от времени подвергать их полной чистке, в особенности тогда, когда наблюдается прилипание арретирующих контактов и когда коромысло при открывании арретира увлекается ими в одну сторону. Неаккуратная установка новых весов может быть причиной этого явления, возникающего в таком случае в более короткий срок.

Для чистки открывают боковые дверцы, вынимают переднюю и заднюю стенки, снимают чашки, подвески и коромысло, укладывая их в надлежащем порядке на одной из выдвигающихся стенок, положенной горизонтально. Сначала чистят основную доску при помощи куска влажной ткани, затем протирают чашки и подвески сухой, обезжиренной, свободной от кислот замшей, тщательно чистят кистью коромысло, в особенности зубчатую линейку

¹ E. Schwarz-Bergkamp, Z. anal. Chem., 69, 321 (1926).

для рейтера, и энергично протирают сухой замшей все 12 арретирующих контактов, находящихся на коромысле, подвесках и арретирующем приспособлении на колонке весов.

Однажды, когда прилипание контактов не удавалось устранить протираанием замшей, мне пришлось прибегнуть для их очистки к нанесению пасты из прокаленного гипса (Federweiss) и алкоголя, которая после высыхания удалялась сухой замшей.

В заключение протирают сухой замшей призмы и опоры для них, контролируя степень очистки при помощи лупы, применяемой часовыми мастерами; такая лупа является незаменимым инструментом при сборке весов и вообще при микроаналитических работах и должна поэтому постоянно находиться в кармане каждого микроаналитика. Затем весы собирают и смотрят, не слишком ли сильно сместилась нулевая точка. Это всегда случается, если имеют какое-либо дело с регулирующим винтом. Если отклонение от нормального положения слишком велико, то, повертывая маленькую гайку на регулирующем винте, производят соответствующую регулировку. Следует заметить, что при прикосновении руки к регулирующему винту вследствие нагревания может возникнуть новое изменение нулевой точки; поэтому особенно при небольших отклонениях для повертывания регулирующей гайки необходимо применять пинцет¹. Окончательную точную регулировку нулевой точки в пределах 0,01—0,02 мг лучше всего производить при помощи установочных винтов на корпусе весов.

Здесь же можно упомянуть о некоторых причинах, нарушающих правильную работу микроаналитических весов. Это тончайшие волоски, попавшие под какую-либо из трех призм, а также волоски, прилипшие к острию стрелки и тормозящие колеблющиеся весы, нарушая тем равномерность колебаний. Неопытный работник вряд ли мог бы обнаружить эти недостатки, если бы он не был заранее осведомлен об их возможности.

Совершенно необходимо предварительно прочитать прилагаемое к весам руководство для их установки и точно следовать ему. Именно при распаковке и установке весов, особенно начинающими, легче всего причиняются серьезные повреждения.

В то время как нулевая точка весов всегда изменяет свое положение после разборки и чистки, благодаря почти полной невозможности избежать прикосновения к легко подвижной регулирующей гайке, чувствительность весов при аккуратной работе остается неизменной. Это обеспечивается тем, что обе вертикальные гайки для регулирования чувствительности взаимно укрепляют друг друга; при некоторой аккуратности их положение может остаться неизменным особенно с тех пор, как по моему предложению от них обособили винт, регулирующий нулевую точку. От действительного изменения чувстви-

¹ Массивная регулирующая гайка на весах Кульмана заменена в последние годы легкой алюминиевой, снабженной двумя отростками для более удобного захватывания открытым пинцетом, так что установка нулевой точки может быть выполнена очень легко, причем гайка не нагревается.

тельности, являющегося следствием крайне неосторожного обращения с весами, нужно отличать временное изменение чувствительности, возникающее от нагревания руками регулирующего винта.

Для взвешивания постоянно применяющихся предметов, как например лодочки для определения углерода, платинового микро-тигля, микротигля Нейбауэра, фильтровальных трубок, а также абсорбционных аппаратов, рекомендуется изготовить соответствующие тарирующие грузы. Применение их уже давно введено во многих технических лабораториях. Тару для платиновой лодочки приготавливают из толстой алюминиевой проволоки, дважды согнутой таким образом, что каждая треть ее направлена по ребру правильного тетраэдра (рис. 2, а). Затем тару обрабатывают напильником до тех пор, пока вес ее будет приблизительно на 1 мг меньше веса лодочки. Применяя такую тару, при отвешивании вещества пользуются только передвижением рейтера, совершенно не пользуясь разновесками. Такую же тару приготавливают для трубочки с держателем, применяемой при отвешивании вещества для определения азота; мы пользуемся такой тарой при определениях азота уже несколько лет. Впрочем в последние годы мы устраиваем трубочку для взвешивания таким образом, что вес ее с держателем превышает на несколько десятых миллиграмма 0,2 или 0,3 г; благодаря этому в качестве тары можно применять соответствующую разновеску, чем значительно экономится место внутри весов.

Очень удобны маленькие тары (весом около 5 мг) из тонкой алюминиевой проволоки. Применяя их в нужном случае, удастся уравновесить весы, когда рейтер находится на первых делениях линейки. Для тарирования более тяжелых предметов употребляются наполненные дробью склянки специальной формы (рис. 2, б), которые можно получить у фирмы Кульман в Гамбурге с проставленными на них порядковыми номерами. Для наполнения их служит мелкая свинцовая дробь № 15.

Приготавливать тару рекомендуется следующим образом: рядом с пустой склянкой на правой чашке весов кладут разновеску в 50 или 100 мг, а затем наполняют склянку более крупной дробью. Как только стрелка весов отклонится налево, заменяют разновеску одной или двумя мелкими дробинками и продолжают наполнение мелкой дробью до нового отклонения стрелки налево. Таким образом быстрее всего приходят к цели. Небольшая работа, требуемая при изготовлении тарирующих грузов, вполне окупается при последующих взвешиваниях.

В новейшее время фирмой Кульман построен новый тип весов — так называемые «уточненные, аperiodические микрохимические

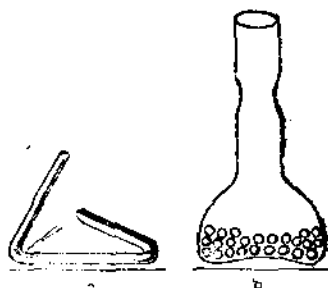


Рис. 2. Тарирующие грузы.

а — тарирующая алюминиевая проволока, б — тарирующая колбочка с дробью (в натуральную величину).

весы с максимальной нагрузкой в 20 г, с зрительной трубкой для отсчета». Форма этих весов такая же, как и у вышеописанной модели № 19b. Равновесие устанавливают сначала разновесками и затем 5-миллиграммовым рейтером до 0,1 мг. Сотые и тысячные доли миллиграмма отсчитываются на находящейся в зрительной трубе шкале, разделенной на 100 частей. Каждое деление шкалы соответствует 0,001 мг, каждые 10 делений — 0,01 мг. Существенное отличие этих весов заключается в том, что отсчет здесь производится при покоящемся коромысле. Благодаря легкости включения и выключения тормозящего приспособления удается в короткое время привести в состояние покоя даже сильно колеблющиеся весы. Наиболее существенной частью тормоза является маленький, короткий рычаг, нагруженный грузом в 1 мг. Этим рычагом прижимается плоская агатовая пластинка к вращающемуся хорошо отполированному телу, укрепленному на коромысле весов так, что ось совпадает с острием средней призмы.

Зрительная труба находится в очень удобном положении для наблюдателя, сверху, в середине шкафчика весов, причем употребление передней выдвижной дверки абсолютно не затрудняется благодаря обособленности ее от трубы. Включая вторую призму и удлиняя этим путь световых лучей в трубе, получают очень большое увеличение размаха стрелки. Вследствие очень незначительной величины отсчитываемого угла отклонения стрелки для установки этих весов особенно необходимо выбирать свободное от сотрясения место.

Само взвешивание производится очень просто. Уравновешивают весы с точностью до 0,1 мг разновесками и передвиганием 5-миллиграммового рейтера, причем колебания стрелки наблюдают перед миллиметровой шкалой, 1 мм которой соответствует 0,1 мг. Затем арретируют весы, нагружая рычаг, приводят в действие тормоз и снова открывают арретир. При этом наблюдают в зрительную трубу за колеблющейся чертой стрелки, которая скоро останавливается. Если теперь выключить тормоз, то можно наблюдать, что черта несколько перемещается по шкале. После нескольких повторных включений тормоза черта окончательно останавливается против соответствующего деления шкалы. Как видно из изложенного, работа на этих весах существенно отличается от обычной и требует известного навыка. Но все же эти весы очень удобны для некоторых взвешиваний — как например для отвешивания вещества в лодочке, для взвешивания абсорбционных аппаратов, фильтровальных трубочек и т. д. — благодаря тому, что по передвижению отклонения стрелки очень легко судить о степени выравнивания температуры между взвешиваемым объектом и внутренним пространством весов.

Многочисленные опыты, произведенные в этом направлении, снова подтвердили предписанное мною уже в первом издании этой книги время выжидания полного выравнивания температур. Первоначальные надежды увеличить с помощью новых весов точность взвешивания в 10 раз, к сожалению, не оправдались. Несмотря на их боль-

шое преимущество, заключающееся в возможности производить отсчет при неподвижной стрелке, все же первая модель микрохимических весов 19b не потеряла своего значения. Кроме того, как мне кажется, призмы новых весов вследствие большей продолжительности нагруженного состояния должны быстрее изнашиваться, чем призмы прежних весов.

Уже в прежнее время многие специальные фирмы выпускали в продажу весы для микроаналитических работ. Из них заслуживают быть упомянутыми на первом месте микрохимические весы фирмы Штарке и Каммерер¹, благодаря тому, что они достигли большого совершенства еще раньше, чем весы Кульмана. Отсчет на этих весах производится с помощью зрительной трубы, что для многих, особенно для сильно близоруких, представляет большое преимущество перед зеркальным отсчетом. Эти весы выполняются также с двумя взаимно заменяющими чувствительностями, чем довольно значительно облегчается процесс взвешивания.²

III. Определение углерода и водорода в малых количествах органических веществ

Историческое введение

Методика микроаналитического определения углерода и водорода в органических веществах, разработка которой была начата мною в 1910 г., претерпевала до 1916 г. многочисленные и разнообразные изменения, пока не приняла в основном окончательных форм, удовлетворяющих нас во всех отношениях. Все дальнейшие попытки улучшения ее приводили к отрицательным результатам.

По первоначальному способу, который описан мною в моей первой статье о новых методах органического анализа в «Руководстве» Абдергальдена³, я был принужден для получения точных результатов собирать выходящие из абсорбционных аппаратов газы в ртутном газометре и снова пропускать их через раскаленную сжигательную трубку.

В дальнейшем благодаря увеличению слоя набивки в трубке для сжигания вторичное пропускание газов через систему могло быть оставлено, но все же ртутный газометр оставался некоторое время как прибор, отсасывающий газы и контролирующий давление в абсорбционных аппаратах. Применявшиеся в это время абсорбционные аппараты отвечали уже самым строгим требованиям в отношении постоянства веса, чего нельзя было сказать в отношении легкости и удобства обращения с ними.

Об этом состоянии моих исследований сделал сообщение⁴ д-р И. Дубский, который изучал мою тогдашнюю методику в нашем институте. Уже в то время удалось довести навеску анализируемого вещества до 2 мг, что далеко превосходило мои первоначальные намерения.

Опыт, приобретенный при работе с ртутным газометром, показал, что на окончательный результат анализа сильно влияет соотношение давлений и скорость газов во всем приборе и осо-

¹ Starke & Kammerer (Welharticky u. Pachner), Bena VI, Karlsgasse, 11.

² Вполне безупречны также микрохимические весы фирмы Бунге в Гамбурге, снабженные зрительной трубой. *Прим. переводчика.*

³ Abderhalden's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 1. c.

⁴ Cöthener Chemiker-Zeitung, 38, 505,

бенно в абсорбционных аппаратах; благодаря этому явилась необходимость в автоматическом регуляторе скорости и давления, который и был найден (1912 г.) в виде склянки Мариотта. Опыты, поставленные мною совместно с другими специалистами в их институтах, скоро выявили целый ряд источников ошибок, которые не могли быть обнаружены на моей постоянно работающей установке. Среди них наибольшее значение имеет употребление новых резиновых трубок, которые в первое время их работы отдают проходящим через них газам летучие вещества, содержащие углерод и водород, что продолжается до полного удаления последних с течением времени. Простой способ искусственного «старения» резиновых трубок позволил избежать этот источник ошибок. Особого внимания постоянно требовали также резиновые соединения абсорбционных аппаратов, в особенности соединение между горячим концом сожигательной трубки и хлоркальциевой трубкой; наконец благодаря найденному способу пропитывания соединительных трубок вазелином и выяснению необходимых отношений скорости и давлений газов в системе были устранены и эти источники ошибок.

В процессе разработки способов сожжения веществ, содержащих серу и галоиды, после ряда многочисленных опытов была найдена так называемая универсальная набивка сожигательной трубки; применяя снаряженную таким образом трубку, можно получить точные результаты при сожжении органических веществ, содержащих кроме азота серу и галоиды. При этом выяснилось, что для поглощения окислов азота наиболее надежным средством является нагретая перекись свинца, а для серы и галоидов — хромовокислый свинец и в особенности металлическое серебро. Благодаря этому не представляется возможным избежать введения в состав набивки перекиси свинца, несмотря на многие неудобства, связанные с ее применением.

Существенным расширением области применения микроаналитических методов явилось распространение их с 1913 г. на жидкие вещества, в первую очередь в наиболее трудной части органического микроанализа — в определении углерода и водорода.

Каждое отдельное изменение методики микроаналитического определения углерода и водорода, какое представлялось желательным ввести с целью улучшения, проверялось большим количеством слепых опытов и анализами хорошо известных и вполне чистых веществ.

Мы не будем говорить в дальнейшем о длинном ряде серий опытов, которые, оказавшись при испытаниях более или менее пригодными, не могли однако считаться достойными рекомендации. Центр тяжести изложения должен лежать в том, как и почему мы пришли к методам, выдержавшим испытания в течение ряда лет при всяких, порою самых тяжелых обстоятельствах. Поэтому при описании условий, аппаратов и принадлежностей, потребных для осуществления этих методов, я буду подробно говорить о сделанных нами наблюдениях. К этому должно быть присоединено описание приготовления анализируемого вещества к анализу и наконец выполнение самого анализа.

Кислород, воздух и резиновые трубки для их подводки

Кислород первоначально получался обычным образом из бертолетовой соли и перекиси марганца. В дальнейшем выяснилось, что получаемый таким образом кислород постоянно обуславливает привес хлоркальциевой трубки и кали-аппарата. Наоборот, при применении кислорода, получаемого из жидкого воздуха, этого явления никогда не наблюдалось; поэтому только таковой с тех пор и применяется. Кислород, получаемый из бертолетовой соли и перекиси марганца, может применяться только в том случае, если выделение газа вести очень медленно, пропускать газ не пользуясь резиновыми соединениями через систему хорошо действующих холодильников и только после полного охлаждения собирать в газометре.

В первоначальных же опытах горячий газ, поступивший непосредственно в соединительные резиновые трубки, увлекал с собой содержащиеся в резине летучие органические вещества, что и обуславливало привес абсорбционных аппаратов. Открытие этого факта имело очень большое значение для дальней-

шего усовершенствования микроаналитической методики, так как помогло объяснить многие известные тогда, но необъясненные явления. Так, например на одной безукоризненно собранной аппаратуре с очень хорошими новыми резиновыми соединениями постоянно получались слишком большие значения для углерода и водорода как при анализах, так и при глухих опытах. И только после многих опытов, т. е. после продолжительного пропускания газа через новые соединительные трубки, эти источники ошибок исчезли. Это и послужило поводом к тому, чтобы все резиновые соединения между газометрами и сжигательной трубкой предварительно подвергались искусственному старению, которое осуществляется при помощи просасывания в течение часа струи воздуха через нагретые в сушильном шкафу до 100—110° резиновые трубки. После такого искусственного старения новые резиновые трубки являются безусловно пригодными для подведения кислорода и воздуха к сжигательной системе.

А. Фридрих (A. Friedrich) предложил новый еще более простой способ «искусственного старения», по которому новые трубки кладутся на некоторое время в разбавленную щелочь; после промывания через них пропускается струя водяного пара в течение 1—2 час. В настоящее время мы пользуемся исключительно этим способом; только пропаривание резиновых трубок должно повторяться периодически через несколько месяцев употребления.

Очень рекомендуется длинные каучуковые соединения для подвода кислорода и воздуха заменять тонкими свинцовыми или железными (газовыми) трубками, которые перед первым употреблением очищаются посредством пропускания через них сначала паров этилового спирта, а затем воды; и только там, где требуется или большая подвижность, или применение зажимов, следует оставлять резиновые соединения.

Необходимо обращать внимание на чистоту применяемого при анализах воздуха и, во избежание больших ошибок, не пользоваться загрязненным парами органических растворителей и лабораторным воздухом, а исключительно наружным.

Само собой понятно, что при наличии хорошо регулирующего редукционного вентиля для кислородной бомбы можно обойтись и без применения кислородного газометра.

Для очистки газов можно применять аппарат, который предложили в 1928 г. Ф. Бек и К. Бокур¹, при помощи которого кислород и воздух перед входом в аппарат для сжигения пропускаются через нагретый электрическим током до 600° платинированный асбест, причем сгорают все органические примеси, а продукты горения поглощаются в очистительной трубке. Аппарат можно приобрести у фирмы П. Хаак в Вене. Следует упомянуть о том, что в некоторое время также пользовался подобным способом очистки газов, с той только разницей, что мой прибор подогревался светильным газом. В дальнейшем я отказался от этого способа очистки, как не дающего никаких преимуществ перед употреблением заведомо чистых кислорода и воздуха.

Регулятор давления

Уже в самом начале разработки микроаналитических методов определения углерода и водорода (1912 г.) стало ясно, что необходимым условием для по-

¹ F. Böck и K. Bockourt, Über die Fehlerquellen bei der organischen Mikroanalyse (II. сообщ.). — Kohlenstoff-Wasserstoff Bestimmung (статья в Mikrochemie 6, 133 [1928]).

лучения удовлетворительных результатов является равномерная и не превышающая некоторого максимума скорость прохождения смеси паров сжигаемого вещества с кислородом или воздухом через набивку трубки. Эта скорость зависит главным образом от давления, под которым кислород или воздух входят в аппарат. Для регулирования струи газов обычно применяется винтовой зажим, чем я и пользовался при своих первых опытах, как это описано в моем уже упоминавшемся первом печатном сообщении. По мере усовершенствования методики являлась необходимость в приспособлении, которое автоматически устанавливало бы скорость и делало бы невозможным повышение ее выше определенного максимума даже и при неаккуратной установке винтового зажима.

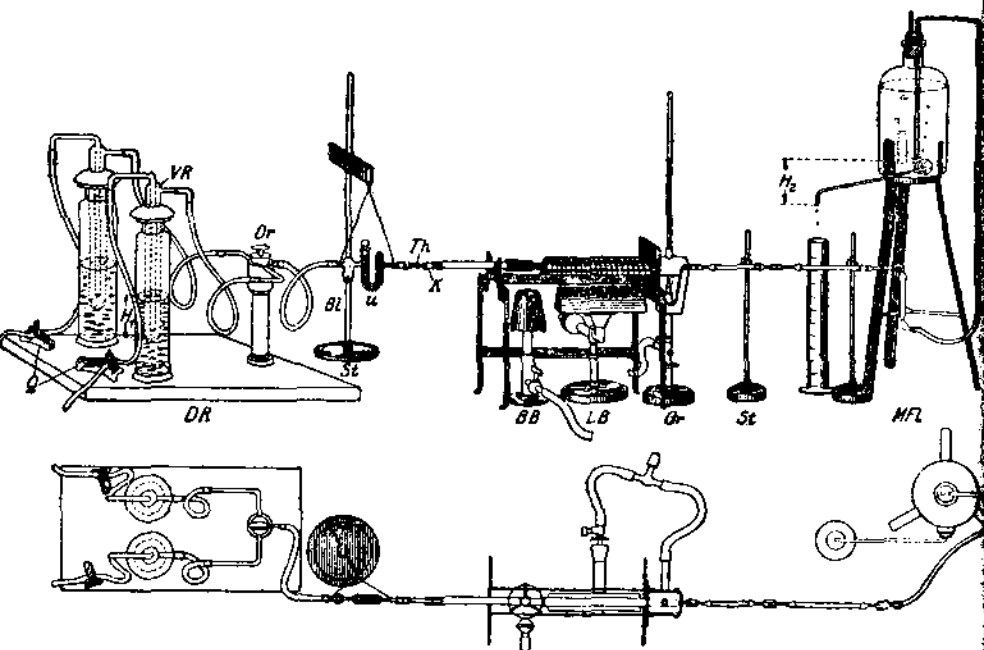


Рис. 3. Общий вид установки для определения углерода и водорода; вид сбоку и план (в $\frac{1}{12}$ натуральной величины).

DR — регулятор давления, VR — подвижные трубки газометров, H_2 — разность уровней, Q — точный винтовой зажим, Dr — трехходовой кран, V — U-образная трубка, Bl — счетчик пузырьков, Th — коническая капиллярная трубка, K — каучуковая пробка, BB — подвижная горелка, LB — длинная горелка, Gr — граната, MFI — склянка Мариотта, H_2 — высота «отсасывающего» столба воды, St — штатив.

Описываемый ниже регулятор давления оказался в высокой степени отвечающим этим условиям (рис. 3). Он устроен по принципу газометра с колоколом и состоит из двух частей, одна из которых предназначена для подводки кислорода, другая — для подводки воздуха. Каждая представляет собою смонтированную на общей доске склянку с широким горлом высотой в 240 мм и около 60 мм в диаметре, наполненную до половины очень слабым раствором едкого натра. В центральном отверстии закрывающей склянку деревянной крышки укреплена при помощи трех пружин подвижная по высоте стеклянная трубка длиной в 200 мм и 20 мм в диаметре с впаянной в нее по оси дважды изогнутой под прямым углом более

узкой трубкой, немного не доходящей до нижнего открытого конца первой трубки. Припаянный к широкой трубке боковой отросток соединен с трехходовым краном *Dr*. Все соединения делаются резиновыми трубками, предварительно подвергнутыми искусственному «старению». Наружный конец внутренней трубки соединен резиновой трубкой, проходящей через винтовой зажим *Q* с соответствующим газометром. Пользуясь этим зажимом, мы оказываемся в состоянии выключить по окончании сжигания вещества кислород и включить через регулятор воздух.

При впуске воздуха или кислорода в соответствующую часть регулятора давления уровень жидкости в широкой трубке понижается до нижнего отверстия, и всякий избыток газа выходит в наружную часть регулятора. Скорость газа в трубке для сжигания зависит при прочих равных условиях исключительно от давления. Следовательно, изменяя разность уровней жидкости *H*, в наружном сосуде регулятора и во внутренней широкой трубке посредством поднимания и опускания последней, мы тем самым можем установить определенную, необходимую для получения правильных результатов анализа скорость газа. При помощи тонкорегулирующих винтовых зажимов *Q* (рис. 4)

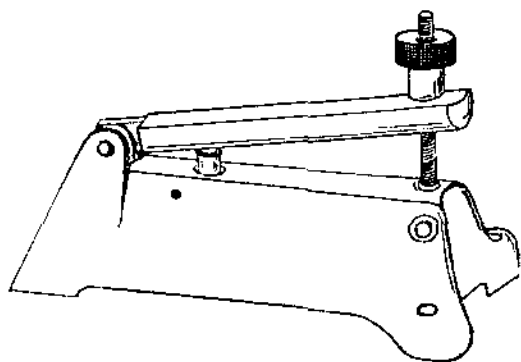


Рис. 4. Точный (тонкорегулирующий) винтовой зажим (в натуральную величину).

скорость воздуха и кислорода в подводящих к регулятору трубках устанавливается так, чтобы из регулятора всегда выходил некоторый избыток газа, не превышающий однако по экономическим соображениям одного пузырька в 3—5 сек.

Третья трубка трехходового крана соединена со счетчиком пузырьков очистительного аппарата (*Bl*, рис. 3 и 5). Последний представляет собой U-образную трубку, запаянную с одного конца и закрываемую притертой пробкой с другого. Счетчик пузырьков припаян к открытой части U-образной трубки. Отверстие трубки, впаянной внутрь счетчика пузырьков, не должно превышать 1 мм.

Наполнение очистительного аппарата производится следующим образом: боковая трубка со стороны запаянной части аппарата закрывается маленьким комочком ваты. Затем U-образная трубка наполняется на две трети зерненным хлористым кальцием, далее кладут немного ваты и оставшаяся свободной часть заполняется натронной известью; небольшим комочком ваты предохраняют соединительную трубку счетчика пузырьков от попадания в нее натронной извести. Притертую пробку осторожно подогревают, наносят

на нее немного замазки Кронига (стр. 42) и горячей пробкой закрывают аппарат. Счетчик пузырьков наполняют при помощи вы-

тянутой в капилляр стеклянной трубки 50%-ным раствором едкого кали, применяемым для определения азота (стр. 85); его берут в таком количестве, чтобы конец внутренней трубочки был немного погружен в него. После наполнения очистительный аппарат подвешивается при помощи тонкой проволоки на крючок штатива (рис. 3) и соединяется со стороны счетчика пузырьков резиновой трубкой длиной в 250 мм с регулятором давления. Выходная трубка аппарата соединяется куском пропитанной вазелином (стр. 50) резиновой трубки с вытянутым на конус термометрическим капилляром T_h в 40—50 мм длиной и около 4 мм в диаметре. Вытянутый конец капилляра вдвигается в отверстие резиновой пробки K , закрывающей трубку для сжигения. Во избежание прилипания к стеклу эта пробка смазывается как снаружи, так и внутри небольшим количеством глицерина, избыток которого удаляется ватой. Многочисленные опыты показали, что смазывание глицерином не влияет на правильность получаемых результатов анализа, если не допускать нагревания смазанных им частей прибора.

В первоначальных опытах между трехходовым краном и каждым регулятором давления включались объемистые осушительные аппараты, каждый со счетчиком пузырьков. В конце 1913 г. их употребление было оставлено благодаря тому, что с одной стороны при таком расположении аппаратов малейшие неплотности трехходового крана обуславливают появление ошибок и, с другой стороны, не соблюдается правило об одновременной замене хлористого кальция в абсорбционных аппаратах и осушительных приборах.

Заполненная U-образная трубка, соединенная с счетчиком пу-

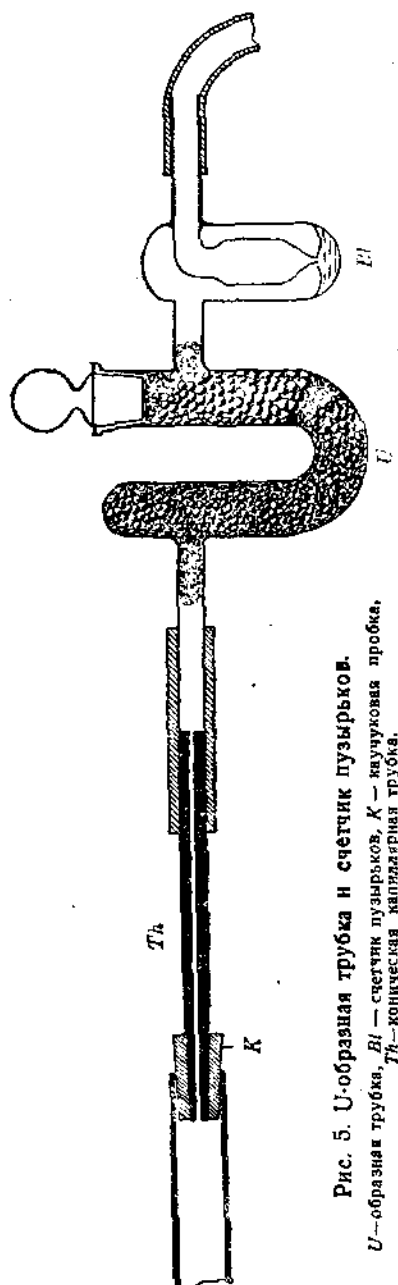


Рис. 5. U-образная трубка и счетчик пузырьков.

U — образная трубка, H — счетчик пузырьков, K — коническая пробка, Th — коническая капиллярная трубка.

зырьков и трубкой для сожжения, должна быть затем прокаливана путем определения объема газа, проходящего в течение 1 мин. через систему, и соответствующей этой скорости газа частоты появления пузырьков в счетчике. Эта калибровка проще всего осуществляется путем соединения склянки Мариотта с концом трубки для сожжения и измерением количества воды, которая за время 2—5 мин. вытекает в измерительный цилиндр. В это же время определяют частоту пузырьков в счетчике. Если измерение количества воды покажет например скорость газа в $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, а одновременно счет пузырьков дает 12 пузырьков в 10 сек., то любую скорость газа можно затем узнать путем счета пузырьков за 10 сек. Так, скорости газа в $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответствует частота в 9 пузырьков за 10 сек., а скорость газа в $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответствует 15 пузырькам в 10 сек.

Требования, предъявляемые к материалам, служащим для набивки сожигательной трубки при определении углерода и водорода

1. Трубка для сожжения. Ее делают из стекла «Супремекс» с наружным диаметром в 9,5—10,5 мм при длине не менее 400 мм. Один конец ее вытягивается в виде тонкого носика длиной в 20 мм при наружном диаметре в 3—3,5 мм. Как я убедился, при изготовлении носика выгоднее припаивать тонкую трубку указанных размеров и сорта стекла, чем вытягивать самую трубку для сожжения. Важно, чтобы полость носика не была слишком узка, так как иначе она может при анализе закупориться каплями конденсирующейся воды. Самый конец должен быть обрезан перпендикулярно оси трубки и края его должны быть оплавлены без вытягивания стекла внутрь. То же самое относится и к широкому концу трубки.

2. Серебряная вата безупречной чистоты имела в продаже у фирмы А. Бюне¹. В настоящее время она может быть получена у фирмы Хаак². Из предосторожности серебряную вату перед употреблением нужно восстановить в стеклянной трубке, пропускающей водород, и затем прокалывать в струе кислорода. Такой же обработке подвергается старая, бывшая в употреблении серебряная вата, содержащая большое количество галоидов и серы.

3. Для приготовления асбестовых пробок служит продажный очищенный асбест для тиглей Гуча. Никогда не следует забывать сильно накаливать его непосредственно перед употреблением на крышке платинового тигля, часто переворачивая при этом.

4. Перекись свинца. Несмотря на то, что фирма Мерк в Дармштадте любезно согласилась изготовлять зерненую перекись свинца в соответствии с моими требованиями, все же я сообщу здесь разработанный мною способ ее приготовления. Продажная

¹ А. Böhne & Co, Фрейбург (в Брейсгау).

² Р. Haak, Вена IX, Gartellgasse, 4.

порошкообразная перекись свинца нагревается в выпаривательной чашке с концентрированной азотной кислотой на водяной бане, затем размешивается с водой и после некоторого стояния промывается путем декантации дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции. Затем илистый осадок медленно выпаривают и еще перед полным высыханием разрезают острым шпателем на небольшие кубики с длиной ребра около 2 мм. Их обкатывают либо вручную во вместительной банке, либо, что удобнее, на медленно вращающейся подставке. При этом кубики принимают шарообразную форму. Мелкую перекись свинца можно отделить от получившихся шариков путем просеивания; из этой пылеобразной части при помощи смачивания, разрезания и т. д. можно получить еще новые количества зернового препарата.

Совершенно недопустимо прибегать для облегчения процесса зернения к каким-либо склеивающим веществам. Эти препараты стоили мне много времени и труда, пока я не убедился путем сравнения с чистыми препаратами, что они являются причиной слишком высоких результатов для количества углерода. Наличие склеивающих веществ узнается по большей твердости и темному цвету зерен.

Мои наблюдения вплоть до 1921 г., когда я окончательно убедился в их правильности, показали, что величина зерен перекиси свинца не лишена известного значения, так как с увеличением размеров зерен растет трудность полного удаления воды из них и тем самым увеличивается продолжительность предварительного прокаливания вновь наполненной трубки. Это обстоятельство заставило меня применять перекись свинца в более размельченном состоянии, а именно, как это уже делал Копфер¹, путем нанесения порошкообразной перекиси свинца на асбест. Для получения этого препарата я поступил следующим образом. Полученный после сливания воды илистый остаток перекиси свинца я перемешивал с «асбестом для тигля Гуча», очищенным прокаливанием и кипячением с азотной кислотой. Количество асбеста я подбирал таким образом, чтобы объем влажной массы удвоился или утроился. Полным выпариванием, высушиванием и последующим расщеплением двумя препараточными иглами получается рыхлая масса, которая даже после встряхивания в узкой трубке не распадается на составные части, несмотря на громадную разницу в их плотности.

Преимущество такого препарата заключается в том, что заполненная им трубка готова к употреблению после 1 или 2 час. прокаливания и даже при анализе веществ, весьма богатых водородом, бывает достаточно 100 см³ воздуха, чтобы после сжигания количественно перегнать воду в трубочку с хлористым кальцием. Кроме того по сравнению с зерновой перекисью свинца обаяривается большая независимость от температуры. Здесь же нужно заметить, что применение этого препарата влечет за собой небольшое изменение в набивке трубки.

Впрочем у асбеста, покрытого перекисью свинца, есть и недостатки, а именно — его быстрая изнашиваемость при сжигании многочисленных азотсодержащих соединений, так как содержание в нем активно действующей перекиси свинца сильно ограничено примесью объемистого асбеста. Фляшен-трегер (Flaschenträger) вынужден был значительно удлинить описываемую в дальнейшем полую гранату, чтобы можно было ввести в трубку более длинный слой препарата. Мы, наоборот, вернулись к первоначальной зерновой перекиси свинца, сохранив полую гранату прежних размеров.

¹ Kopper, Z. anal. Chem., 17, 32 (1878).

5. В качестве собственно окисляющей набивки для трубки применяется смесь, состоящая приблизительно из равных частей проволоочной окиси меди, несколько раздробленной в ступке, и мелкозернистого хромовокислого свинца. Эта смесь перед употреблением должна быть тщательно прокалена.

В последнее время я предпочел готовить хромовокислый свинец путем осаждения разбавленного раствора уксуснокислого свинца двуххромовокислым калием с последующим промыванием, отсасыванием и сушкой. Полученный таким образом пылевидный хромовокислый свинец вносится небольшими порциями при помешивании в тигель с сильно раскаленной проволоочной окисью меди. Прибавление хромовокислого свинца прекращают, когда каждый кусочек окиси меди будет равномерно им покрыт. Для этого требуется довольно значительное количество хромовокислого свинца. Благодаря этому получается более тонкое распределение и большая поверхность хромовокислого свинца. При применении такого препарата стенки сожигательной трубки портятся значительно меньше, чем при применении хромовокислого свинца в кусочках.

Наполнение сожигательной трубки для определения углерода и водорода

Перед употреблением трубку следует промыть хромовой смесью, затем — прополоскать дистиллированной водой и алкоголем и высушить при осторожном нагревании, просасывая через нее воздух.

Чистой стеклянной палочкой около 4 мм в диаметре с остро-срезанными краями проталкивают в трубку до самого носика комок серебряной ваты, образующей слой в 10 мм длиной. Затем той же палочкой к серебряной вате проталкивается небольшое количество свежeproкаленного асбеста, который защищает серебро от загрязнения пылью перекиси свинца. Для этого вполне достаточен слой асбеста в 2 мм. Затем насыпают слой зерновой перекиси свинца длиной 20—25 мм. При этом вся внутренняя поверхность трубки покрывается пылью перекиси свинца, которую необходимо удалить кусочком ваты, прикрепленной на конце длинной проволоки. После этого в трубку вводят тремя порциями свежeproкаленный асбест, образующий так называемую тормозящую пробку в 7 мм длины, утрамбовывая каждую порцию стеклянной палочкой. Назначение ее — создать в этом месте прибора наибольшее сопротивление для газов, благодаря чему достигается равномерное распределение газового потока по всему сечению трубки. Желательно перед дальнейшим наполнением трубки измерить сопротивление тормозящей пробки. Для этой цели достаточно присоединить трубку к U-образной трубке со счетчиком пузырьков и определить, достигает ли скорость проходящего через трубку воздуха 3—5 см³/мин при давлении в регуляторе в 50—70 мм. При этом нужно помнить, что заполненная трубка обладает большим сопротивлением в нагретом состоянии. Если применить при этом определении уже калиброванный счетчик пузырьков, то до-

статочно установить, достигается ли уже при настоящих условиях известная частота пузырьков воздуха. За тормозящей пробкой следует слой слабо спрессованной серебряной ваты в 30 мм длиною и затем маленькая, не слишком сильно спрессованная асбестовая пробка. Затем в трубку насыпают слоем около 140 мм смесь окиси меди и хромовокислого свинца и закрепляют ее после чистки оставшейся части трубки еще одной небольшой асбестовой пробкой. После этого опять идет серебряная вата слоем в 25—30 мм.

При применении перекиси свинца, нанесенной на асбест, необходимо несколько изменить набивку трубки, чтобы предохранить асбест от сильного сдавливания, что свело бы на-нет все преимущества этого препарата. На этом основании помещают в переднюю часть трубки, т. е. сразу за носиком, тормозящую пробку; за нею насыпают слой перекиси свинца, нанесенной на асбест длиною в 20—25 мм, не сдавливая его при этом, и затем — после протирания трубки — помещают слой серебряной ваты длиною в 30 мм, отделенный с обеих сторон маленькими асбестовыми пробками. Дальнейшее заполнение трубки идет так же, как было описано выше.

Теперь заполненную трубку для сжигания обертывают полоской асбестовой бумаги в том месте, где находится ближайший к перекиси свинца слой серебра и затем выдвигают эту часть трубки в полу гранату. Асбестовая бумага предохраняет от циркуляции воздуха между трубкой и стенкой гранаты, которая ведет к колебаниям температуры в этой части трубки. Выступающую из гранаты часть трубки помещают на штатив для сжигания так, чтобы она опиралась на обе его стороны и чтобы расстояние между гранатой и ближайшим концом штатива было не более 1 см. Таким образом часть второго слоя серебра лежит еще в зоне действия длинной горелки. Ту часть трубки, которая лежит на штативе, обертывают неплотно прилегающей железной сеткой длиною в 180 мм, а свободную часть трубки — такой же сеткой, но в 40 мм длины.

Открытый широкий конец трубки закрывают просверленной резиновой пробкой, слегка смазанной снаружи и внутри минимальным количеством глицерина. Затем в пробку вдвигают конический капилляр *Th* U-образной трубки (рис. 3 и 5), соединяя ее таким образом с регулятором давления и газометрами. После этого в течение нескольких часов прокалывают трубку, пропуская через нее попеременно слабую струю воздуха и кислорода. Непосредственно затем рекомендуется провести глухой опыт, чтобы убедиться в том, что соблюдены все условия для получения правильных результатов анализа.

Безукоризненно заполненная и прокаленная трубка при осторожном обращении может выдержать 200—300 анализов, если только предохранить ее от чрезмерного нагрева и не подвергать слой перекиси свинца действию более высокой температуры, чем 200°, что впрочем вряд ли может произойти. В том случае, если сжигают подряд вещества содержащие галоиды или серу, ближайший к лодочке слой серебра следует менять после 10—20 анализов.

Только что описанная и на первый взгляд кажущаяся довольно сложной набивка трубки является результатом как теоретических соображений, так и целого ряда опытов.

Ясно, что для сжигания веществ, содержащих только углерод, водород и кислород, достаточно лишь окислительная набивка. Для этой цели применяется главным образом окись меди, затем хромовокислый свинец и наконец платина в качестве контактного вещества, введенная впервые в элементарный анализ Коппером. Если же кроме того в анализируемом веществе содержится азот, то для улавливания или разрушения высших окислов азота, которые увеличением веса трубки с натронной известью обусловили бы неверные результаты анализа, — в нашем распоряжении имеется только два вещества — либо раскаленная металлическая медь, либо перекись свинца. Здесь надо только отметить, что применение раскаленной меди при микроаналитическом определении углерода и водорода в органическом веществе, сжигаемом в струе кислорода, влечет за собой еще большие трудности, чем применение ее при макроанализе, так как самого незначительного избытка кислорода достаточно, чтобы окислить металлическую поверхность меди. Поэтому перекись свинца оставалась для меня единственно приемлемым средством для надежной абсорбции окислов азота. Что же касается применения металлического серебра, то, как это было экспериментально доказано Эмихом¹, уже в 1892 г. оно является для этой цели совершенно непригодным. Сообщение различных исследователей о том, что они получали правильные результаты анализа азотсодержащих веществ, применяя серебряную спираль, не противоречит этому факту, поскольку дело касается amino-, imino- и т. п. соединений. Последние образуют при сжигании только элементарный азот, может быть также закись азота, но едва ли его высшие окислы. При сжигании же нитро- и вероятно также нитрозо- и оксизазосоединений приходится считаться с образованием высших окислов азота, почему только соединения такого типа и могут служить для разрешения этого вопроса. Если в состав анализируемых органических веществ входят еще галоиды и сера, то перекись свинца, применение которой рекомендовано и в этом случае, при найденной мною необходимой скорости газов, уже не всегда достаточно в особенности тогда, когда она уже содержит некоторое количество азотнокислого свинца. Лучшим поглощающим средством для галоидов является нагретое металлическое серебро; для поглощения окислов серы особенно пригоден хромовокислый свинец. Помещение обоих этих средств перед перекисью свинца освобождает ее от всех других задач, кроме абсорбции высших окислов азота. Возможность часто менять наиболее расходную переднюю часть серебряной набивки позволяет держать остальную часть трубки весьма продолжительное время чистой и вполне пригодной для анализов.

¹ F. Emich, Monatshefte f. Chemie, 13, 79 — 83 (1892).

Веществом, весьма пригодным для испытания различных набивок трубки, я обязан главному аналитику Баденской анилиновой и содовой фабрики, д-ру Биркенбаху (Birkenbach), который предоставил мне из коллекций главной лаборатории несколько граммов 1, 3, 4-трихлординитробензола. С этим препаратом я испытал также набивку трубки, предложенную д-ром Дубским¹, отступив от его указаний только в том, что помимо помещенного в самом конце трубки слоя серебра, я прибавил еще один, непосредственно прилегающий к лодочке, и вместо одной только окиси меди я применял смесь ее с хромовокислым свинцом. Кроме того на основании приведенных выше соображений, я поместил асбестовую пробку между первой серебряной набивкой и окисляющим слоем. Само собой разумеется, что для создания благоприятных условий, при помощи регулятора давления была установлена скорость газа в 3 см³/мин. Несмотря на отсутствие склянки Мариотта результаты анализа получились слишком высокие.

Найдено	для $C_6HCl_3N_2O_4$:	Вычислено:
1,00% Н	1,40% Н	0,37 % Н
29,79% С	29,93% С	26,53% С

Д-р Дубский имел любезность проанализировать тот же препарат, полученный им в чистом виде, как об этом свидетельствует его точка плавления. Анализы производились без перекиси свинца, только с помещенной внутри серебряной спиралью и одной окисью меди без хромовокислого свинца. Само собой понятно, что он не применял ни тормозящей пробки, ни регулятора давления. Вот полученные им результаты:

Найдено	для $C_6HCl_3N_2O_4$:	Вычислено:
1,17% Н 1,66 Н	1,38% Н	0,37% Н
28,54% С 29,86 С	30,68% С	26,53% С

Отклонение результатов анализов Дубского от теории еще значительнее, чем у меня. Объясняется это только тем, что наличие регулирующей струю газа тормозящей пробки, с одной стороны, и строго отрегулированная регулятором давления скорость движения газов, с другой, — обусловили лучшие результаты моих анализов; от применения этой пробки и регулятора мы не должны отказываться, особенно при сжигании веществ, содержащих галоиды и серу.

Эти результаты еще раз показали то, что уже давно доказал Эмих, т. е. что нагретое серебро не в состоянии разлагать высшие окислы азота. Они разрушили воззрение, к сожалению, почти также широко распространенное, как и боязнь перед применением перекиси свинца в органическом элементарном анализе. В заключение надо заметить, что трихлординитробензол многократно сжигался в нашей лаборатории с моей универсальной набивкой и при помощи моих аппаратов не только нами, но и всеми работавшими там лицами, и каждый раз получались правильные результаты. Это однако не значит, что предлагаемая Дубским упрощенная набивка трубки непригодна во всех случаях. Наоборот, как я уже убедился в Инсбруке, такая набивка с прибавлением хромовокислого свинца дает правильные результаты для веществ, не образующих при сжигании высших окислов азота, в том числе и для содержащих галоиды и серу. При этом все же необходимо обеспечить достаточное время соприкосновения продуктов разложения с раскаленными частями набивки, применяя тормозящую пробку, от чего отказывается Дубский.

Убеденный на опыте в правильности моих наблюдений, Дубский должен был в конце концов с ними согласиться и ввел поэтому в состав своей набивки перекись свинца, но по меткому выражению А. Шеллера (A. Schöller) как своего рода новост. Шеллер, совершенно независимо от меня собиравший свои наблюдения, следующим образом высказался о раз-

¹ D u b s k y, Cölthener Chemiker-Zeitung от 4 марта 1916 г.

личных изменений, предлагавшихся с течением времени¹. «Как уже утверждал Прэгль, надежные результаты анализа, особенно при трудно сжигаемых веществах, достигаются только в том случае, если количество анализируемого вещества не превышает 5 мг. Начинаящий легко впадает в ошибку, увеличивая количество вещества, чтобы облегчить работу. При тщательно установленных весах и при безусловно необходимой чистоте ошибка обуславливается не взвешиванием, но неполным сгоранием; эта возможность при малом диаметре трубки значительно увеличивается с возрастанием количества вещества. Кроме того нужно заботиться о достаточной сухости хлористого кальция и о влажности натронной извести. Трубка с натронной известью, наполненная непосредственно перед рядом сожжений, годится для 6 анализов, а хлоркальциевая для 20. При тщательной работе с количеством вещества около 2 мг получаются еще приемлемые результаты.

Так называемый упрощенный или полумикроанализ И. В. Дубского состоит в существе в увеличении количества вещества до 5–15 мг при отсутствии тормозящей пробки, регулятора давления и склянки Мариотта. Сначала отсутствовали также перекись свинца и полая граната, но затем они были снова введены в виде своего рода новости. Несмотря на приводимые соображения весьма сомнительно, чтобы увеличение количества вещества имело какое-нибудь преимущество; удаление тормозящей пробки и регулятора давления является безусловно ошибкой, так как они совсем не затрудняют работу, но, наоборот, весьма облегчают. Совершенно невозможно, чтобы при наличии тормозящей пробки в трубку, где газы находятся под давлением в 100 мм водяного столба, мог всасываться наружный воздух, возможность чего подробно излагает Дубский. Если затвор трубки для сожжения не абсолютно плотен, то при применении тормозящей пробки может образоваться только небольшая утечка кислорода. Резиновая пробка, если она не слишком сильно нагревается и не чересчур смазана глицерином, также не должна дать повод для ошибки; применение шлифа в этой части прибора совершенно излишне. Если пары сжигаемого вещества будут отброшены так далеко назад, то анализ во всяком случае потерян. Лучше всего от этого предохраняет регулятор давления, так как всякое внезапное образование больших количеств пара сжигаемого вещества сразу становится заметным благодаря уменьшению частоты пузырьков. Получение приемлемых результатов анализа по способу Дубского не может быть отрицаемо, но весьма сомнительно, чтобы он был действительно проще и легче, чем проверенный метод Прэгля.

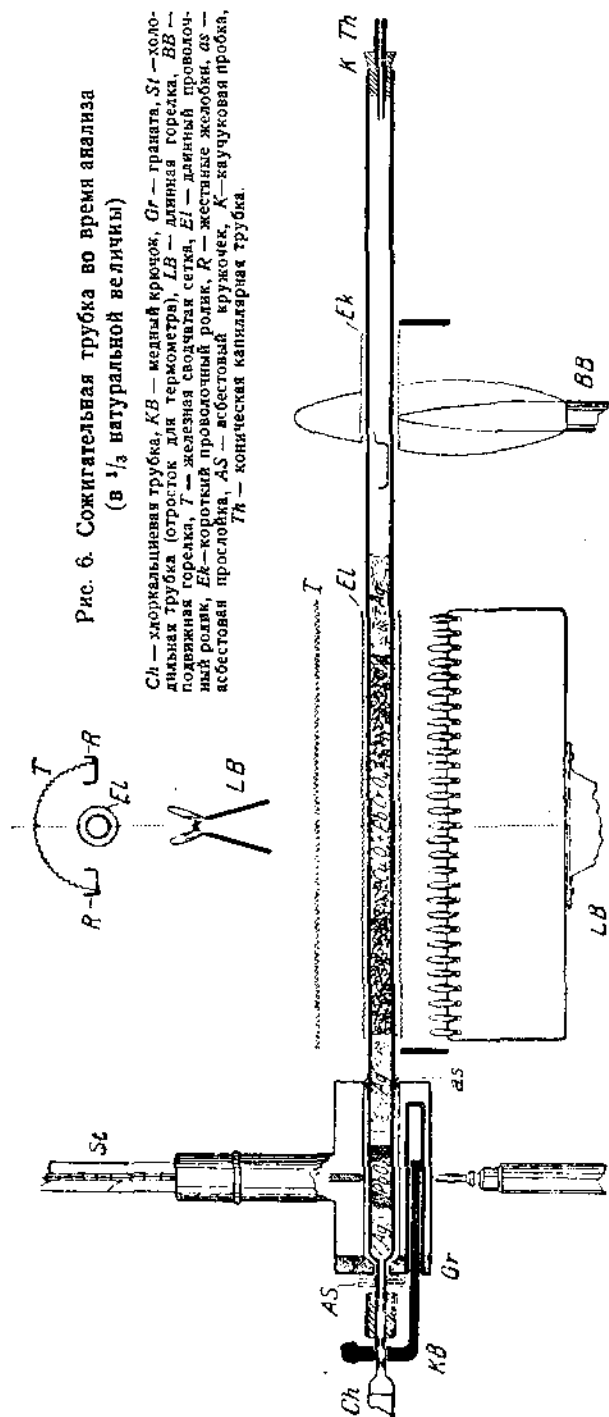
Граната и штатив для сожжения

Из предыдущего изложения видно, что перекись свинца является лучшим абсорбционным средством для высших окислов азота; поэтому мы не можем отказаться от ее применения, несмотря на то, что оно требует очень большой внимательности. Применение перекиси свинца особенно необходимо в тех случаях, когда анализируемое вещество содержит галоиды, серу и связанный с кислородом азот.

Перекись свинца обладает свойством поглощать воду, причем количество поглощенной воды уменьшается при повышении температуры. Количество связанной воды при каждой данной температуре является постоянной величиной. Поэтому, чтобы получить правильные результаты для водорода, нужно держать перекись свинца при постоянной температуре не только во время сожжения, но и при предварительном прокаливании трубки. Вначале я дости-

¹ A. Schöller, Zeitschr. f. angew. Chemie, 34, вып. 93 (от 22 ноября 1921 г.), стр. 582.

Рис. 6. Сожигательная трубка во время анализа
(в $1\frac{1}{3}$ натуральной величины)



гал этого при помощи массивного медного цилиндра, в центральное отверстие которого помещалась трубка для сжигания. Цилиндр благодаря своей форме был назван «медной гранатой». Температура гранаты измерялась вставленным сверху термометром. Подогрев до 180° производился снизу при помощи регулируемой микрогорелки. Эту массивную медную гранату при всей ее примитивности я советую и теперь применять везде, где можно, с уверенностью рассчитывать на постоянство газового давления.

Чтобы иметь возможность регулировать температуру и при меняющемся газовом давлении, механик Инсбрукского физиологического института Ф. К. Эйгнер (F. K. Eigner) сконструировал для меня полую гранату (Gr, рис. 6), в которой подходящая по температуре кипения жидкость поддерживается в постоянном кипении. Первоначально я пользовался керосиновой фракцией, ки-

пущей между 190 и 220°, но позднее по предложению Ф. Штраусса (F. Strauss) — техническим цимолом, который позволяет поддерживать постоянную температуру в 176° и кроме того обладает по сравнению с керосином другими преимуществами. Граната является прочно спаянным полым цилиндром в 65 мм длиной и 30 мм в наружном диаметре. Для помещения сожигательной трубки она имеет расположенную по оси цилиндрическую трубку диаметром в 11 мм. В верхней части гранаты укреплена восходящая стеклянная трубка St в качестве воздушного холодильника. Нагревание гранаты происходит при помощи микрогорелки. Помимо того вдоль всей гранаты проходит узкая трубка диаметром в 3 мм с вставленным в ней медным крючком KB, служащим для нагревания капиллярных сужений хлоркальцевой трубки Ch. Прочие детали устройства видны на рис. 3 и 6.

Вследствие высокой стоимости цимола я снова вернулся на некоторое время к применению керосина, однако после его основательной очистки. Обыкновенный керосин взбалтывается в делительной воронке от 3 до 5 раз с концентрированной серной кислотой, объем которой равен $\frac{1}{5}$ объема керосина, и затем тщательно промывается водой и раствором едкого натра. После сушки хлористым кальцием полученная жидкость подвергается дробной перегонке, причем собирают фракцию, кипящую при 170—200°. Даже после недельного употребления этот препарат почти не окрашивается. Мой бывший ассистент, д-р Цима (Zima), применяет для той же цели фенол, защищая его от влажности хлоркальцевой трубкой.

В последние годы мы применяли почти исключительно продажный декалин, который перед введением в гранату должен быть обезвожен хлористым кальцием и перегнан, так как малейшее присутствие воды ведет к неприятным толчкам. Однако после долгого употребления декалин осмоляется и поэтому необходимо время от времени подвергать гранату тщательной чистке, для чего лучше всего при одновременном нагревании промывать ее в следующем порядке: концентрированной серной кислотой, водой, алкоголем и хлороформом — до тех пор, пока эти растворители не перестанут окрашиваться.

Постоянство температуры перекиси свинца, необходимое для правильного определения водорода, вполне достигается при помощи полый гранаты. Здесь еще раз следует указать на необходимость обертывания части сожигательной трубки, находящейся внутри гранаты, полоской асбестовой бумаги шириной в 10 мм. Это предохраняет от циркуляции воздуха вокруг трубки, вызывающей колебания температуры. С другой стороны гранаты на носик сожигательной трубки надевают несколько асбестовых кружков AS для защиты соседнего резинового соединения от чрезмерного нагревания.

Заполненная трубка для сжигания, закрепленная при помощи асбеста в полый гранате, устанавливается вместе с последней горизонтально на такой высоте, чтобы выступающий конец ее мог свободно опираться на боковые стороны штатива для сжигания. Рас-

стояние между полый гранатой и ближайшей стороной штатива для сожжения, как это видно на рис. 6, не превышает 10 мм.

Стоящий на четырех ножках штатив для сожжения имеет в длину 250 мм. На боковых сторонах его сделаны два прямоугольных выреза для помещения сожигательной трубки, вдоль обеих продольных сторон — параллельно трубке и на одном с ней уровне — проходят два узких металлических желоба *R*, поддерживающие U-образно согнутую редкую железную сетку, которая образует над трубкой подобие туннеля *T* длиной в 180 мм. Это приспособление со времени первых опытов служит для равномерного нагревания трубки в ее заполненной части и никогда не давало повода к попыткам изменения. Подвижной туннель из железной сетки длиной в 50 мм, помещенный над передвигающейся горелкой, весьма полезен при сожжении трудносжигаемых веществ.

Нагреваемая заполненная часть трубки защищается от непосредственного соприкосновения с пламенем горелки, а также и от изгиба обернутой вокруг нее частой железной сеткой *EI*, имеющей в длину 190 мм.

Нагревание производится длинной горелкой *LB*, положение которой ясно показано на рис. 3 и 6. Она также сконструирована по моему предложению университетским механиком в Инсбруке Ф. К. Эйгнером и может чрезвычайно точно регулироваться с сохранением почти одинаковой высоты пламени по всей длине.

Делались попытки заменить газовый обогрев трубки для сожжения нагреванием при помощи электричества. По частным сообщениям подобного рода опыты производились в институте Г. Фишера (*H. Fischer*) в Мюнхене; они показали, что длинная газовая горелка может быть с успехом заменена электрической печью как при определении углерода и водорода, так и при описываемом в дальнейшем определении азота (микро-Дюма); что же касается подвижной горелки, то в обоих случаях безусловно следует отдать предпочтение газу, так как нагревание вещества тогда происходит более осторожно и постепенно и при постоянном зрительном контроле исследователя. Также и нагревание гранаты газовой микрогорелкой является наиболее простым способом.

Установка аппаратуры для определения углерода и водорода может производиться на любом рабочем столе. Для защиты поверхности стола от нагревания лучше всего служит покрытие этернитом. Желательно при этом, чтобы помещение, в котором производится сожжение, было обособлено от общего рабочего помещения. Для этого подходит весовая комната при условии установки аппаратуры у противоположной весам стены. Не следует устанавливать аппаратуру рядом с весами, так как благодаря нагреванию нулевое положение последних постоянно колеблется. С другой стороны, не рекомендуется производить сожжение в помещении, слишком удаленном от весовой комнаты, ибо абсорбционные аппараты подвергаются при переносе слишком большим температурным колебаниям.

Само собою разумеется, что есть не мало попыток применить

нагревание электричеством; сам я однако не ставил в этом направлении никаких опытов.

Абсорбционные аппараты

Как показали первые опыты, большое значение для постоянства веса абсорбционных аппаратов имеет устройство в них входных камер между капиллярными сужениями. Внешний воздух, диффундируя во входную камеру через капилляр соединительного отрезка, разбавляется в ней большим объемом сухого (соответственно не содержащего углекислоты) воздуха.

Выражаясь кратко, мы имеем здесь дело со ступенчатой диффузией. Для того, чтобы придать абсорбционным аппаратам удобную форму, я уже в 1912 г. применял для отделения входных камер от заполненной части аппарата впаивание стеклянной стенки с тонким отверстием посредине. Также уже в то время соединительные отрезки аппаратов имели по 2 капиллярных сужения, пространство между которыми имело одинаковое назначение с входными камерами. Более короткий аппарат для поглощения воды наполнялся хлористым кальцием. Набивка более длинного кали-аппарата (рис. 7) состояла из слоя мелкозернистого хлористого кальция длиной в 30 мм и рыхлого слоя стеклянной ваты, заполнявшего всю свободную часть за исключением пустого промежутка между ними длиной в 15 мм. Стеклянная вата должна была перед каждым употреблением смачиваться 50%-ным раствором едкого кали путем всасывания последнего через соединительный отрезок. Необходимость последующего промывания и высушивания соединительного отрезка и входной камеры делали употребление такого аппарата достаточно хлопотливым и неудобным. Другое неудобство этого абсорбционного аппарата состояло в том, что находящийся в нем хлористый кальций после частого употребления насыщался водой, которую необходимо было удалять нагреванием в вакууме, для чего лучше всего служил так называемый регенерирующий блок.

Все это давало повод к дальнейшему усовершенствованию, несмотря на то, что такой кали-аппарат обладал большим постоянством веса.

Переходом к современным абсорбционным аппаратам послужила замена смоченной едкой щелочью стеклянной ваты натронной известью.

Такие аппараты также давали безупречные результаты, но после каждых четырех или, самое большое, пяти сожжений их нужно



Рис. 7. Прямая поглотительная трубка для CO_2 (в натуральную величину).

было вскрывать и после замены набивки снова тщательно запаявать на паяльной лампе.

В октябре 1913 г., овладев искусством изготовления стеклянных шлифов, я получил возможность сконструировать абсорбционные аппараты новой формы, в которых новое наполнение осуществлялось путем разъединения и соединения пришлифованных частей трубки. Такой аппарат (рис. 8), имеющий форму трубки, снабжен на одном конце входной камерой в 10—12 мм длиной и соединительным отростком с двумя капиллярными сужениями (0,1 или самое большее 0,2 мм в диаметре). Открытый противоположный конец трубки закрывается пришлифованной пустотелой пробкой 10—12 мм длиной. Для соединения с внутренним пространством аппарата пробка имеет с одной стороны тонкое отверстие (0,2—0,3 мм в диаметре); с другой стороны к ней припаян соединительный отросток с двумя капиллярными сужениями. Средняя цилиндрическая часть абсорбционного аппарата имеет, как правило, наружный диаметр в 8 мм. Такой же диаметр имеют входная камера и шлиф. Длина соединительных отростков — 25 мм, а наружный диаметр — от 3,2 до 3,5 мм. Само собой разумеется, что для поглощения воды и углекислоты применяются аппараты одинакового типа. Они отличаются лишь длиной заполняемого пространства; в то время как у хлоркальциевой трубки оно имеет длину в 80 мм, у трубки с натронной известью — 100 мм, чем обеспечивается возможность выполнения большего числа анализов без перемены натронной извести.

Слишком широкие капилляры соединительных отростков следует сузить, размягчив в пламени микрогорелки. Слишком узкие капилляры, особенно опасные в отростке, непосредственно примыкающем к носику сожигательной трубки, расширяют, размягчив соответственное место и вдувая воздух через надетый на отросток кусок резиновой трубки; противоположный конец аппарата закрывают при этом резиновым колпачком.

Для получения плотного соединения шлифы абсорбционных аппаратов смазывают в слабо нагретом состоянии небольшим количеством расплавленной замазки Кренига для стекла. Выступивший наружу избыток замазки удаляют по охлаждении сначала механически и затем при помощи тряпки, смоченной бензолом. Замазка Кренига получается сплавлением одной части белого воска с четырьмя частями канифоли. Само собою разумеется, что аппарат, предназначенный для поглощения воды, должен присоединяться к носику сожигательной трубки стороной, противоположной шлифу. Согласно этому наполнение его производится в сле-

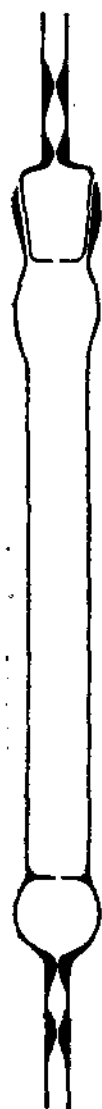


Рис. 8. Новая поглощательная трубка с пришлифованной пробкой (в натуральную величину).

дующем порядке: во избежание распыления хлористого кальция к стенке, отделяющей входную камеру, помещают вплотную небольшой комок ваты, затем кладут 2—3 крупных пористых куска хлористого кальция или за отсутствием его смесь мелкозернистого хлористого кальция с ватой слоем длиной в 10—15 мм и только после этого насыпают до шлифа мелкозернистый хлористый кальций, закрывают его ватой и замазывают шлиф. Применением крупного хлористого кальция с входной стороны хлоркальциевой трубки предупреждается возможность закупорки аппарата расплывающимся после долгого употребления препаратом.

На основании различных опытов рекомендуется перед наполнением абсорбционных аппаратов, а также и U-образной трубки подвергать хлористый кальций слабому прокаливанию в фарфоровой чашке на голом пламени. Если для поглощения углекислоты употребляется упоминаемый в дальнейшем аскарит, то предварительное прокаливание хлористого кальция становится совершенно необходимым условием для получения правильных результатов.

Теперь прибор наполняют углекислым газом, пропуская его в направлении будущего потока газа, т. е. со стороны непришлифованной соединительной трубки, и оставляют его под давлением CO_2 приблизительно на 10 мин. Удобнее всего это сделать путем присоединения аппарата к сожигательной трубке для определения азота, которая, как это будет описано в дальнейшем, постоянно находится под давлением углекислоты. После этого вытесняют углекислоту, просасывая в том же направлении 100 см³ воздуха, что легче всего сделать при помощи скляпки Мариотта, измеряя вытекающую при этом воду. Снаряженный таким образом абсорбционный аппарат может служить при ежедневном непрерывном употреблении свыше 50 раз до тех пор, пока вес его не увеличится на 100 мг.

В аппарат для поглощения углекислоты вводят сначала плотно спрессованный слой ваты длиной в 5 мм, на который насыпают мелкозернистый хлористый кальций слоем длиной в 30 мм и отделяют последний от дальнейшей набивки маленьким кусочком ваты. Затем насыпают до шлифа мелкозернистую натронную известь, закрывают ее куском ваты и замазывают шлиф. Применяемую для наполнения аппаратов натронную известь отсыпают в достаточном количестве из запасной банки в большую фарфоровую чашку и увлажняют при помощи пульверизатора; хранят влажную натронную известь в хорошо закрывающейся банке. Увлажнение натронной извести, как известно, необходимо для полного поглощения углекислоты, но оно не должно быть настолько чрезмерным, чтобы слипались отдельные кусочки.

Через своих американских учеников я в последние годы ознакомился с новым средством для поглощения углекислоты. Фирма А. Г. Томас и К^о¹ выпустила в продажу под названием аскарит

¹ Arthur H. Thomas Company, Laboratory Apparatus and Reagents, Philadelphia, West Washington Square, U. S. A.

(Ascarite) очень хороший препарат для этой цели. Наполненный аскаритом аппарат поглощает в среднем около 500 мг углекислоты, т. е. в 5—10 раз больше, чем соответствующее количество натронной извести. Процесс поглощения сопровождается отчетливым окрашиванием препарата, так что всегда можно судить по интенсивности окраски о степени годности данной набивки для предстоящего анализа. Однако применение аскарита связано с некоторым неудобством: использованная набивка удаляется из трубки не так легко, как натронная известь, так как одновременно с поглощением углекислоты происходит спекание и увеличение объема. Поэтому безопасное удаление набивки достигается только путем останова аппарата в течение ночи в слабо подкисленной воде. Механическое удаление набивки при помощи проволоки, совершенно безопасное для натронной извести, в данном случае почти невозможно.

Хотя при большом числе анализов, допускаемом одной и той же набивкой, это обстоятельство не имеет большого значения, все же следует указать на возможность безопасного удаления набивки сухим путем при применении смеси равных количеств аскарита и натронной извести.

Второе заслуживающее большого внимания обстоятельство, связанное с применением аскарита, заключается в том, что аскарит в противоположность натронной извести обладает чрезвычайно малой упругостью водяного пара. Вследствие этого хлористый кальций, применяемый при наполнении U-образной трубки и абсорбционных аппаратов, необходимо предварительно полностью обезводить путем слабого прокаливании в фарфоровой чашке на голом пламени. Иначе часть воды, содержащейся в набивке хлоркальциевой трубки, переносится во время сожжения в аппарат, наполняемый аскаритом, и, поглощаясь здесь, обуславливает получение слишком высоких значений для углерода. Фирма Е. Мерк в Дармштадте выпустила в продажу аналогичный аскариту препарат под названием натронного асбеста (Natronasbest).

Через наполненный аппарат так же, как через хлоркальциевую трубку просасывается при помощи склянки Мариотта 100 см³ воздуха. При этом можно в необходимом случае, как это будет указано подробнее в дальнейшем, ввести во внутреннее пространство притертой пробки аппарата маленькую каплю воды.

Не лишено интереса то, что наполненная по описанному способу хлоркальциевая трубка весит 6 г, трубка с натронной известью 7 г и с аскаритом — 9 г.

Наполненные абсорбционные аппараты закрываются подходящими резиновыми колпачками, хранятся около весов на металлической подставке для письменных принадлежностей, опираясь на нее только в двух точках.

Очистка абсорбционных аппаратов заключается в протирании соединительных отростков и внешней поверхности всего аппарата. Для этого применяют кусок стальной проволоки около 0,75 мм в диаметре с укрепленным на шероховатом конце комочком ваты,

плотно входящим в соединительные отростки. Обычно аппарат держат в левой руке при помощи маленького куска фланели, а правой вводят в соединительный отросток проволоку с ватой и протирают всю внутреннюю поверхность его, вращая аппарат и проволоку в разные стороны. Если перед чисткой и после нее производится контроль посредством лупы, то легко убедиться, что таким образом без труда удаляются маленькие почти незаметные для глаза кусочки резины от соединительных трубок. Для очистки наружной поверхности применяют 2 свежeweмытых влажных куска фланели величиной в 1 дм² и 2 или, еще лучше, 4 хорошо вымытых и высушенных куска замши. Те и другие для защиты от пыли хранят в большой стеклянной банке около весов. Сначала аппарат тщательно протирают кусками влажной фланели, находящимися в обеих руках, и затем таким же образом замшей до ощущения легкого скольжения. Если во время протирания замшей заменить первую пару кусков ее второю, то это состояние достигается гораздо скорее и полнее и избегается чрезмерное нагревание аппарата руками. Движения при протирании должны быть частью вращательными, частью направленными от середины аппарата к соединительным отросткам, но никоим образом не в обратном направлении.

Здесь следует отметить, что при некотором навыке этим способом можно удалить мельчайшие следы загрязнений, часто не превышающих по весу нескольких сотых долей миллиграмма. Но здесь необходимо подчеркнуть, что слишком сильное протирание приводит к ошибке, на которую будет указано в дальнейшем.

Поэтому энергичная чистка аппарата допустима только перед сожжением. Во время сожжения следует по возможности меньше касаться аппаратов руками; благодаря этому после сожжения достаточно хотя и тщательная, но быстрая очистка без чрезмерного надавливания.

Совершенно необходимо фланель и замшу по мере их загрязнения мыть в теплой воде с мылом и несколькими каплями аммиака, а затем тщательно выжимать. Замшевые куски должны быть после этого повешены на ночь для просушки. Кроме того следует, как правило, тщательно мыть руки перед каждым взвешиванием абсорбционных аппаратов.

Каждый аппарат во время чистки претерпевает кажущееся уменьшение своего веса, что зависит главным образом от нагревания его внешней поверхности. Вследствие этого вес аппарата довольно заметно увеличивается в течение первых 5 мин. непосредственно после чистки (на 0,1 мг или даже больше). В последующие 5 мин. увеличение веса не превышает несколько сотых миллиграмма и наконец через 15 мин. вес аппарата достигает постоянной величины, остающейся при соблюдении всех необходимых условий без изменения в течение получаса. После чистки к аппаратам не следует прикасаться руками; для перенесения их на весы употребляется специальный держатель из алюминиевой проволоки (рис. 9).

Таково типичное состояние абсорбционных аппаратов после

чистки. В очень редких случаях наблюдалось, что непосредственно после чистки аппараты показывают больший вес, который, уменьшаясь, достигал через некоторое время постоянного значения.

Исследование этого явления, произведенное совместно с К. Бруннером (К. Brunner) показало, что оно происходит вследствие применения при чистке слишком сухой замши, благодаря чему аппарат получает электрический заряд. Этого можно избежать, помещая время от времени на 1 час в стеклянную банку, служащую для хранения замши, кусок влажной фланели.

Постоянство веса абсорбционных аппаратов, достигаемое ими при правильной работе через 10—15 мин. после чистки, должно сохраняться также после всех операций, которым они подвергаются



Рис. 9. Держатель для перенесения поглотительной трубки к весам (в натуральную величину).

во время анализа или глухого опыта, включая и новую чистку. Это имеет место лишь тогда, когда температура весовой комнаты одинакова или выше температуры помещения, в котором производится сжигание. В противном случае при перенесении аппаратов в более холодную весовую комнату в них всасывается вместе с воздухом измеримое количество водяного пара, несмотря на предохраняющее действие входных камер. Этим обуславливается ошибочное увеличение веса на 0,03—0,07 мг. Для хлоркальциевой трубки такая ошибка не имеет большого значения, так как только девятая часть привеса соответствует водороду. Иначе обстоит дело с аппаратом для поглощения углекислоты; поэтому для предохранения от нагревания во время сжигания его обертывают двумя слоями фланели, смачиваемой по временам холодной водой. Такая же ошибка может произойти вследствие слишком энергичной чистки; нагревающийся при этом сухой воздух внутри аппарата отчасти заменяется при охлаждении влажным комнатным воздухом. В душные летние дни можно наблюдать, что, несмотря на все предосторожности, трубка с натронной известью все время показывает увеличение веса, достигающее за 1 час 0,02 мг, а иногда и несколько

большей величины. Это явление можно вполне устранить, помещая в полость притертой пробки аппарата небольшую каплю воды. Воду вводят через соединительный отросток, просасывая воздух через свеженаполненный аппарат (см. выше); при этом для полного переведения воды слегка подогревают капиллярные сужения. Снаряженный таким образом аппарат обладает постоянством веса и в душные летние дни благодаря тому, что вместе с выходящим при чистке через пробки воздухом испаряется такое же количество воды, какое при охлаждении входит в аппарат с противоположного конца.

Здесь следует упомянуть также о том, что мы одно время регулярно наблюдали такое явление: абсорбционные аппараты, находившиеся на подставке вне весов в течение времени, достаточного для выравнивания температуры, показывали непосредственно после перенесения на весы меньший вес (на 0,01—0,02 мг) и только через 2 мин. достигали постоянного веса. Это объясняется тем, что аппараты во время выравнивания температуры, находясь непосредственно над холодной мраморной доской, принимали более низкую температуру, чем внутри весов. Это явление устраняется при помещении подставки с аппаратами не непосредственно на мраморную доску, а на плохой проводник тепла, например на толстую тетрадь.

Наконец следует указать на обстоятельство, являющееся причиной неправильного соединения абсорбционных аппаратов друг с другом и с носиком сожигательной трубки. Это — неодинаковые диаметры соединяемых частей. В аппаратах моей конструкции внешний диаметр соединительных отростков составляет 3,2—3,5 мм. Разница в диаметрах двух соединяемых друг с другом частей никогда не должна превышать 0,5 мм, так как иначе между ними и соединяющими резиновыми трубками образуется «вредное пространство», ведущее, как это будет упомянуто в дальнейшем, к ошибкам.

Это обстоятельство является причиной того, что я предпочитаю делать носик сожигательной трубки путем припайки куска трубки 3,2—3,5 мм в диаметре того же сорта стекла, а не вытягиванием самой трубки.

В заключение я хочу описать абсорбционные аппараты системы Ф. Блюмера (F. Blumet) с двумя притертыми кранами. Аппарат состоит из тонкостенной стеклянной трубки длиной в наполняемой части около 135 мм. С двух концов перпендикулярно к продольной оси к ней припаяны соединительные отростки без сужений, направленные в противоположные стороны. Соединительные отростки сообщаются с внутренним пространством аппарата через отверстие в притертых кранах (не менее 1 мм в диаметре) при соответствующем повороте последних. Такое устройство обеспечивает полную изолированность либикки аппарата от наружного воздуха, а поэтому и большее постоянство веса. К сожалению, чистка этих аппаратов, благодаря кранам, довольно затруднительна. В этом убеждает и то обстоятельство, что после однократного повертывания крана и последующей чистки аппарата вес его может изменяться на 0,020—0,105 мг. Этот недостаток связан с необходимостью применения смазки для кранов: с одной стороны, очень легко во время чистки выдавить и стереть небольшое количество ее, а с другой стороны, к ней прилипают частички пыли. Аппараты Блюмера, снабженные цинфами для соеди-

нения между собой и с носиком сожигательной трубки вместо применяемых мною резиновых трубок, обеспечивают более плотное соединение отдельных частей аппаратуры. Но трудности, возникающие при чистке большого числа шлифов и связанные с этим возможности ошибок, побудили меня после ряда опытов вновь вернуться к применению аппаратов моей системы. Следует заметить, что мое мнение о больших преимуществах моих аппаратов относится только к нашим климатическим условиям.

Б. Фляшентрегеру удалось устранить недостатки поглотительных аппаратов Блюмера следующим образом: удлиненные пробки кранов этих аппаратов снабжены на расстоянии 5 мм от отверстия кольцеобразными выем-

ками шириной в 2 мм и глубиной в 0,5 мм (рис. 10). Только нижняя часть крана смазывается ланолином (*Adeps lanae*). Выемки предохраняют от возможности выдавливания смазки наружу. Аппараты перед взвешиванием наполняются кислородом, благодаря чему сожжение можно вести исключительно в струе кислорода. Возможности ошибок при этом таковы: чистка аппаратов не очень удобна, так как при малейшей неосторожности очень легко могут выпасть краны. Если открыть кран после выравнивания давления еще один раз, вес аппарата может уменьшиться на 0,1 мг. Смазывание кранов требует больше внимания, чем замазывание шлифов моих аппаратов. Для этого наносят небольшое количество жира в гнездо крана при помощи микрошпателя и затем вставляют совершенно чистую пробку. После окончания сожжения краны должны быть повернуты на 180° , а после чистки и охлаждения, непосредственно перед взвешиванием, один из кранов открывают на одно мгновение для выравнивания давления. Прикасаться к ручкам кранов и соединительным отросткам при этом можно вполне спокойно. Во время анализа оба аппарата соединяются вместе резиновым кольцом, которое охватывает их с некоторым напряжением. При помощи проволоочной петли аппарат подвешивают на небольшом штативе и защищают от нагревания ширмой из асбестового картона. Мне кажется, что абсорбционные аппараты системы Фляшентрегера, несмотря на большую трудность их очистки, в тропических странах имеют преимущества перед моими,

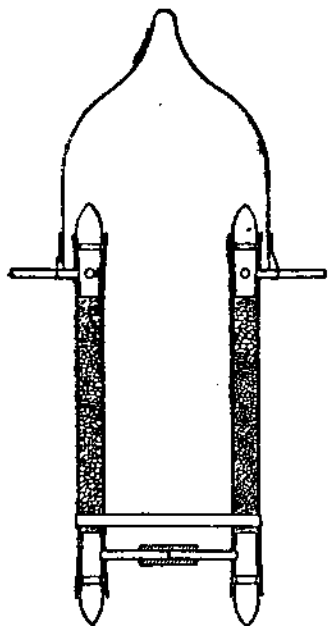


Рис. 10. Поглотительный аппарат по Фляшентрегеру.

так как абсолютная изолированность их внутреннего пространства лучше обеспечивает постоянство их веса.

Склянка Мариотта

Этот прибор служит для образования в абсорбционных аппаратах определенного, легко изменяемого, уменьшенного давления, соответствующего их сопротивлению. Благодаря этому газы в резиновом соединении между трубкой для сожжения и хлоркальциевой трубкой находятся приблизительно под атмосферным давлением. Прибор состоит, как это видно на рис. 3 (MFI), из склянки емкостью 0,5—1 л с тубулусом у дна, в котором при помощи корковой пробки укреплена узкая стеклянная трубка с наружным диаметром в 3 мм, которая может вращаться как одноплечий рычаг. Если просвет

трубки шире 2 мм, то затрудняется элиминение ее водой при опускании. Длина трубки должна быть не меньше высоты склянки.

Свободный конец ее согнут под прямым углом. Не следует применять резиновой пробки в этой части прибора благодаря ее пружинящему действию, так как сливная трубка должна совершенно свободно поворачиваться в пробке и сохранять любое приданное ей положение. Наоборот, верхнее горло склянки закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями. Одно из них закрыто при сожжении стеклянной палочкой, которая в остальное время должна выниматься, так как при повышении комнатной температуры расширяющийся в склянке воздух будет вытеснять воду, несмотря на высоко стоящую сливную трубку. Через второе отверстие, как это видно на рис. 3, проходит доходящая до дна дважды согнутая под прямым углом капиллярная трубка, имеющая не менее 2 мм в просвете с соответствующим внешним диаметром.

Кусок резиновой трубки соединяет выходящий наружу конец капилляра с маленькой хлоркальциевой трубкой (рис. 11), которая во время сожжения присоединяется обыкновенной резиновой трубкой к трубке с натронной известью.

Соединительные резиновые трубки

Возможность получения плотного соединения хлоркальциевой трубки с носиком трубки для сожжения, с одной стороны, и с трубкой с натронной известью с другой, — требует особенно подробного обсуждения.

Только путем бесчисленных утомительных опытов и горьких разочарований постепенно было установлено, что резина, будучи благодаря эластичности незаменимым материалом для органического микроанализа, по целому ряду других свойств весьма неподходяща для этой цели. Недостатки ее таковы: 1) гигроскопичность, 2) пористость (первоначальная или возникающая при употреблении вследствие образования трещин и капилляров), 3) проницаемость для углекислоты.

Гигроскопичность явно обнаруживается во время глухого опыта. Если он производится без каких-либо предварительных мер предосторожности, то трубка с хлористым кальцием увеличивается в весе приблизительно на 0,1 мг, даже если трубка с натронной известью не обнаруживает при этом никакого привеса. Увеличение веса хлоркальциевой трубки не имеет места, если резиновая трубка, соединяющая ее с трубкой для сожжения будет предварительно высушена в вакууме или, еще лучше, если она уже во время прокалывания будет находиться продолжительное время на носике сожгательной трубки. Отсюда можно сделать вывод, что обычная резина содержит значительное количество влаги. Однако в дальнейшем энергичное высушивание резиновой трубки перед

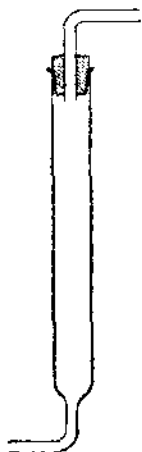


Рис. 11. Хлоркальциевая трубка (в натуральную величину).

анализом оказалось нежелательным, так как при сожжении веществ с большим содержанием водорода в результате получалось слишком малое количество воды. Это явление также объясняется поглощением воды, которая в таких случаях слишком долго соприкасается с высушенной резиной и при малой продолжительности анализа не успевает вполне удаляться струей горячего воздуха.

В результате поисков подходящего материала для соединений между абсорбционными аппаратами и трубкой для сожжения был найден способ предварительной обработки тех же резиновых трубок, который настолько уменьшает их недостатки, что приемлемые результаты анализа часто получаются и без применения склянки Мариотта, т. е. без какого-либо регулирования давления газов в аппаратуре. Для приготовления резиновых соединений берут толстостенную резиновую трубку около 8 мм в наружном диаметре и 2—2,5 мм в просвете. Более узкий просвет нежелателен, так как сильное растягивание резины при надевании на соединительные отростки также вредит ее целости, как и бесполезное чрезмерное сжимание. Внутренняя поверхность трубок должна быть совершенно гладкой и без следов шва; цвет резины безразличен. От такой трубки отрезают кусок длиной в 20 мм для соединения сожгательной трубки с хлоркальциевой трубкой и кусок длиной в 25 мм для соединения абсорбционных аппаратов и бросают в колбу с расплавленным техническим вазелином. Из колбы выкачивают воздух, соединив ее с водоструйным насосом, и нагревают на кипящей водяной бане. Как только вспенивание прекратится, в колбу снова впускают воздух, чтобы дать возможность расплавленному вазелину проникнуть во все поры трубок. Выкачивание и впускание воздуха повторяют до тех пор, пока при самом полном вакууме из резины больше не выделяется пузырьков воздуха. Такая обработка резины продолжается от $\frac{1}{2}$ до 1 часа. Затем еще горячие трубки вынимают из вазелина, протирают их внутри и снаружи и наконец для придания им большей прочности, а также для предохранения от нарушающих их целость сдавливающих обертывают прочной бумагой. Для этого поступают таким образом: нарезают полоски лисчей бумаги, ширина которых немного превышает длину соответствующей трубки, смазывают всю поверхность полоски каким-нибудь клеем — лучше всего клейстером — и затем после смачивания обертывают ею, начиная с одного конца, соответствующую трубку так, чтобы бумага без складок и промежутков охватывала ее 5—10 слоями. После 24-часовой сушки в прохладном месте выступающие края бумаги обрезают острыми ножницами; готовые трубки сохраняют около весов. Перед каждым употреблением их протирают внутри кусочком ваты, смоченной небольшим количеством глицерина. Вслед за этим необходимо удалять всякий избыток глицерина кусочком сухой ваты.

После всего описанного выше нет ничего естественнее мысли попытаться избежать применения резиновых трубок, заменив их для соединения абсорбционных аппаратов стеклянными шлифами. Как ни казалась заманчивой мне на первое время эта мысль, я должен был ее отклонить уже в начале разра-

ботки микроанализа, не желая вводить лишних осложнений. Меня весьма обрадовало сообщение покойного Шрадера (Schraeder) из Гейдельберга от 17 марта 1917 г. о том, что он, применив впервые стеклянные шлифы, убедился в отсутствии каких-либо преимуществ перед соединением при помощи резиновых трубок, обработанных по моему способу.

Несмотря на это, Э. Мюллер и Г. Вилленберг¹, а также другие позже ввели шлифы для этой цели. Я думаю, что это нововведение несколько дешевле, чем шлифовка, которая в случае какой-нибудь поломки вероятно сделает неизбежной замену всего гарнитура. На большую трудность чистки притертых частей уже указывалось выше.

Замечу также, что в настоящее время фирма П. Хаак в Вене выпускает в продажу превосходные по качеству и размерам резиновые трубки для соединений. Их можно получать как не пропитанными, так и пропитанными вазелином. Вследствие большой прочности этих трубок их не нужно обертывать бумагой.

О необходимых соотношениях давления и скорости газов

Из отдельных приводимых выше замечаний следует, что для количественного перевода органического вещества в конечные продукты сжигания требуется некоторая минимальная продолжительность соприкосновения образующихся газов и паров с раскаленной набивкой трубки, другими словами, скорость газа в трубке для сжигания не должна превышать определенной максимальной величины. При многочисленных анализах трудно сжигаемых веществ, особенно холестерина, антрахинона и других подобных соединений было установлено, что скорость газа в 3—4 см³/мин обеспечивает полное сжигание.

Множество глухих опытов показало, что, несмотря на применение совершенно чистого кислорода и подвергнутых искусственному «старению» подводных трубок, оба абсорбционных аппарата увеличиваются в весе, если в них господствует пониженное давление. Наоборот, если при сжигании легко сгораемых веществ в абсорбционных аппаратах и особенно в соединительной трубке между аппаратами и трубкой для сжигания давление газов превышает атмосферное, то результаты анализа оказываются ниже теоретических. Получается впечатление, что в первом случае через нагретые резиновые соединения всасываются углекислота и водяные пары, а во втором случае происходит обратное явление.

В этом направлении были поставлены некоторые опыты, результаты которых не лишены интереса. Газовая бюретка, запечатанная ртутью, наполнялась углекислотой. Верхний конец бюретки закрывался резиновой трубкой с стеклянной палочкой. Уже через несколько минут было заметно уменьшение объема газа. При некоторой продолжительности опыта, несмотря на уменьшенное давление газа в бюретке, часто доходившее до 200 мм ртутного столба, газ исчезал из замкнутого пространства почти без остатка. Это же явление, только сильно замедленное, наблюдалось и при

¹ E. Müller u. H. Willenberg, J. f. prakt. Chemie, 99, 31, 44 (1919).

пользовании резиновой трубкой, пропитанной в вакууме вазелином. Если же бюретку, наполненную воздухом, не содержащим углекислоты, закрыть резиновой трубкой, находившейся продолжительное время в атмосфере углекислоты, которая затем удаляется из внутренней полости трубки кратковременным продуванием воздуха, то даже через несколько часов наблюдается изменение уровня ртути лишь на 1—2 мм. Из этого следует, что абсорбированная каучуком углекислота чрезвычайно быстро выделяется в свободную от нее атмосферу, т. е. что перемещение углекислоты в резине в направлении от высшего к низшему парциальному давлению происходит весьма быстро.

Эти опыты показывают, что избирательная способность каучука поглощать углекислоту и отдавать ее в сторону меньшей концентрации после пропитывания вазелином только уменьшается, тогда как гигроскопичность при этом почти вовсе исчезает; это следует из того, что обработанная резиновая трубка при глухом опыте, несмотря на нагревание на горячем носике трубки для сожжения, отдает в аппарат с хлористым кальцием только 0,02—0,04 мг воды.

Далее из этих опытов следует, что углекислота, поглощенная во время сожжения резиновыми соединительными трубками при последующем затем пропускании струи воздуха, свободного от углекислоты, почти без остатка удаляется из резины. По этим соображениям выравнивание давления при помощи склянки Мариотта было бы совершенно излишним. Однако иначе обстоит дело в том случае, когда при многократном употреблении в резиновых соединениях образуются различные неплотности, что происходит часто внезапно и незаметно; само собою разумеется, что тогда повышенное давление внутри системы ведет к потере углекислоты, а уменьшенное давление — к всасыванию внешнего воздуха.

Следовательно здесь идет речь о потере или, наоборот, привесе, обусловленных неплотностью резиновых соединений, будь то капиллярные трещины, образовавшиеся от частого употребления, либо первоначальная пористость резины. Во всяком случае, соединение между трубкой для сожжения и хлоркальциевой трубкой испытывает вследствие нагревания большие повреждения в процессе анализа, чем соединение между обоими абсорбционными аппаратами.

Применение склянки Мариотта вполне обеспечивает переведение продуктов сожжения анализируемого вещества в абсорбционные аппараты без потерь и посторонних примесей даже при наличии недостаточной плотности резиновых соединений между абсорбционными аппаратами и трубкой для сожжения.

Склянка Мариотта является таким образом предохранительным прибором, который избавляет нас от всяких забот об абсолютной плотности соединений между абсорбционными аппаратами и труб-

кой для сжигания и кроме того предоставляет еще другие преимущества¹:

1. Количество пропускаемого после сжигания воздуха можно точно измерить по количеству вытекающей из склянки Мариотта воды и тем самым определить момент полного перевода водяных паров в хлоркальцевую трубку.

2. При помощи склянки Мариотта очень удобно калибровать счетчик пузырьков.

3. Ею можно пользоваться для продувания через абсорбционные аппараты, после их набивки, медленной струи воздуха.

4. Склянкой Мариотта можно пользоваться при прокаливании пустой части трубки для сжигания, начиная с ее открытого конца.

Представим себе соотношение давления газов во всей системе. Давление, показываемое разностью уровней воды в результате, передается оттуда по трубке для сжигания, почти не уменьшаясь до того места, где за перекисью свинца находится тройная асбестовая пробка. Эта пробка вследствие создаваемого ею большого сопротивления для трения газов обеспечивает равномерность газового потока по всему сечению трубки и обуславливает внезапное падение давления, которое далее почти не изменяется вплоть до первого сужения трубки с хлористым кальцем.

Изобразив давление газов в системе кривой в прямоугольных координатах и, считая ординату, соответствующую атмосферному давлению, равной нулю, мы найдем, что в том случае, когда носик трубки для сжигания открыт и не присоединен к абсорбционным аппаратам, кривая давления между тормозящей пробкой и носиком почти совпадает с осью абсцисс. Но стоит только присоединить абсорбционные аппараты, как вследствие неизбежного повышения сопротивления скорость газов уменьшается, и кривая давления пойдет в этой части над осью абсцисс, параллельно ей. Для того же, чтобы кривая давления снова совпала с осью абсцисс, нужно создать на конце трубки с натронной известью некоторое постоянное разрежение. Эти соображения также приводят к необходимости применения склянки Мариотта, способ пользования которой для регулирования давления и скорости газов изложен в следующих трех правилах:

1. Присоединив склянку Мариотта к носику сжигательной трубки, определяют частоту пузырьков в счетчике, соответствующую скорости газов в 3—4 см³/мин. Такая скорость газа может быть получена при многих положениях регулятора давления при условии соответствующего наклона подвижной трубки на склянке Мариотта.

2. Разъединив трубку со склянкой Мариотта, устанавливают регулятор давления так, чтобы ранее определенная частота пузырьков была снова достигнута. Этому условию соответствует одно

¹ Следует отметить, что А. Шеллер (Zeitschr. f. angew. Chem., 34, вып. 93, стр. 582—от 22/XI 1911 г.) признал преимущества применения склянки Мариотта даже при абсорбционных аппаратах Бюнера, хотя они оказывают струе газа весьма незначительное сопротивление.

единственное положение регулятора, которое и сохраняется для данной трубки.

3. Если теперь присоединить к трубке абсорбционные аппараты без склянки Мариотта, то частота пузырьков уменьшается. Присоединив к аппаратам склянку Мариотта и меняя наклон ее подвижной трубки, устанавливают частоту пузырьков, которая была определена по 1 и 2 пунктам без абсорбционных аппаратов. Сопротивление абсорбционных аппаратов уравнивается при этом разрежением, создаваемым склянкой Мариотта. Здесь же нужно заметить, что увеличение разрежения на 5—10 мм по сравнению с необходимым менее вредно, чем положительное внутреннее давление в абсорбционных аппаратах, которое легко ведет к потере углекислоты и воды, тогда как несколько более сильное разрежение при безупречных резиновых соединениях дает правильные результаты. Это зависит от того, что пропитанная резиновая трубка почти совершенно непроницаема и оттого, что при уменьшенном внутреннем давлении в абсорбционных аппаратах появляется концентрически действующая сила резины, достаточная для того, чтобы закрыть небольшие неплотности. Наоборот, при несколько поврежденных резиновых соединениях, что особенно часто бывает в месте соединения сожигательной трубки с хлоркальциевой, чрезмерное разрежение приводит к слишком высоким результатам благодаря всасыванию внешнего воздуха.

Из всего вышесказанного видно, какое большое значение имеет качество соединительных резиновых трубок и как можно устранить их недостатки путем пропитывания их, а также путем правильного применения склянки Мариотта. Вследствие мировой войны мы вынуждены применять резину худшего качества; поэтому подчеркивание указанного выше обстоятельства имеет особенное значение еще и в настоящее время.

В будущем при наличии первосортных резиновых трубок можно отказаться от применения склянки Мариотта, но пропитывание вазелином совершенно необходимо и в этом случае. При этом для предохранения от внешнего влажного воздуха служит такая же, как и в случае применения склянки Мариотта, трубка с хлористым кальцием, присоединенная к трубке с натронной известью. Следует иметь в виду, что соединительные отростки этой трубки не должны иметь сужений или других препятствий для газа (рис. 11), так как этим избежается чрезмерное повышение давления в абсорбционных аппаратах. По тем же причинам не следует помещать в этом месте счетчика пузырьков, который здесь был бы совершенно излишним.

Результатом нашей работы является такое устройство аппаратуры для сжигания, которое в большей степени отвечает всем необходимым условиям, чем обычно применяемая аппаратура при микроопределении углерода и водорода. К особенностям нашей

аппаратуры следует отнести: 1) легко устанавливаемый регулятор давления кислорода и воздуха, поступающих в трубку для сжигания, который обеспечивает полное постоянство их скорости; 2) общепризнанная универсальная набивка трубки для сжигания; 3) тройная асбестовая пробка, которая обеспечивает равномерность газового потока по всему сечению трубки.

Постановка глухих опытов

Глухой опыт служит для проверки безупречности данной установки и для нахождения возможных ошибок.

Глухой опыт производится так же, как и настоящий анализ, с той разницей, что не вводится анализируемое вещество и отсутствует склянка Мариотта — последнее на том основании, что от возможного привеса трубки с натронной известью без уравнивания давления при помощи склянки Мариотта может потеряться лишь ничтожная часть. Так как для наполнения газометров пользуются кислородом, получаемым из жидкого воздуха, и чистым наружным воздухом, а резиновые трубки для подводки газов к прибору подвергаются искусственному старению, то глухой опыт имеет непосредственную целью определить достаточность предварительного прокаливании вновь наполненной или долго неупотреблявшейся трубки для сжигания. Именно при свеженаполненной трубке часто бывает, что даже после многочасового прокаливании абсорбционные аппараты получают значительный привес. В этом случае причиной увеличения веса трубки с натронной известью без сомнения надо считать недостаточность прокаливании перекиси свинца, которая, помимо обычного свойства удерживать абсорбированную воду, может содержать трудно удаляемые остатки азотной кислоты, применяемой при ее очистке.

Поэтому перед началом глухого опыта прокаливании свеженаполненной трубки с зернистой перекисью свинца следует производить в быстрой струе воздуха или кислорода по крайней мере в течение 6 час., а в случае применения перекиси свинца на асбесте — не менее 2 час. Хромовокислый свинец также может быть причиной увеличения веса абсорбционных аппаратов, если перед наполнением трубки он не будет основательно прокален в чашке.

Не всегда увеличение веса абсорбционных аппаратов указывает на недостатки набивки или применяемых газов и подводных трубок. Кроме этих недочетов прежде всего нужно упомянуть: слишком обильное смазывание глицерином соединительных резиновых трубок и недостаточную или неправильную чистку абсорбционных аппаратов после опыта. Именно эти ошибки часто являются у начинающих причиной получения слишком высоких результатов анализа. Кроме этих двух грубых ошибок особо надо указать еще на два момента, которые могут привести в затруднение и опытного исследователя. Это, во-первых, слишком низкая температура около весов, отчего при охлаждении аппаратов происходит всасывание внешнего влажного воздуха, и затем — неодинаковая степень су-

хости хлористого кальция в абсорбционных аппаратах и в U-образной трубке со счетчиком пузырьков. Это обстоятельство долго оставалось нам неизвестным, так как при частом употреблении набивка наших аппаратов менялась через сравнительно короткие промежутки времени. Иначе обстоит дело, когда заполненные аппараты долгое время лежат без употребления, хотя бы и закрытые резиновыми колпачками. Тогда происходит выравнивание влажности на протяжении всего слоя набивки. Например в применявшейся трубке с хлористым кальцием вода перемещается в направлении от входного отростка к выходному, так что при вторичном использовании проходящие через аппарат газы не достигают той степени сухости, которая достигалась первоначально, и свеженабитая трубка с натронной известью получает теперь при глухом опыте более или менее значительный привес. Если в таком случае повторить глухой опыт с соблюдением всех прочих необходимых условий, но с переставленными абсорбционными аппаратами, то трубка с натронной известью, присоединенная к носику трубки для сжигания, получит привес, а вес трубки с хлористым кальцием останется без изменений. В результате сжигания, произведенного с соблюдением всех необходимых условий, но при неодинаковой степени сухости хлористого кальция в абсорбционных аппаратах, будут получены слишком низкие цифры для водорода и слишком высокие — для углерода. Если же обновить набивку хлоркальциевой трубки, а в трубке для натронной извести и в U-образной трубке оставить уже бывший в употреблении хлористый кальций, переменив только натронную известь, то при глухом опыте с такими аппаратами наблюдается значительное увеличение веса первого аппарата, в то время как вес второго аппарата не изменяется. Приблизительно такие же результаты получаются при глухом опыте с переставленными абсорбционными аппаратами, а сжигание в этом случае, несмотря на правильное проведение его, дает в результате слишком высокое содержание водорода и слишком низкое — углерода. Основываясь на этих фактах, следует применять для наполнения всех частей аппаратуры совершенно одинаковый хлористый кальций лучше всего из одной и той же банки.

После каждого продолжительного перерыва в работе необходимо переменить набивку абсорбционных аппаратов и U-образной трубки. Благодаря этому избегают многих разочарований в дальнейшем¹.

Различные соображения

Далее я хочу сообщить ряд мыслей, которые для каждого желающего изучить метод имеют второстепенный интерес, на кото-

¹ Здесь следует вновь указать на тщательную работу Бека и Бокура, *Mikrochemie*, 6, 133 (1928).

рые в течение разработки микроаналитического определения углерода и водорода играли существенную и направляющую роль. Эти соображения касаются, во-первых, влияния неудовлетворительных резиновых соединений на результаты анализа при различных условиях и, во-вторых, — соотношений между давлением, скоростью газа и конструкцией абсорбционных аппаратов.

При пользовании непролитанными несколько пористыми, но не слишком поврежденными резиновыми трубками без применения склянки Мариотта ошибочное изменение веса трубки с патронной известью достигает 0,05 мг. Ясно, что при таких обстоятельствах приемлемые результаты анализа с навеской вещества менее 5 мг получаются лишь тогда, когда эта ошибка компенсируется другими ошибками, как например: недостаточной частотой воздуха и кислорода, употреблением новых не подвергнутых искусственному старению резиновых трубок для их подводки и применением абсорбционных аппаратов, увеличивающихся в весе при охлаждении. При сожжении большего количества вещества — около 10 мг — влияние такой ошибки будет настолько небольшим, что обусловленные ею неправильные результаты анализа будут в пределах допускаемых ошибок.

Следующие соображения подтверждают правильность этих выводов: при применении навески в 2,727 мг вещества 0,01 мг углекислоты соответствует 0,1% углерода. После некоторой практики можно добиться постоянства веса абсорбционных аппаратов моей конструкции в пределах 0,005 мг; следовательно при сожжении приблизительно 1 мг вещества получают еще вполне приемлемые результаты; ошибка в весе трубки с патронной известью, равная 0,005 мг, соответствует 0,1% углерода при навеске в 1,363 мг.

Насколько уменьшается влияние различных ошибок на результаты анализа при увеличении количества сжигаемого вещества, указывает следующий пример: при навеске в 11,908 мг ошибочный привес трубки с патронной известью в 0,04 мг обуславливает ошибку в углероде на 0,1%, а при навеске в 13,655 мг вещества ошибка в весе углекислоты, равная 0,1 мг (!), соответствует 0,2% углерода. В этом случае можно бы было применять при сожжении кислород, получаемый без особых предосторожностей из бертолетовой соли, и пользоваться новыми не подвергавшимися искусственному старению резиновыми трубками, не боясь перейти границу допустимых ошибок.

Как эти обстоятельства ни говорят в пользу применения больших навесок, все же преумножения остаются на стороне навесок, не превышающих 5 мг. Применять малые навески следует особенно тогда, когда в состав анализируемого вещества, кроме азота, входят еще галогены и сера, так как составные части набивки сжигательной трубки, служащие для их поглощения, расходуются в этом случае значительно медленнее (200—300 сожжений), чем при больших навесках. Даже если совсем пренебречь сроком службы набивки, одно только то обстоятельство, что при сожжении больших количеств вещества требуется более долгое напряжение внимания,

заставляет предпочитать малые навески анализируемого вещества.

Само собой разумеется, что при отсутствии склянки Мариотта соединительные резиновые трубки находятся под тем большим давлением, чем больше скорости протекающих газов. Из этого следует, что при очень малой скорости газа, равной $1-2 \text{ см}^3/\text{мин}$, даже при не совсем безупречных резиновых соединениях можно отказаться от применения склянки Мариотта; при такой скорости частота пузырьков в счетчике почти не изменяется от присоединения к трубке для сжигания абсорбционных аппаратов. Однако устанавливать такую скорость газов ($1-2 \text{ см}^3/\text{мин}$) не следует потому, что при этом очень трудно направлять образующиеся из сжигаемого вещества газы и пары в сторону абсорбционных аппаратов и часто, особенно при легко возгоняемых веществах, случается так, что образующиеся пары направляются в обратную сторону. При обычно же применяемой скорости газа в $3-4 \text{ см}^3/\text{мин}$ происходит уже значительное повышение давления в резиновых трубках, хорошо заметное по уменьшению частоты пузырьков в счетчике, появляющемуся после присоединения абсорбционных аппаратов. Малейшие недостатки резиновых трубок вроде тончайших капилляров дают при этом возможность выхода заметному количеству углекислоты. Поэтому в том случае, когда глухой опыт дает совершенно правильные результаты, т. е. абсорбционные аппараты, особенно трубка с натронной известью, не показывают никакого увеличения веса, в результате сжигания какого-либо чистого вещества, проведенного без склянки Мариотта, но правильного во всем остальном, для углерода получается значение по крайней мере на несколько десятых процентов ниже теоретического.

Обратное наблюдается в тех случаях, когда, несмотря на тщательное продолжительное прокаливание вновь наполненной трубки для сжигания, трубка с натронной известью все же получает небольшой ($0,03-0,05 \text{ мг}$) привес при глухом опыте. Причинами этого может быть или недостаточная чистота воздуха и кислорода или применение новых резиновых трубок для их подводки, или наконец недостаточно полное прокаливание пережиси свинца и возможно хромовокислого свинца, часто упорно удерживающих следы летучих кислот.

В таком случае в результате правильно проведенного анализа чистого вещества с применением склянки Мариотта содержание углерода получится на несколько десятых процента выше теоретического, тогда как при анализе того же вещества без применения склянки Мариотта содержание углерода получается вполне отвечающим теоретическому. Ясно, что таким результатам мы будем обязаны тому, что две противоположных ошибки взаимно компенсируют друг друга.

Чтобы избежать повышенного давления внутри соединительных трубок, кроме понижения скорости газа, есть еще другое средство — уменьшение сопротивления абсорбционных аппаратов. Это легко достигается путем расширения капиллярных сужений соединительных отростков и отверстий в разделяющих стенках между

входными камерами и внутренним пространством аппарата. Однако вследствие расширения капилляров соединительных отростков постоянство веса аппаратов более или менее нарушается. Правда, естественно увеличивая объем входных камер, можно восстановить постоянство веса, но это влечет за собой ряд других неудобств. Сильно затрудняется перевод воды из входной камеры хлоркальциевой трубки во внутреннее пространство, благодаря чему становятся возможными значительные потери. Большое количество влажного воздуха, наполнившего увеличенную входную камеру на противоположном конце хлоркальциевой трубки во время охлаждения аппаратов у весов перед сожжением, попадает во время сожжения в трубку с натронной известью и вызывает неправильное увеличение веса последней. Только та камера, которая находится у выходного конца трубки с натронной известью, может быть сильно увеличена без боязни каких-либо неприятных последствий. Такие аппараты отличаются даже особенно большим постоянством веса. Но для камеры, находящейся у входного конца трубки с натронной известью, т. е. для полый притертой пробки остаются в силе те же соображения, что и для пробки хлоркальциевой трубки. Как показывает опыт, объем входных камер должен быть не менее $\frac{1}{12}$ объема наполняемой части аппарата, при сужениях в 0,2—самое большее—0,3 мм в диаметре. Такие аппараты обладают достаточным постоянством веса и, судя по незначительному уменьшению частоты пузырьков в счетчике при присоединении их к трубке для сожжения, представляют небольшое сопротивление для проходящих газов. Результаты анализа, произведенного с ними без применения склянки Мариотта, но конечно с соблюдением всех необходимых предосторожностей, довольно посредственны: цифры для углерода, как правило, приемлемы, хотя и немного низки, но для водорода слишком низки. Очевидно конденсирующаяся вода либо всасывается в мельчайшие капиллярные трещины в резиновой трубке, примыкающей к трубке для сожжения, либо диффундирует через них в виде пара вследствие своего низкого молекулярного веса по сравнению с углекислотой (18 : 44).

Этих соображений достаточно, для того чтобы показать, что при конструировании абсорбционных аппаратов должен учитываться ряд противоположно действующих условий. Замечательно, что мне уже в 1911 г. удалось построить аппараты, которые по размерам своих отдельных частей и по общей конструкции являлись вполне совершенными; и только при последующих изменениях их были обнаружены описанные выше явления.

Уменьшение капиллярных сужений абсорбционных аппаратов приблизительно до 0,1 мм при сохранении всех прочих размеров ведет к значительному увеличению давления в системе, заметному по уменьшению частоты пузырьков в счетчике. Благодаря этому создаются еще менее благоприятные условия для количественного переведения продуктов сожжения. Кроме того слишком узкие капилляры (менее 0,2 мм) входного отростка хлоркальциевой

трубки легко закупориваются каплями конденсирующейся воды; вызываемый этим перерыв равномерного движения газов может повлечь за собой целый ряд других последствий, ставящих под вопрос успех всего сожжения. Если однако позаботиться о полном устранении внутреннего давления в абсорбционных аппаратах и в соединяющих их резиновых трубках, то этим можно сразу устранить все недостатки. Как аппарат, создающий разрежение, склянка Мариотта оказывает такую же услугу и в том случае, когда абсорбционные аппараты с менее узкими отверстиями соединены несколько поврежденными, слегка потрескавшимися резиновыми трубками; такие недостатки часто не сразу замечаются. Благодаря всему этому я считаю применение склянки Мариотта надежным средством для достижения полного успеха, конечно при соблюдении всех прочих условий, из которых на первом месте стоит удачное проведение глухих опытов с двояким расположением абсорбционных аппаратов.

Подводя итог всем изложенным выше соображениям, можно сказать, что для успешного микроаналитического определения углерода и водорода, кроме необходимости применения чистых газов и правильной набивки трубки, требуется строгое соблюдение следующих условий:

1. Степень сухости газа, поступающего в трубку для сожжения и выходящего из абсорбционных аппаратов, должна быть одинаковой. (Однородность хлористого кальция в U-образной трубке и в абсорбционных аппаратах.)

2. Каждая частица сжигаемых паров должна достаточно продолжительное время соприкасаться с горячей набивкой трубки. Это достигается, с одной стороны, благодаря действию тормозящей пробки, помещенной после перекиси свинца и обуславливающей равномерность газового потока, и с другой стороны, благодаря надлежащей установке регулятора давления (скорость газа при входе в трубку должна равняться 3—4 см³/мин).

3. Надо избегать частичной потери продуктов сгорания, а также примешивания к ним перед поступлением в абсорбционные аппараты посторонних газов. Выполнение этих условий зависит: а) от тщательного выбора и правильной обработки соединительных резиновых трубок, б) от совпадения диаметров соединяемых друг с другом стеклянных частей и в) от отсутствия в соединительных отрезках абсорбционных аппаратов давления, слишком превышающего атмосферное (правильное применение склянки Мариотта).

Подготовка вещества для анализа

Твердые вещества

Так как большинство анализируемых веществ, как правило, не гигроскопично, отвешивание можно производить прямо в откры-

той платиновой лодочки. Последние надлежащих размеров выпускаются в продажу фирмой Гереус¹. Для веществ, разрушающих платину, например тех, которые содержат галоиды, свинец и, особенно, мышьяк, — следует употреблять лодочки из фарфора или тугоплавкого стекла (Hartglas). Перед каждым сожжением лодочку погружают на некоторое время в пробирку с кипящей разбавленной азотной кислотой, прокалывают на платиновом крючке, висящем в пламени, и ставят затем на круглый медный блок диаметром в 40 мм со слегка вогнутой поверхностью, где она в несколько секунд вполне охлаждается. Такие блоки лучше всего держать в маленьких эксикаторах, где очищенные и взвешенные лодочки (с веществом или пустые) хранятся перед дальнейшим употреблением.

Приготовленную лодочку вынимают для взвешивания вместе с блоком из эксикатора, ставят около левой чашки весов и переносят лодочку на весы при помощи чистого пинцета. Блок перед взвешиванием следует удалять, так как малейшая разница в температуре между ним и внутренним пространством весов может

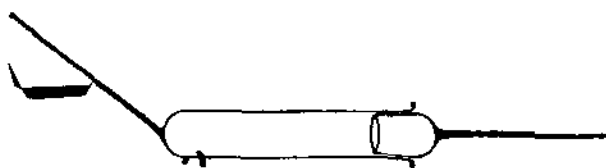


Рис. 12. Трубка для взвешивания (в натуральную величину).

вызывать отклонение последних от нулевой точки. После взвешивания, которое производят с точностью до 0,001 мг, лодочку переносят на чистую страницу тетради для записи анализов и кончиком перочинного ножа наполняют потребным количеством анализируемого вещества; навеску берут от 3 до 5 мг. Сжигать большие количества не только излишне, но и не рекомендуется, так как при этом необходимо слишком долгое напряжение внимания экспериментатора. В особых случаях можно получить правильные результаты и с количеством вещества, меньшим чем 3 мг. Если при глухом опыте убеждаются в безупречном соблюдении всех условий, то можно в случае необходимости успешно сжигать навески меньше 2 мг. Наименьшее количество вещества, с которым до сих пор было произведено вполне удачное определение водорода и углерода, равнялось приблизительно 1 мг!!

Перед перенесением наполненной лодочки на весы ее снова берут пинцетом и удаляют приставшие снаружи частицы вещества мягкой кисточкой, тщательно освобожденной от пыли. Взвешивание наполненной лодочки производится с такой же точностью, как и взвешивание пустой. Затем опять ставят медный блок около левой чашки весов, переносят на него лодочку и ставят в эксикатор.

При гигроскопических веществах как пустая, так и наполненная

¹ Heraeus in Hanau a. M (в Ханнау на Майне).

лодочка взвешивается в специальной трубке (рис. 12). Вследствие большой теплоемкости стекла рукоятки должны быть очень тонкими, чтобы как можно более уменьшить нагревание при прикосновении руками. Сама трубка должна быть высушена либо в эксикаторе, либо при высокой температуре. Лучше всего хранить ее в шкафчике при весах, где она принимает надлежащую температуру и степень влажности и всегда готова для взвешивания.

В нужных случаях лодочку с отвешенным гигроскопическим веществом помещают на некоторое время в вакуум-эксикатор с серной кислотой. После высушивания лодочку переносят в трубку для взвешивания; последнюю немедленно закрывают во избежание нового поглощения воды.

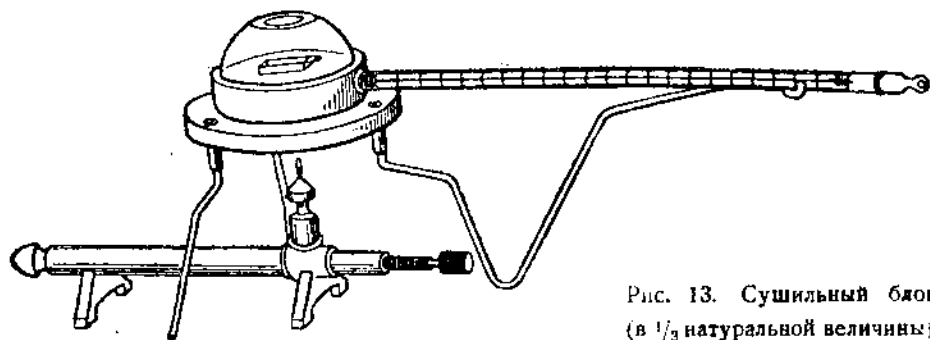


Рис. 13. Сушильный блок
(в $\frac{1}{3}$ натуральной величины).

Для высушивания при повышенных температурах и обычном давлении служит так называемый сушильный блок несколько больших размеров, чем блоки для взвешивания (рис. 13). Он также имеет вогнутую поверхность и кроме того радиальное отверстие, в котором при помощи полоски асбестовой бумаги укрепляется термометр. Блок лежит на эбритовом кольце с тремя ножками, отстоящем от стола на 5 мм. Одна из ножек удлинена кверху и служит поддержкой для выдающейся части термометра. Нагревание производится бесцветным пламенем микрогорелки, стоящей на столе под блоком. Существенным в его устройстве является то, что газ выходит из стеатитового наконечника, как у ацетиленовых ламп. Перемешивание газа с воздухом и обесцвечивание пламени происходит благодаря четырем боковым отверстиям в наконечнике. Регулирующим винтом пламя может быть уменьшено до размеров булавочной головки, не угасая при этом. Вследствие такой возможности регулировки удастся создавать постоянную температуру блока в пределах нескольких градусов. При пользовании прибором, например при определении кристаллизационной воды, лодочка с веществом, отвешенным с точностью до третьего десятичного знака, ставится на середину вогнутой поверхности блока и покрывается опрокинутой стеклянной чашкой для выпаривания.

При температурах, не превышающих 150°, показания термометра

достаточно точны; при более высоких температурах лодочка с веществом имеет более низкую температуру, чем та, которую показывает термометр. Сушильный блок может применяться также при препаративных работах, например в тех случаях, когда нужно быстро высушить небольшое количество влажного вещества для определения температуры плавления.

В особых случаях высушивание производится в вакууме при высокой температуре. Это достигается проще всего в так называемом микроэксикаторе (рис. 14). Он состоит из трубки длиной в 240 мм, имеющей в наружном диаметре 10 мм; в середине ее сделано капиллярное сужение. Одну половину трубки наполняют поверхность спрессованной ваты зернением хлористым кальцием слоем длиной около 50 мм, укрепляя его кусочком ваты. Открытый конец этой части трубки закрывают резиновой пробкой, через которую проходит тонкий капилляр. Последний имеет на конце, выходящем наружу, расширение овальной формы, плотно наполненное ватой. Пустая часть трубки служит для помещения в нее лодочки с высушиваемым веществом. Ее открытый конец плотно закрывают резиновой пробкой с небольшой хлоркальциевой трубкой; другой конец последней присоединяют к насосу. При выкачивании воздуха давление внутри части трубки, где находится лодочка с веществом, падает до минимума, свойственного данному насосу, если капилляр в середине трубки достаточно тонок; он должен пропускать лишь минимальное, но постоянное количество сухого воздуха внутрь трубки. Нагревание микроэксикатора производится в так называемом регенерирующем блоке (рис. 15), служащем также для сушки фильтровальных трубок при определении галлонов и подробнее описываемом в дальнейшем. Чтобы предотвратить вращение эксикатора вокруг продольной оси и опрокидывание лодочки, на ту часть трубки, где находится лодочка, надевают две пробки К, плотно прилегающие с обеих сторон к блоку. Для того чтобы эксикатор можно было ставить на стол, нижняя поверхность пробок делается плоской.

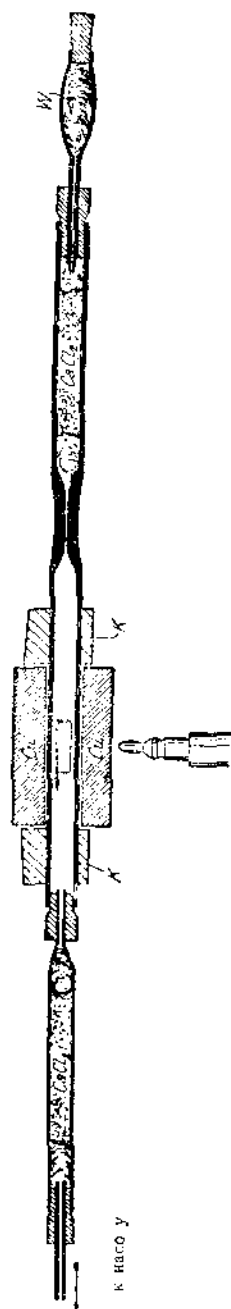


Рис. 14. Микроэксикатор (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

После высушивания закрывают винтовым зажимом резиновую трубку, ведущую к насосу, восстанавливают последний и ждут несколько минут, пока не выравняются давления. Затем еще горячий микроэксикатор переносят к весам, открывают пробку с хлоркальциевой трубкой, выдвигают лодочку при помощи платинового крючка немного вперед, быстро переносят ее пинцетом в приготовленную стеклянную трубку для взвешивания и сейчас же закрывают последнюю. Окончательное взвешивание производят по истечении 5 мин. после этого.

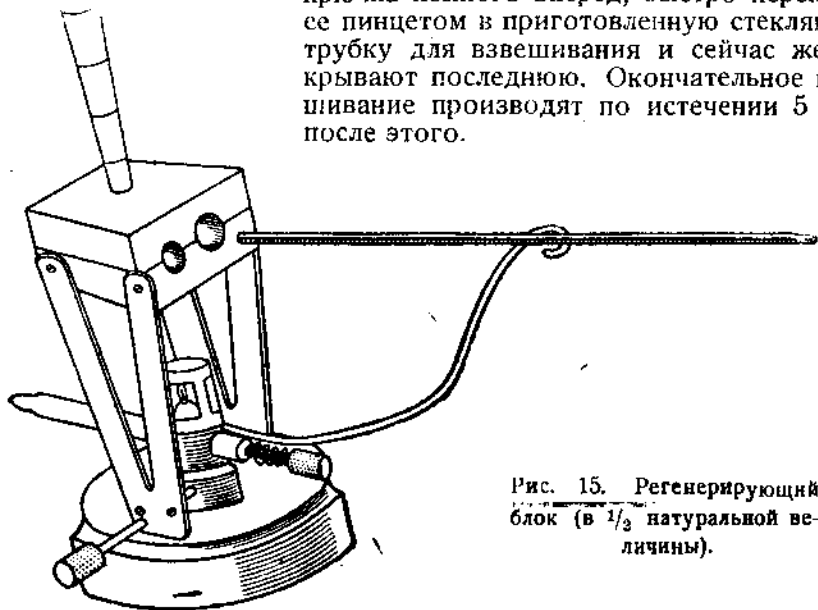


Рис. 15. Регенерирующий блок (в $\frac{1}{3}$ натуральной величины).

Жидкости

Для сжигания жидкостей готовят путем вытягивания старых очищенных пробирок тонкие трубочки, внутренний диаметр которых составляет около 1 мм. Их дальнейшая обработка производится на маленьком почти бесцветном пламени бунзеновской горелки; среднюю часть трубочки сплавляют в сплошную каплю (рис. 16, а), которую затем вытягивают в массивную палочку длиной около 25 мм (б) и разделяют последнюю пополам (с). Таким образом трубочка распадается на две равные части, из которых каждая снабжена массивной ручкой. Кончик ручки сплавляется в шарик. В трубочку вводят, вплоть до закрытого конца, кристаллик бертолетовой соли и осторожно приплавляют его к стенке d. Отступя на 6 мм от закрытого конца трубочки, ее размягчают и быстро вытягивают вне пламени в очень тонкий капилляр длиной в 10—15 мм, конец которого остается после отламывания открытым (е). Перед взвешиванием удостоверяются в наличии просвета при помощи лупы. После взвешивания с точностью до трех десятичных знаков трубочку нагревают, остерегаясь расплавить бертолетовую соль. Затем конец капилляра погружают в анализируемую

жидкость, которая всасывается внутрь при последующем охлаждении. Осторожно постукивая или вращая трубочку, заставляют вошедшую жидкость опуститься до самого дна. Лучше и быстрее всего это достигается на ручной центрофуге. Остатки жидкости на внутренних и наружных стенках капилляра удаляются во избежание потерь в дальнейшем. Для этого капилляр несколько раз быстро проводят через пламя горелки.

Открытый конец капилляра сплавляют в маленький шарик (рис. 16, б), после чего капилляр взвешивают. Разница между двумя взвешиваниями даст вес запаянной в трубочке жидкости с точностью до трех десятичных знаков.

Жидкости отвешиваются таким образом не только для определения углерода, но и для определения азота, галондов и серы. При определении галондов вместо бертолетовой соли применяется азотнокислый аммоний. При всех определениях, за исключением азота, трубочку с взвешенным веществом помещают после отламывания части ручки и вскрытия капилляра на узкую, длинную только что прокаленную полоску платиновой жести (рис. 16, г) и все вместе продвигают до соответствующего места трубки для сожжения.

При определении азота вскрытую трубочку помещают в окисленную спираль из медной сетки, о чем в дальнейшем будет сказано подробнее.

Несколько лет тому назад

мне удалось вместе с д-ром Г. Петридис (G. Petridis) из Александрии произвести в этой области некоторые улучшения и путем незначительным изменений добиться правильных результатов также при сожжении весьма летучих низкокипящих жидкостей. При этом оказалось необходимым удлинить трубочку и капилляр, каждый до 50 мм. Наполнение производится при почти горизонтальном положении предварительно нагретой пальцами трубочки; в то время, когда кончик капилляра погружен в анализируемую жидкость, среднюю часть трубки поме-

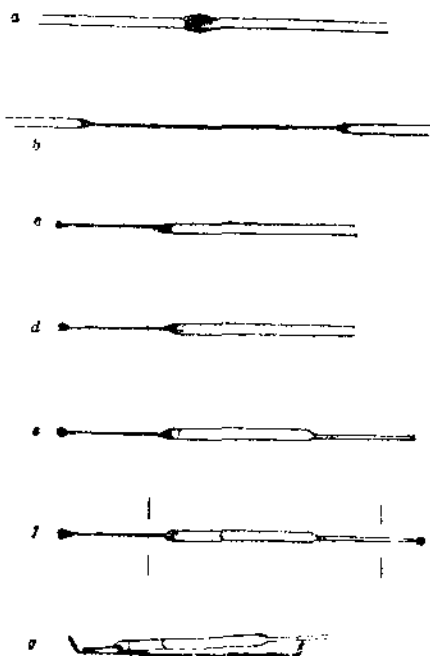


Рис. 16. Приготовление капилляра для отвешивания жидкостей (в натуральную величину).

a — обратное стекл. капилляр, b — вытягивание капилляра, c — выдвинутый капилляр, d — то же, с наплавленным на дно кристалликом KNO_3 , e — то же, с отпиленным широким концом, f — наполненный жидкостью и запаянный капилляр при взвешивании, g — капилляр в момент введения в сожигательную трубку (ложит в платиновую лодочку, которая отрезана).

щают в охлаждающую смесь, находящуюся на часовом стекле. Затем переносят трубочку в наполненный охлаждающей смесью цилиндр центрифуги, немного центрифугируют и заправляют открытый конец капилляра, пока трубочка находится еще в охлаждающей смеси. В этом случае при введении в трубку для сжигания капилляр не следует вскрывать, а также обламывать ручку; первое предохраняет трубочку от потерь, второе — от отбрасывания ее вплоть до резиновой пробки вырывающимся паром при последующем вскрытии капилляра в закрытой трубке для сжигания. После закрывания сожигательной трубки резиновой пробкой и получения правильного тока кислорода то место трубки для сжигания, где находится трубочка с жидкостью, охлаждают охлаждающей смесью и через некоторое время открывают запаянный капилляр, нагревая соответствующее место сожигательной трубки в пламени бунзеновской горелки. Существующего в трубочке давления достаточно для того, чтобы без толчка вскрыть размягченный конец капилляра. По удалении охлаждающей смеси трубочка понемногу опорожняется. В заключение нагревают некоторое время то место трубки, где находится бертолетова соль, для того чтобы сжечь последние остатки вещества. Таким путем нам всегда удавалось правильно проанализировать диэтиловый эфир. Сжигание хлористого этилена также почти всегда удавалось, хотя полученные цифры были несколько ниже теоретических, что я более всего склонен объяснить нечистотой применявшегося препарата.

Производство анализа

Ради экономии времени при сжигании лучше всего следовать систематическому порядку, выработанному в процессе многолетней работы, который правильно и целесообразно располагает во времени отдельные операции анализа.

Сначала открывают переднюю стенку и дверцы весов для выравнивания температуры и влажности и зажигают под трубкой для сжигания все три горелки, причем гранату подогревают подвижной горелкой до начала кипения наполняющей ее жидкости; затем удаляют каучуковую пробку вместе с U-образной трубкой и счетчиком пузырьков и тщательно протирают открытую часть трубки влажной ватой, укрепленной на спичке. После этого через открытую трубку просасывают при помощи присоединенной к носiku склянки Мариотта слабую струю комнатного воздуха и постепенно прокалывают подвижной горелкой всю свободную от набивки часть трубки, начиная с открытого конца. При этом для защиты стекла от непосредственного действия пламени употребляют короткую проволочную сетку. Когда, постепенно передвигая горелку и сетку, дойдут до набивки, то достаточно охладившийся к этому времени открытый конец трубки закрывают резиновой пробкой с U-образной трубкой и счетчиком пузырьков. Теперь удаляют склянку Мариотта и устанавливают оба регулятора давления на скорость газа в $4 \text{ см}^3/\text{мин}$. Во время установки не следует изменять

положение подвижной горелки, так как связанное с этим расширение и сжатие газа внутри трубки может повести к неправильному суждению о его скорости. После установки регуляторов начинают пропускать через трубку кислород, соответственно повертывая трехходовой кран.

Затем отвешивают анализируемое вещество так, как это было описано выше.

После этого вытирают абсорбционные аппараты (см. стр. 45) и кладут их на подставку около весов. Через 5 мин. после чистки хлоркальциевую трубку переносят на весы, которые вслед за этим закрывают. Окончательно взвешивают на десятой минуте.

Теперь снимают хлоркальциевую трубку и кладут на весы трубку с натронной известью, которую также оставляют в закрытых весах на 5 мин. и после этого взвешивают. Следовательно, в этом случае взвешивание производится через 15 мин. после окончания чистки.

Взвешенные абсорбционные аппараты еще у весов соединяют предназначенной для этого пропитанной вазелином резиновой трубкой, а на свободный соединительный отросток хлоркальциевой трубки надевают до половины резиновую трубку для соединения с носиком сожигательной трубки. После этого все — вместе с аппаратами и с находящимся в эксикаторе веществом — переносят к столу для сожжения.

Сначала присоединяют к носiku сожигательной трубки трубку с хлористым кальцием, удостоверяются еще раз в том, что все соединяемые между собой стеклянные части непосредственно соприкасаются, и затем включают склянку Мариотта, соединяя предохранительную хлоркальциевую трубку с трубкой, содержащей натронную известь.

Далее открывают трубку для сожжения, отодвигают высокий штатив с U-образной трубкой и счетчиком пузырьков, чтобы дать свободу движениям, и подносят одной рукой медный блок к нижнему краю открытого конца трубки для сожжения; другой рукой при помощи линейки переносят в трубку лодочку с веществом. Чистой стеклянной палочкой продвигают лодочку вперед, оставляя между нею и набивкой пустое пространство около 20—30 мм. Затем снимают резиновую пробку с канюляра счетчика пузырьков, вкладывают ее в трубку для сожжения, продвигают штатив с U-образной трубкой и вдвигают канюляр в отверстие пробки. Таким образом проще всего получается плотное соединение.

Теперь можно испытать плотность соединения отдельных частей аппаратуры. Для этого повертывают трехходовой кран на 45° и опускают подвижную трубку склянки Мариотта. О значительных неплотностях можно судить по непрерывающемуся появлению пузырьков воздуха в склянке. В таких случаях, правда очень редких, следует вынуть лодочку с веществом из трубки и проверить все соединения. Следует заметить, что положительный результат этого испытания не служит доказательством безукоризненности соединений.

Затем, убедившись еще раз в том, что соответствующий регуля-

тор давления наполнен кислородом, открывают кран и опускают трубку склянки Мариотта до тех пор, пока частота пузырьков в счетчике не сравняется с той, которая была до присоединения абсорбционных аппаратов (10 пузырьков в 1 сек.).

После этого опускают медный крючок полой гранаты на сужения хлоркальциевой трубки, обертывают трубку с натронной известью двойным слоем фланели, смоченной холодной водой, и приступают к сожжению вещества, нагревая сожгательную трубку полным бесцветным пламенем поставленной снизу подвижной горелки; при этом короткий проволочный ролик помещают так, чтобы его передний край приходился как раз над ручкой лодочки. Благодаря нагреванию трубки, сейчас же уменьшается частота пузырьков в счетчике; через некоторое время она достигает прежней величины.

Обычно уже через несколько минут наблюдают плавление, возгонку или обугливание ближайших к месту нагревания частиц вещества. Только после того как эти явления закончатся, сетку подвигают на несколько миллиметров вперед. Следует остерегаться делать это слишком поспешно, так как при внезапном образовании больших количеств газообразных продуктов разложения, заметном по полному прекращению движения кислорода в счетчике пузырьков, возможны большие потери вследствие отбрасывания части веществ в заднюю часть трубки вплоть до резиновой пробки.

Каждое продвижение горелки и сетки вперед сопровождается некоторым уменьшением частоты пузырьков, поэтому следует оставлять их на данном месте по крайней мере до тех пор, пока не установится прежняя частота. Поэтому необходимо внимательно следить не только за состоянием сжигаемого вещества, но также и за счетчиком пузырьков.

Вещества, которые обычно оставляют трудносжигаемый, содержащий азот уголь и поэтому причиняют при микроанализе значительные затруднения, при микроаналитическом определении углерода и водорода весьма легко сжигаются без остатка. Для этого нужно после продолжительного прокаливания удалить подвижную горелку, охладить лодочку и затем снова нагреть ее. Оставшиеся частицы угля полностью сгорают при этом, что большею частью сопровождается дождем искр.

После того как сожжение будет окончено и подвижная горелка будет придвинута вплотную к неподвижной, повертывая трехходовой кран, включают второй регулятор давления, предварительно наполненный воздухом. Начиная с этого момента, вытекающую из склянки Мариотта воду собирают в измерительный цилиндр. Затем еще раз быстро прокаливают всю пустую часть сожгательной трубки, отступя на 70 мм от резиновой пробки. Для этого требуется около 10 мин. Так как при скорости газа в 4 см³/мин для пропускания 100 см³ требуется 25 мин., аналитику остается еще около 15 мин., которые он лучше всего может использовать на взвешивание вещества во второй лодочке для следующего

анализа. Когда соберется 100 см³ воды, можно с уверенностью сказать, что углекислота и водяной пар полностью переведены в абсорбционные аппараты. Только при очень богатых водородом веществах (более 10% Н) рекомендуется оставлять абсорбционные аппараты в соединении с трубкой для сжигания на 5 мин. дольше. При употреблении перекиси свинца на асбесте и эта предосторожность излишня. Время, протекающее от начала сжигания до этого момента, равняется приблизительно 35 мин.

Теперь повертывают вверх подвижную трубку склянки Мариотта, снимают соединяющую ее с абсорбционными аппаратами резиновую трубку и удаляют горячий медный крючок с соединительного отростка хлоркальциевой трубки и фланель с трубки с натронной известью, затем, придерживая сожигательную трубку одной рукой, разъединяют ее другой рукой с абсорбционными аппаратами. Последние, неподвижно соединенные друг с другом средней резиновой трубкой, переносят к весам, где их снова чистят, досуха вытирают и оставляют для охлаждения.

Это время используют для того, чтобы вынуть лодочку из трубки для сжигания при помощи платинового крючка, вставленного в стеклянную палочку, и либо снова взвесить ее в случае необходимости определения золы, либо сейчас же прокипятить в разбавленной азотной кислоте. Повертывая трехходовой кран, снова включают кислород для того, чтобы наполнить им трубку для сжигания к ближайшему анализу.

Тем временем проходит 5 мин. после чистки абсорбционных аппаратов; хлоркальциевую трубку переносят на весы и через 10 мин. взвешивают. Затем заменяют ее трубкой с натронной известью, которая также остается в закрытых весах до окончательного взвешивания в течение 10 мин.

Взвешенные абсорбционные аппараты и вторая лодочка с веществом готовы для следующего анализа. Таким образом удастся с одной и той же аппаратурой производить анализы непосредственно один за другим, причем каждый анализ длится 50—55 мин.

Соли щелочных и щелочноземельных металлов, отвешенные в лодочке, накрывают небольшим количеством (на кончике перочинного ножа) двуххромовокислого калия. Препарат должен быть трижды перекристаллизован из горячей воды, причем выделяют его из горячего, насыщенного раствора, при помешивании и охлаждении, в виде мелкокристаллической муки; после высушивания нагревают почти до плавления, в нужном случае размельчают и хранят в эксикаторе над серной кислотой. В этих случаях следует особенно осторожно нагревать лодочку во избежание разбрызгивания расплавленного двуххромовокислого калия и загромождения трубки.

Если такие определения приходится делать часто, то рекомендуется применять для этой цели старую, почти отслужившую трубку для сжигания. После сжигания лодочку нагревают для очистки с крепкой серной кислотой и сернокислым калием в платиновой чашке.

Взрывчатые или особенно трудно сжигаемые вещества смешивают в лодочке со свежепрокаленной окисью меди, которую несколькими порциями (на кончике перочинного ножа) насыпают на уже взвешенное вещество и перемешивают прокаленной платиновой проволокой, имеющей в длину 1 см. Эта проволока оставляется, разумеется, в лодочке.

Сожжение золотых, платиновых и серебряных солей имеет большое преимущество в том отношении, что одновременно с определением углерода и водорода определяется также и соответствующий металл. Для этого необходимо лишь взвесить лодочку вторично после сожжения. Также просто определение меди, остающейся после сожжения в лодочке в виде окиси, легко удаляемой после взвешивания кипячением с разбавленной азотной кислотой. Однако в этом случае следует производить сожжение крайне осторожно, тщательно следя за тем, чтобы в трубке был все время избыток кислорода. Иначе возможно выделение металлической меди и сплавление ее с платиной лодочки; это приводит не только к слишком низким цифрам для меди, но и к неправильной порче лодочки. Гораздо безопаснее и надежнее определение железа в железных солях, при котором оно получается и взвешивается в виде окиси.

Сожжение ртутных соединений не требует никаких предосторожностей, так как обнаружено, что так называемая универсальная набивка трубки для сожжения, вопреки ожиданиям, задерживает всю ртуть и пропускает лишь конечные продукты сожжения углерода и водорода¹.

За много лет был только один случай, когда как при микро-, так и при макроопределении углерода и водорода пришлось встретиться с большими трудностями. Это было при сожжении полученного проф. Цинке (Zinske) октахлороктагидропериленина. Правильные результаты были получены лишь тогда, когда вещество сжигалось вместе с отвешенным, приблизительно в равном количестве, чистым пирамидоном. Повидимому в этом случае дело заключается в образовании трудно сжигаемых веществ, содержащих хлор, чему препятствует одновременно сжигаемый пирамидон.

Вычисление результатов анализа производится конечно путем логарифмирования. Один пример покажет начинающему, что и в каком порядке следует записывать в тетрадь для анализов. При этом само место цифр должно говорить о их значении. Вес тара и грузы конечно в запись не входят.

Первая разность дает навеску, вторая — вес воды и третья — вес абсорбированной углекислоты. Эти три вычисления следуют одно под другим на левой стороне страницы. Направо от них производятся вычисления с логарифмами по общей формуле:

$$\lg H\% = \lg H_2O + \lg \text{ фактора для H } + (1 - \lg \text{ навески}) \text{ и}$$

$$\lg C\% = \lg CO_2 + \lg \text{ фактора для C } + (1 - \lg \text{ навески}).$$

¹ Verdino, Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmung in solchen, Mikrochemie, 6, 5 (1928).

Рис. 17. Ртутный газометр ($1\frac{1}{2}$ натуральной величины).

G — газометр, oH — верхний кран, иН — нижний кран, St — наполнительная грубка, иА — газоотводная трубка, KTr — капиллярная воронка.

Пример:

Ализарин

12 IV 1929

3,318

0,123

3,195

49,00

97313

3,36% Н выч.

04 875

18,06

49553

3,29% Н найд.

0,94

51 741

-- 0,07

20,25

91 381

69,98% С выч.

12,05

43 573

69,99% С найд.

8,20

49 553

+ 0,01

84 507

Определение углерода и водорода с ртутным газометром

Ради полноты изложения, а также возможного исторического интереса, далее кратко изложено микроопределение углерода и водорода с помощью ртутного газометра; это отвечает также желанию моего дорогого, к сожалению уже умершего коллеги, И. Герцига (I. Herzig). Как уже указывалось выше, при первых удачных определениях углерода и водорода необхо-

димо было вследствие малой трубки собирать выходящие из кали-аппарата газы в особом ртутном газометре и затем снова пропускать их через раскаленную трубку для сжигания. Как показывает более детальное рассмотрение, условия сжигания органического вещества при этом существенно отличны от таковых при применении более длинной трубки, без ртутного газометра. Это

зависит от того, что газы, собранные в газометре, совершенно не содержат углекислоты; благодаря этому при вторичном пропускании их через раскаленную трубку создаются более благоприятные условия для полного сжигания трудно сжигаемых составных частей, чем при применении длинной трубки. Поэтому здесь следует дать краткое описание ртутного газометра и работы с ним.

Ртутный газометр (рис. 17) состоит из цилиндрического стеклянного сосуда G вместимостью в 100—120 см³, в верхней суженной части которого находится стеклянный кран ul , а над ним согнутая под прямым углом трубка h 4 диаметром около 3,5 мм. К полуциркульному дну газометра припаян с одной стороны стеклянный кран ul для сливания ртути, а с другой стороны — направленная вверх трубка St диаметром в 7 мм и длиной в 200 мм, оканчивающаяся сверху воронкой. Газометр укреплен на деревянной подставке таким образом, что горизонтальная часть верхней трубки приходится как раз на уровне носика сожигательной трубки, т. е. на расстоянии 215 мм от поверхности стола; загнутая вниз трубка нижнего крана находится над стеклянной чашкой для ртути. Необходимой принадлежностью является капиллярная воронка KTr ; это — толстостенная стеклянная трубка длиной около 100 мм, диаметром в 20 мм, которая снизу настолько сужена, что наполнение через нее газометра ртутью занимает не менее 20 мин.

Сожжение с ртутным газометром производится следующим образом. После введения вещества в трубку для сожжения и присоединения к последней обоих абсорбционных аппаратов соединяют верхнюю трубку наполненного ртутью газометра с абсорбционными аппаратами при помощи куска резиновой трубки. Открыв верхний кран газометра, начинают выпускать ртуть в подставленную снизу чашку, установив нижним краем скорость, не превышающую двух капель в секунду. Вертикальная трубка газометра позволяет контролировать давление внутри абсорбционных аппаратов. Согласно сказанному ранее оно должно быть не больше атмосферного, т. е. уровень ртути в вертикальной трубке должен быть не выше уровня в газометре; во время сожжения он не должен также опускаться ниже 5 мм (это соответствует примерно той разнице между уровнями (60 мм воды), которые применяются, как правило, со сляккой Мариотта). Сожжение производится обычным способом. Ко времени наибольшего поглощения углекислоты давление в газометре начинает быстро падать; чтобы избежать слишком низкого давления, следует закрыть сляккой кран газометра до тех пор, пока уровень ртути в вертикальной трубке не начнет снова повышаться, после чего снова выпускают ртуть в количестве двух капель в секунду.

После окончания сожжения и вторичного прокалывания пустой части трубки закрывают оба крана газометра, снимают с капилляра, проходящего через пробку в сожигательной трубке, резиновую трубку со счетчиком пузырьков и разъединяют газометр с абсорбционными аппаратами. Собранные в газометре газы пропускают затем второй раз через раскаленную трубку для сожжения. Для этого присоединяют верхнюю трубку газометра к капилляру в пробке, закрывающей трубку для сожжения.

Наливая ртуть в капиллярную воронку при открытом верхнем кране, вытесняют собранные газы с равномерной скоростью в трубку для сожжения. Когда газометр наполнится ртутью вплоть до верхнего крана, восстанавливают прежнее положение приборов, т. е. U-образную трубку со счетчиком пузырьков соединяют с коническим капилляром, а газометр — с трубкой для затравочной смеси и затем вместо кислорода пропускают через трубку воздух, установив скорость сливания ртути в 2 капли в секунду. После того как газометр наполнится воздухом, снимают абсорбционные аппараты и переносят их к весам.

IV. Газометрическое определение азота в малых количествах органических веществ

(Микро-Дюма)

При первоначальных опытах микроопределения азота, также описанных в моем, уже неоднократно упоминавшемся, первом сообщении об органиче-

ском микроанализе, объем азота, измеряемый в азотомере, приходится уменьшать на 10%, чтобы получать правильные результаты анализа. Причиной этого явления я считал вначале уменьшение свободного объема измерительной трубки вследствие прилипания к ее стенкам 50%-ного раствора едкого кали, служащего запирающей жидкостью. Однако специально поставленные опыты показали, что кажущееся увеличение объема измеряемого газа, обусловленное этой причиной, не превышает 2% (точнее — 1,70%) при употреблении измерительных трубок предложенного мною нового точного микроазотометра.

Для определения этой величины запаянная с одного конца стеклянная трубка, равного диаметра с измерительной, наполнялась из микро-бюретки водой, а затем, после высушивания, 50%-ным раствором едкого кали и наконец после выливания последнего — снова водой из бюретки. Разность между двумя измеренными объемами воды составляла в среднем 1,70% объема трубки.

Изучивший в Инсбруке методику органического микроанализа д-р В. Бруннер¹ уделял особое внимание этой поправке и весовым путем нашел ее равной 1,50% отсчитываемого объема газа; если прибавить сюда поправку на упругость пара раствора едкого кали, то можно округлить эту величину до 2%.

Все же при прежнем методе определения азота оставалось неясным происхождение 8%-ного избытка газа, падавшего на долю других влияний, который я вынужден был считать тогда «неизбежным». И только в результате ряда опытов была, во-первых, обнаружена постоянная пропорциональность величин этого избытка количеств получаемого азота и анализируемого вещества и, во-вторых, установлены причины этого явления и найдены средства для их устранения. Тем самым был разработан способ микроопределения азота, свободный от каких-либо эмпирических поправок и названный поэтому точным микро-Дюма, в отличие от прежнего эмпирического быстрого способа, применявшегося до 1912 г. Следует однако отметить, что старый способ давал в опытных руках вполне точные результаты.

Не содержащие азота вещества, взятые в количестве нескольких миллиграммов, давали при сжигании по скорому способу так мало газа, что объем его не достигал и одного деления микроазотометра. Но при большем количестве вещества, и особенно при очень быстром сжигании, получалось довольно значительное количество газа, горящего синеватым пламенем и сообщавшего разбавленной крови свойства раствора соединения окиси углерода с гемоглобином. Это заставило предположить, что получаемый при прежнем способе азот содержит окись углерода. Для подтверждения этого предположения смесь газов, получаемая при сжигании азотсодержащих веществ по старому способу, пропускалась в разбавленную кровь. Получаемый раствор также обладает реакциями, характерными для окиси углерода, из которых наиболее применима в данном случае реакция с сероводородной водой. Из этих опытов следует, что получаемый прежде 10%-ный избыток газов, который необходимо было вычитать из общего объема образующегося азота, состоит на $\frac{1}{4}$ из окиси углерода и, возможно, примеси других газов.

В дальнейшем я обратил внимание на то, что неправильное увеличение объема, собираемого в азотметре обуславливается не только слишком коротким временем соприкосновения горящих газов и паров с окисляющей частью набивки трубки, но что некоторое влияние на это оказывает иногда и восстановленная медная спираль. Это видно из следующего опыта.

В маленькую трубку для сжигания вводят восстановленную медную спираль, удаляют воздух при помощи углекислоты, получаемый в аппарате Киппа, нагревая в это время спираль, чтобы удалить из нее все абсорбированные газы, и предоставляет ей затем возможность остыть в струе углекислоты. Если присоединить теперь микроазотомер к трубке для сжигания, то видно как поднимающиеся пузырьки углекислоты исчезают почти без остатка. Но стоит только нагреть медную спираль, как пузырьки становятся больше и при достаточной продолжительности опыта набирается вполне измеримое количество газа. Очевидно, что здесь имеет место нарушение равновесия между углекислотой, окисью углерода и кислородом под влиянием раскаленной медной спирали. По-

¹ W. Brunner, Inaug.-Dissertation, Фрейбург (Баден), 1914 г., стр. 38—40.

все медные спирали действуют в этом отношении одинаково сильно; повидимому это зависит от большего или меньшего количества примесей, вероятно цинка к меди. Это нарушение равновесия остается неизменным независимо от того, заполнена ли трубка только металлической медью или перед медной спиралью находится большое количество накаливаемой окиси меди.

Совсем другой результат получается в том случае, когда большое количество окиси меди находится после медной спирали и самая передняя часть ее, у выходного конца трубки, оставлена вне действия нагревающего пламени. Таким путем достигаются благоприятные температурные условия для полного окисления окиси углерода и тогда поднимающиеся в микроазотометре пузырьки газа имеют настолько малые размеры, что даже при получасовой продолжительности опыта не набирается измеримого количества газа. Приняв диаметр поднимающихся в азотометре пузырьков газа равным 0,2 мм — при безукоризненно работающем аппарате Киппа легко получаются значительно меньшие пузырьки — легко вычислить, что объем каждого из них составляет около $0,004 \text{ мм}^3$, следовательно 250 таких пузырьков имеют объем, равный 1 мм^3 ($0,001 \text{ см}^3$); если же частота их не превышает одного в секунду, то за час набирается не более $0,014 \text{ см}^3$ газа.

Е. Людвиг (E. Ludwig) и Г. Гольдшмидт отчасти уже наблюдали эти явления и предлагали при определении азота по Дюма помещать перед восстановленной медной спиралью такую же окисленную. Они сообщали, что при каждом определении окисленная спираль более или менее восстанавливается и что результаты анализа получаются точнее, чем обычно, так как конец сжигения определяется не произвольно, а по величине поднимающихся в азотометре пузырьков газа, имеющих в этом случае одинаковую величину, как перед началом, так и после сжигания.

В результате этих наблюдений концевая медная спираль была нами заменена восстановленной медью, помещенной в средней части трубки для сжигания. В пользу этой замены также говорят следующие соображения. Как теперь твердо установлено, при сжигении по Дюма может образоваться некоторое количество закиси азота. Для результатов анализа это не имеет значения, так как определенное количество закиси азота занимает равный объем с входящим в ее состав азотом. Однако при очень высоких температурах закись азота диссоциирует на азот и кислород, в результате чего объем увеличивается в полтора раза. (По правилу Авогадро прибавляется половинный объем кислорода). Ясно, что диссоциация закиси азота быстрее всего происходит в средней, более горячей части трубки, и находящаяся здесь металлическая медь, благодаря высокой температуре, особенно энергично поглощает образующийся кислород. Многочисленные опыты подтвердили правильность этих соображений, так как при меньших количествах металлической меди или слишком низкой температуре ее, часто, например для азобензола, получаются неправильные результаты (до 1% выше теоретического содержания азота). При применении же меди в соответственно большем количестве и в наиболее горячей части трубки для

сжигания получались правильные цифры за вычетом 2%. Еще более убедительное доказательство того, что металлическая медь в относительно большем количестве должна помещаться между двумя слоями окиси меди в наиболее горячей части трубки для сжигания, мы получили при определении азота в трудно сжигаемых веществах. В этом случае анализируемое вещество приходится смешивать для полного разрушения с довольно значительным количеством хлорноватокалиевой соли; выделяющийся при нагревании кислород, несмотря на большие количества, все же вполне поглощается раскаленной медью.

Далее следует отметить, что такие же явления наблюдаются и тогда, когда трубка, заполненная только одной окисью меди, подвергается попеременно сильному нагреванию и охлаждению. При этом всегда после нагревания в азотометре поднимаются довольно большие пузырьки газа и исчезают почти без остатка в растворе едкого кали при последующем охлаждении. Это можно объяснить только тем, что углекислота заметно диссоциирует при нагревании на окись углерода и кислород; при существующей скорости газа обратное соединение исключается, так как охлаждение газов происходит слишком быстро.

Впрочем подобные наблюдения внимательные исследователи делали и прежде, пользуясь первоначальной методикой Дюма. Известно, что, увеличивая чрезмерно скорость углекислоты в сильно раскаленной трубке для макроопределения азота, можно получить в азотометре любое количество предполагаемого газа, даже при глухом опыте, при достаточной продолжительности его. Последнее обстоятельство побудило нас устанавливать трубку для сжигания так, чтобы передняя часть ее, наполненная окисью меди, выступала на несколько сантиметров из пламени. Благодаря этому создаются благоприятные условия для обратного соединения продуктов диссоциации углекислоты.

Следствием упомянутых наблюдений являются основные правила набивки и нагревания трубки для сжигания, соблюдение которых обеспечивает выделение содержащегося в анализируемом веществе азота без примесей посторонних газов и позволяет выполнить определение без пользования какими-либо эмпирически установленными, произвольными признаками. Замечательно, что целый ряд источников ошибок получил большое значение только при разработке микроопределения азота, тогда как при макроопределении значение их многими исследователями не оценивалось в должной степени. Все же и там применение основных правил микроопределения, как это установлено опытным путем, приводит к лучшим результатам.

Кроме набивки трубки значительную роль играет также темп поступления пузырьков газа в азотометр. Если скорость выделения азота не превышает одного пузырька в 2 сек., то получается истинное количество азота, т. е. полученный в результате сжигания объем газа будет соответствовать действительному количеству со-

держась в сожженном веществе азота, за вычетом тех 2%, которые приходится на долю смачивающей стенки азотомера 50%-ного раствора едкого кали. Если же частота пузырьков превышает указанную, то в результате несмотря на правильное наполнение трубки получается слишком большое количество газа, т. е. выделившийся азот содержит примесь другого газа, очевидно окиси углерода, которая благодаря быстрому движению газовой струи и краткости соприкосновения с раскаленной набивкой трубки не имела достаточного времени для окисления. Эта ошибка конечно будет больше, если применять металлическую медь в виде концевой спирали.

Сообразно с этим, мы можем теперь объяснить пропорциональность эмпирической поправки в 10%, необходимой при применении прежнего «быстрого» метода (*alte Schnellmethode*): количество образующейся там инородной примеси газов зависит, во-первых, от условий образования, которые особенно благоприятны при применении концевой медной спирали и, во-вторых, от длительности соприкосновения продуктов сгорания с раскаленной набивкой трубки и следовательно — от размеров трубки и особенно от скорости образования газа. Последняя же зависит исключительно от абсолютного количества азота, содержащегося в сжигаемом веществе, так как скорость образования газа определяется частотой пузырьков, не содержащих уже углекислоты. Этим и объясняется эмпирически в свое время установленная поправка в 10 объемных процентов при старом «быстром» методе, а также и строгая пропорциональность ее количеству содержащегося в анализируемом веществе азота, конечно при соблюдении необходимых условий сжигания.

Выше уже упоминалось, что при старом способе Дюма, даже во время глухого опыта, сильно нагревая трубку и быстро пропуская углекислоту в достаточно продолжительное время, можно получить в азотомере любое количество непоглощаемого газа.

Все же, несмотря на неблагоприятные условия сжигания, по старому способу Дюма получаются без особых предосторожностей вполне удовлетворительные результаты, в то время как для успешного проведения описываемого мною микроаналитического определения азота необходимо строгое соблюдение правильного наполнения трубки и скорости газов в системе. Такая разница объясняется, как мне кажется, единственно большим объемом трубки Дюма по сравнению с микроаналитической трубкой, чем обеспечивается более продолжительное время соприкосновения газов с раскаленной набивкой. Кроме того следует принять во внимание, что согласно кинетической теории газов, окись углерода и азот обладают большей скоростью диффузии по сравнению с углекислотой; следовательно при больших скоростях газов не успевая сгореть окись углерода неизбежно пройдет в азотомер. Это обстоятельство конечно имеет большое значение при работе с трубкой малых размеров.

Таким путем удалось к концу 1912 г. изучить и устранить все обстоятельства, мешавшие правильному определению содержащегося в сжигаемом веществе азота. Благодаря применению набивки,

обеспечивающей чистоту образующегося при сжигании азота, а также благодаря строгому соблюдению требований о необходимом времени соприкосновения газов с раскаленной набивкой, был выработан способ микроопределения азота, позволяющий получить вполне надежные результаты. Подтверждением этого вероятно послужит то обстоятельство, что многие исследователи приняли этот метод для анализа различнейших веществ и нашли его безупречным. Доказательством его общей применимости может служить также то, что с конца 1912 г. и до настоящего времени, несмотря на исчисленные опыты, не ощущалось ни малейшей необходимости внести какие-либо изменения.

Только Дубский счел излишним выполнение предлагаемых мною правил микроопределения азота и предложил свой «упрощенный или полумикроэлементарный анализ», отличающийся от моего применением больших навесок и концевой медной спирали. Возражая на мои подробные соображения, он спрашивает: «Можно ли получить в конце сжигания мельчайшие пузырьки газа в азотометре, если допустить, что восстановленная спираль разлагает углекислоту на окись углерода и кислород». Но при этом он забывает, что для получения правильных результатов большее значение имеет выполнение необходимых условий во время самого процесса сжигания, чем в конце его. Я представляю судить моим коллегам, действительно ли излишни мои правила предосторожности и не являющийся ли нововведение Дубского шагом назад.

А. Шеллер высказывается например следующим образом: «Для определения азота все вышесказанное имеет значение и при «упрощениях» Дубского, т. е. при больших количествах вещества и при применении медной спирали» — и далее — «однако мне кажется сомнительным, чтобы работа была действительно проще и легче, чем по испытанному способу Прегля».

В вопросе о том, где лучше помещать металлическую медь — на конце трубки или в средней части ее — я сошлюсь на работу Г. Фишера², где он систематически сравнивает мой метод с методом Дубского и решительно высказывается в пользу помещения меди в средней части трубки. Этот вопрос в последнее время основательно изучили и экспериментально исследовали Бек и Бокур³; они пришли к выводу, что помещение слои металлической меди в середине трубки и слоя окиси меди на ее конце в качестве предохранительного средства вполне оправдывается. Галла⁴ на основе физико-химических соображений приходит к выводу, что предлагаемая мною набивка трубки не является безусловно необходимой мерой предосторожности. Наконец я могу сослаться на то, что до сих пор успешно работают в различных научных лабораториях, применяя мою набивку, и особенно на то, что в аналитических лабораториях крупной индустрии⁵ не нашли никакого повода отказаться от моего способа, а Гериер⁶ сообщает даже, что помещение восстановленной медной спирали в конце трубки для сжигания неблагоприятно влияет на результаты анализа.

Наконец, следут упомянуть о том, что, применяя концевую медную спираль, едва ли можно сжигать трудносжигаемые вещества в смеси с хлорноватокислородной солью.

В дальнейшем перед изложением самого процесса сжигания описываются отдельные части аппаратуры в направлении струи

¹ J. Dubsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 50, 1710 (1917).

² H. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 51, 1322 (1918).

³ F. Böck и K. Beaucourt, Mikrochemie, 6, 69 (1928).

⁴ Halla, Mikrochemie, 7, 202 (1929).

⁵ A. Melzner и F. Kröcker, Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabrikbetriebe, Mikrochemie, 5, 120 (1927) и R. Lucas и Fr. Grassner, Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik, Mikrochemie, 6, 116 (1928).

⁶ Hernier, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 143 (1929).

углекислоты. Соответственно с этим на первом месте идет описание получения чистой, не содержащей воздуха углекислоты, затем соединительных частей аппаратуры, трубки для сжигания и, наконец, прибора для собирания и измерения образующегося азота.

Аппарат Киппа для получения углекислоты

Так как для газометрического определения азота требуется особенно чистая углекислота, которая должна поглощаться 50%-ным раствором едкого кали почти без видимого остатка, то как при зарядке аппарата, так и при дальнейшей работе с ним требуется особенное внимание.

Для того чтобы с самого начала пользования аппаратом из него можно было быстро удалить воздух, к внутреннему концу стеклянного крана, проходящего через резиновую пробку в тубулусе среднего шара, присоединяют при помощи небольшого куска резиновой трубки загнутую вверх стеклянную трубку h (рис. 18) так, чтобы газ, выходя из аппарата, проходил через самую верхнюю точку среднего шара. Средний шар аппарата наполняют доверху небольшими кусками белого мрамора, который предварительно слегка протравливают соляной кислотой и промывают водой. Для отделения полости среднего шара от нижнего следует применять куски битого стекла или короткие стеклянные палочки, но не кожаные или резиновые кольца. Через верхний шар наливают чистую, дымящую соляную кислоту, разбавленную равным объемом водопроводной воды, до тех пор пока кроме всего нижнего шара ею не будет заполнена половина или две трети верхнего. Если теперь открыть кран H_1 , то воздух очень быстро вытесняется из среднего шара образующейся углекислотой, которая однако далеко не отвечает предъявляемым к ней высоким требованиям. Это происходит благодаря примешиванию к ней воздуха, растворенного в довольно большом количестве в соляной кислоте. Для удаления последнего в верхний шар аппарата бросают 2—3 небольших куска мрамора и затем многократно открывают и закрывают кран H_1 . Задержавшиеся во внутренней трубке куски мрамора обильно выделяют углекислоту, которая увлекает растворенный в соляной кислоте воздух, удаляя его через верхний шар наружу. Повторным открыванием выходного крана достигается замена освобожденной от воздуха соляной кислоты новыми порциями ее из нижнего шара.

Для получения чистой углекислоты новый, только что заряженный аппарат Киппа необходимо оставить в бездействии на 2—3 дня и затем повторить удаление воздуха из соляной кислоты, опуская в среднюю трубку несколько небольших кусков мрамора. Новые аппараты содержат большое количество воздуха на внутренних стеклянных поверхностях и, особенно, в резиновой пробке, и только после продолжительного пребывания в атмосфере углекислоты абсорбированный воздух вполне удаляется; бывшие в употреблении аппараты могут применяться немедленно после чистки

и новой зарядки. При соблюдении всех этих условий удается получить совершенно чистую углекислоту, поглощаемую почти без остатка 50%-ным раствором едкого кали. Если принять, что диа-

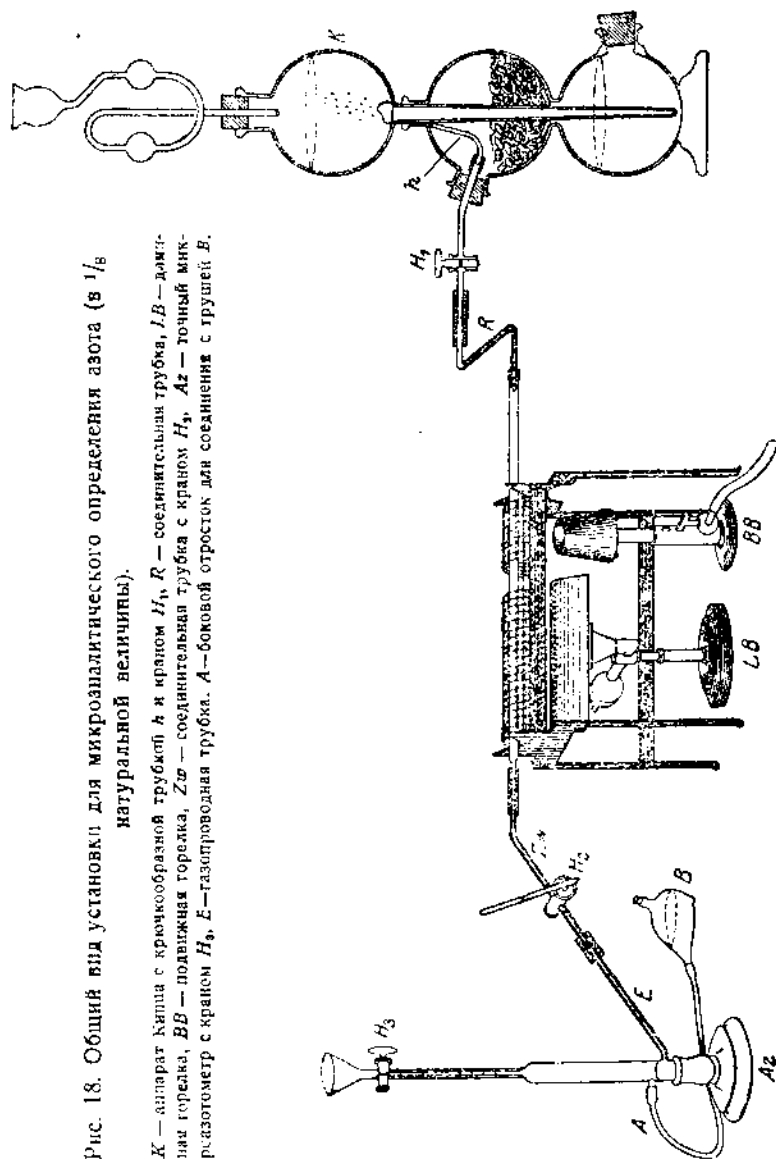


Рис. 18. Общий вид установки для микроаналитического определения азота (в $1/8$ натуральной величины).

K — аппарат Киппа с кривообразной трубкой *k* и краном *H₁*, *R* — соединительная трубка, *LB* — дожимная горелка, *BB* — подающая трубка с краном *H₂*, *Az* — точный микрогазаметр с краном *H₃*, *E* — газопроводная трубка, *A* — боковой отрезок для соединения с грушей *B*.

метр поднимающихся в азотометре едва видимых пузырьков газа равен 0,1 мм, то простой подсчет показывает, что 2 тыс. их занимают объем всего в 0,001 см³; принимая диаметр равным 0,2 мм, находим, что для получения такого же объема необходимо 250 пузырьков.

Если после долгого употребления кислота станет слабой, то рекомендуется опорожнять аппарат так, чтобы в средний шар совершенно не попал воздух. Это достигается либо путем сливания кислоты через сифон из верхнего шара, либо через стеклянный кран, вставленный в тубулус нижнего шара. Слитую кислоту заменяют равным объемом концентрированной чистой соляной кислоты, для разбавления которой служит оставшаяся в аппарате слабая кислота. Такая смесь, содержащая большое количество хлористого кальция, растворяет значительно меньше воздуха по сравнению с соляной кислотой, разбавленной чистой водой.

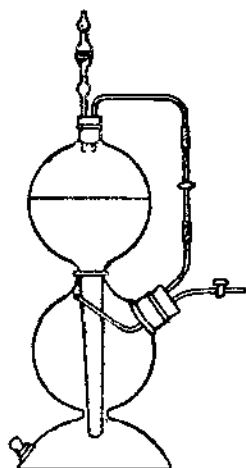


Рис. 19. Аппарат Киппа по Хейну.

В трубку для сжигания углекислота поступает через термометрическую трубку *R*, к одному концу которой припаяна стеклянная трубка таких же размеров, как и кран аппарата, а к другому концу присоединен куском резиновой трубки или припаян суженный термометрический капилляр; последний присоединен к трубке для сжигания при помощи резиновой пробки. Сама термометрическая трубка, в зависимости от величины рабочего места, имеет либо форму штыка, либо дважды согнута под прямым углом в одну и ту же сторону. В первом случае аппарат Киппа находится дальше от края стола и стоит несколько в стороне, а во втором случае — непосредственно сзади трубки для сжигания; вся установка занимает тогда по длине стола меньше места, чем в первом случае.

Трубка *R* плотно соединяется с краном *H*, аппарата куском резиновой трубки, смазанной небольшим количеством глицерина; при этом необходимо следить за тем, чтобы стекло соприкасалось непосредственно со стеклом. Снаружи резиновая трубка для большей прочности обертывается несколькими слоями плотной бумаги и обвязывается ниткой. Во избежание последующего прогибания трубки для сжигания примыкающая к ней часть трубки *R* опирается на проволочную подставку высотой в 21 см, напоминающую перевернутую букву *V*.

Благодаря постоянному соприкосновению соляной кислоты в верхнем шаре с атмосферой в аппарат Киппа всегда попадают небольшие количества воздуха. Это обстоятельство заставляет повторять описанное выше удаление воздуха из кислоты перед каждым употреблением аппарата или по крайней мере по утрам. Устройство, предложенное проф. Хейном¹, имеет целью устранение постоянного соприкосновения кислоты с атмосферным воздухом.

В аппарате Хейна (рис. 19) газовое пространство верхнего шара отделено, с одной стороны, от комнатного воздуха специальным ртутным затвором и, с другой стороны, сообщено с средним шаром через такой же затвор и стеклянный кран. Нельзя отрицать, что подобное устройство обеспечивает более бы-

¹ Fr. Hein, Absolut sicher wirkende Rückschlag- und Sicherheitsventile (статья в Zeitschr. f. angew. Chemie, 40, вып. 30, стр. 864—865 [1927]).

строе получение чистой углекислоты, но, с другой стороны, для начинающего управление двумя кранами довольно затруднительно; благодаря этому мы отказались от применения этого аппарата в учебной лаборатории.

Оксид меди и металлическая медь

Для наполнения сжигательной трубки применяются два сорта окиси меди: 1) проволочная окись меди (*drahtförmiges CuO*), лучше всего — Мерка, которая перед употреблением несколько размельчается в ступке и 2) порошкообразная окись меди, приготавливаемая лучше всего растиранием в ступке и просеиванием предыдущего сорта. Не следует применять слишком мелкую окись меди и особенно осажденную, представляющую очень большое сопротивление для проходящих газов. Металлическую медь приготавливают при наполнении трубки, как это будет описано в дальнейшем, восстанавливая водородом окись меди. При большей потребности рекомендуется восстанавливать сразу большое количество проволочной окиси меди в большой трубке для сжигания и хранить полученную медь в хорошо закрытой банке.

Очень важно после каждого анализа просеять удаляемую из трубки часть набивки и перед дальнейшим употреблением как крупную, так и мелкую окись меди прокалить в никелевой чашке. Здесь следует упомянуть, что всякое загрязнение окиси меди сильно обуславливает слишком низкие результаты анализа. Поэтому желательно применяемую для анализа окись меди время от времени промывать кипящей разбавленной уксусной кислотой и прокалывать после отсасывания и высушивания.

Наполнение и установка сжигательной трубки для газометрического определения азота

В снабженную носиком трубку для сжигания длиной в 400 мм, такую же, какая подробно описывалась в главе об определении углерода и водорода, проталкивают стеклянной палочкой вплоть до носика небольшой комок прокаленного асбеста и слегка прижимают его. Затем насыпают слой проволочной окиси меди в 130 мм длиной и укрепляют его также небольшим комком прокаленного асбеста. Часть этой так называемой постоянной набивки восстанавливают до металлической меди. Для этого трубку кладут на штатив для сжигания, надевают на нее короткую (40 мм) железную сетку и присоединяют к широкому концу аппарата для получения водорода; перед поступлением в трубку водород промывается кислым раствором перманганата. После того как из трубки будет вытеснен воздух, окись меди нагревают бунзеновской горелкой, начиная от второй внутренней асбестовой пробки. По мере восстановления окиси меди, горелку передвигают по направлению к носку трубки до тех пор, пока не будет восстановлен слой около 40 мм длиной; после этого трубку оставляют охладиться в струе водорода. Перед употреблением рекомендуется прокалить вновь

наполненную трубку в токе чистой углекислоты и, не прерывая последнего, оставить охладиться. Вообще трубку для определения азота следует постоянно держать под давлением углекислоты; для этого ее оставляют всегда на штативе для сожжения в соединении с аппаратом Киппа, закрывая при этом только кран H_2 , соединяющий трубку с азотометром. Благодаря этому удается сделать несколько сотен определений, не повторяя восстановления окиси меди. Кроме того из трубки, постоянно наполненной углекислотой, гораздо быстрее вытесняется воздух перед сожжением. Эти преимуще-



Рис. 20.
Наполнительная воронка (вшивания) (натуральную величину).

ства и заставили меня предпочесть применение аппарата Киппа получению углекислоты нагреванием двууглекислого натрия; к тому же теплая углекислота, получаемая из двууглекислого натрия, может увлечь заметные количества летучего анализируемого вещества во время вытеснения воздуха.

За «постоянной» частью набивки следует часть, возобновляемая перед каждым сожжением. Она состоит из слоя длиной в 90—100 мм тщательной прокаленной проволочной окиси меди, которую черпают непосредственно открытым концом трубки из запасного сосуда. Для хранения окиси меди лучше всего употреблять толстостенную пробирку 30 мм в диаметре, закрываемую хорошей корковой пробкой. Во второй такой же пробирке хранят мелкую окись меди, которую насыпают в трубку вслед за крупной, слоем в несколько миллиметров. Назначение этого слоя — воспрепятствовать проникновению сжигаемого вещества в крупную окись меди и связанной с этим возможности преждевременного сгорания. Анализируемое вещество, находящееся в особой трубке для смешивания (см. далее) в смеси с мелкой окисью меди, переносят в трубку для сожжения при помощи наполнительной воронки (рис. 20). Последняя изготовляется вытягиванием обыкновенной пробирки; узкая часть должна иметь в длину 60 мм и 5 мм в диаметре. При пересыпании смеси необходимо следить за тем, чтобы

на пробке, закрывающей трубочку для смешивания, не осталось частичек вещества; для этого перед открыванием пробки следует осторожным постукиванием перевести на дно трубочки ее содержимое. Опорожненную трубочку вместе с пробкой ополаскивают три раза новыми порциями окиси меди, которую также пересыпают через воронку в трубку для сожжения. Весь слой мелкой окиси меди должен иметь в длину около 40 мм. После удаления наполнительной воронки в трубку насыпают еще слой крупной смеси окиси меди длиной 40—50 мм. Затем надевают на трубку две железных сетки: одну длиной 150 мм на ту часть трубки, которая примыкает к носику, и другую длиной около 40 мм — со стороны открытого конца трубки. Наполненную трубку кладут на штатив для сожжения, закрывают открытый конец резиновой пробкой и вдвигают в отверстие последней узкий конец газоотводной трубки аппарата

Киппа; носик сожигательной трубки соединяют куском безукоризненной толстостенной резиновой трубки с промежуточным краном микроазотомера.

Прецизионный микроазотомер

Как на существенное улучшение по сравнению с прежними моделями, следует указать на современное устройство измерительной трубки под краном H_2 (рис. 18) микроазотомера. Диаметр ее выбирают так, чтобы длине в 100—110 мм соответствовал объем в 1 см^3 . Одна треть цилиндрической поверхности трубки занята выпянутой полоской молочного стекла, которая в качестве фона позволяет особенно ясно видеть деления шкалы. Нулевая точка шкалы находится непосредственно под краном. Шкала начинается с делений, соответствующих $0,03$ — $0,05\text{ см}^3$ и продолжается вниз приблизительно до $1,2\text{ см}^3$. Некоторые азотомеры разделены до $1,5\text{ см}^3$. Понятно, что последние обладают более длинной измерительной трубкой и поэтому менее удобны. Объем между двумя делениями равен $0,01\text{ см}^3$; применяя для отсчетов лупу Келера (Köhler в Лейпциге), можно на-глаз отсчитывать десятые доли одного деления, т. е. $0,001\text{ см}^3$. Отдельные черточки нанесены на измерительной трубке так, что они занимают около трех четвертей ее окружности; благодаря этому при отсчете устраняется возможность ошибки на параллакс.

Большое значение имеет правильная калибровка. Обычно для этого в измерительную трубку опрокинутого азотомера вводят измеренные объемы ртути, а именно, $0,05$, $0,1$, $0,2$, $0,3$, $0,5$, $0,8$, $1,1$, $1,2\text{ см}^3$ и отмечают высшую точку выпуклого ртутного мениска. Такой способ нанесения делений основывается на теоретически не безупречном, но практически применимом допущении, что выпуклый ртутный мениск соответствует вогнутому мениску 50%-ного раствора едкого кали, заполняющего трубку опрокинутого азотомера. Впрочем следует упомянуть о том, что Физико-технический институт в Шарлоттенбурге мог определить и столь малую ошибку, составляющую приблизительно $0,001\text{ см}^3$, следовательно измеряемый объем газа отличается на эту величину от установленного при калибровке.

В настоящее время азотомеры с вытравленным знаком Hg не применяются. Превосходные азотомеры фирмы Хаак имеют кроме этого вытравленный знак KOH.

Каждый новый аппарат проверяется по моему предложению в палате мер и весов и снабжается клеймом и соответствующим свидетельством. Техника изготовления прецизионных микроазотомеров теперь настолько высока, что целый ряд приборов, как мне показал просмотр соответствующих свидетельств, или вовсе не имел погрешностей или, как исключение, для одиночных отметок требовал поправки в 1 — 2 мм^3 .

К каждому аппарату в настоящее время прилагаются (кроме свидетельства) деревянная подставка и металлическая вилка для

груши, привинчивающаяся под краном к измерительной трубке. Следующей важной принадлежностью является промежуточная трубка Zw с краном H_2 , посредством которой азотометр соединяется с носиком сжигательной трубки. Для более точной регулировки на пробке крана следует сделать напильником две канавки, идущие от отверстия приблизительно на 4 мм.

От припаивания соединительной трубки Zw к азотометру пришлось отказаться, несмотря на возможность устранить тем самым лишнее резиновое соединение; причина этого заключается в слишком большой ломкости аппарата, особенно с тех пор, как кран H_2 стали снабжать для более легкой регулировки длинной рукояткой.

Перед наполнением азотометр промывают несколько раз хромовой смесью, ополаскивают водой и оставляют на некоторое время в перевернутом положении для удаления избытка воды. Только теперь соединяют резиновой трубкой также вымытую и высушенную грушу B с боковым отростком азотометра. Оба конца резиновой трубки следует укрепить перевязыванием проволокой или прочной ниткой. Затем через грушу вводят в азотометр такое количество ртути, чтобы уровень ее достигал середины между входной трубкой и боковым отростком. Перед наполнением 50%-ным раствором едкого кали кран H_2 тщательно смазывают небольшим количеством вазелина. Не следует применять для этого какие-либо другие смазывающие средства во избежание образования пены на поверхности раствора щелочи. Количество последнего отмеривается таким образом, чтобы кроме всего азотометра им была наполнена третья часть груши.

Случается, что при первом употреблении вновь наполненного азотометра пузырьки газа прилипают к поверхности ртути и только после продолжительного встряхивания поднимаются дальше. Это явление однако пропадает после первых же определений, когда поверхность ртути покроется налетом пыли окиси меди.

Следует думать, что данное выше описание устройства прецизионного микроазотометра, способа его калибровки, а также условий применения для измерения газом вполне достаточно для того, чтобы соответствующее государственное учреждение могло безукоризненно выполнять его проверку.

Мне удавалось уже в Инсбруке, т. е. еще до 1914 г., получить с самостоятельно калиброванным азотометром правильные результаты определения азота при весьма небольшой навеске вещества (0,3 мг веронала). В последующие годы с малыми навесками вещества получались все же слишком высокие результаты, причем нельзя было дать себе ясный отчет о причинах этого до тех пор, пока владелец фирмы «П. Хаак» в Вене не обратил мое внимание в письме от 6 марта 1925 г. на то, что вторичная проверка правильности одного азотометра, проверенного в Тюрингии, обнаружила, что его показания превышают истинные величины объема на 7 мм^3 и что это следует приписать не только неточности первой проверки, но и осуществлению ее при неправильных условиях и допущениях. Вытравленный на аппарате знак H_2 указывает на то, что в Тюрингенской палате мер и весов исходили из неправильных соображений, измеряя газ над ртутью, а не над раствором едкого кали в качестве запирающей жидкости. Вскоре после этого инж. Фридрихс (Friedrichs), представитель фирмы «Грейнер и Фридрихс» в Штюттербахе в Тюрингии, читавший описание микроазотометра в этой книге, выразил сомнение в правильности обозначения микроазотометров знаком H_2 и испытания их в присутствии ртути как запирающей жидкости; вследствие этого Тюрингенская палата мер

и весов обратилась в общегосударственную палату, куда случайно в это же время были впервые доставлены микроазотомеры для испытания (осень 1926 г.).

Эти два наблюдателя независимо друг от друга впервые точно установили, что имеющиеся в продаже проверенные Тюрингенской палатой азотомеры проверены на основании неправильных представлений об условиях их использования; предполагалось, что азот собирают и измеряют над ртутью, а не над 50%-ным раствором едкого кали. Объем газа, отсчитываемый по шкале такого азотомера, превышает истинный объем в среднем на $0,007 \text{ см}^3$. Эти аппараты имеют вытравленный знак Нг. Однако при употреблении азотомеров, снабженных знаком Нг, недостаточно для получения правильных результатов анализа делать поправку в $0,007 \text{ см}^3$, так как при проверке их допускалась еще более крупная ошибка, а именно: несмотря на предположение о том, что измерение азота должно производиться над ртутью, сама проверка производилась в воде. Такой способ проверки гораздо грубее, чем применяемый обычно стеклoduвами, и совершенно лишает микроазотомер его характера точного инструмента. Производящиеся, конечно, палатой пересчеты объемов, измеренных при помощи воды на объемы, соответствующие ртути, не могут никоим образом исправить ошибку, присущую самому методу даже в том случае, если пересчеты производились вполне безошибочно. Наконец, следует упомянуть о том, что были изготовлены и проверены микроазотомеры с полосой Шельбаха, несмотря на то, что применение ее в приборах, нулевая точка которых находится непосредственно у краев, всегда вносит известную ошибку.

Благодаря содействию Государственного физико-технического института в Шарлоттенбурге этот ведомственный вопрос теперь улажен таким образом, что калибровка и проверка микроазотомеров производится так, как описано выше, т. е. введением определенных объемов ртути при перевернутом приборе; уменьшение объема благодаря смачиванию стенок раствором едкого кали при этом не принимается. Так как кроме того по правилам проверки в Германии расстояние между двумя делениями шкалы должно быть не менее 1 мм , то размер измерительной трубки выбирается таким, чтобы объему в 1 см^3 соответствовали 100—110 мм длины трубки.

Государственный физико-технический институт в Шарлоттенбурге был также в состоянии определить ту небольшую неточность, не превышающую $0,001 \text{ см}^3$, которая возникает благодаря допущению, что выпуклый мениск ртути в перевернутом азотомере совпадает с более плоским вогнутым мениском 50%-ного раствора едкого кали в неперевернутом аппарате. Решением общего собрания Института по I-му отделению Палаты мер и весов от 9 ноября 1927 г. было постановлено производить проверку микроазотомеров ртутью, не принимая во внимание уменьшения объема смачивающей стенки раствором едкого кали. 21 декабря 1927 г. это решение получило силу закона. Там же были даны указания к составлению свидетельства и предписано следующее правило: «Согласно утверждению проф. Прэгля, объем, занимаемый смачивающей стенкой щелочью, при соблюдении всех указаний к пользованию инструментом — ср. Прэгль, Количественный органический микроанализ. Берлин 1923 — составляет 2% от измеряемого объема».

В том же постановлении поверочным палатам предписывается принимать во внимание неточность, возникающую вследствие несоответствия менисков ртути и раствора едкого кали, а именно уменьшать объем, найденный по ртути, на $0,001 \text{ см}^3$. С своей стороны тюрингенские фабрики постарались обеспечить внесение этой поправки уже при изготовлении шкалы.

50%-ный раствор едкого кали

При измерении небольших объемов газа совершенно необходимо, чтобы поверхность запирающей жидкости, уровень которой отмечается, была абсолютно свободна от пены. Раствор щелочи, приготовленный даже из лучших сортов едкого кали, не удовлетворяет этому требованию; поэтому необходимо было найти способ очистки его, устраняющий этот недостаток.

200 г едкого кали в палочках (препарат Мерка) растворяют в 200 см³ воды и прибавляют 5 г мелко растертого гидрата окиси бария. После взбалтывания раствор оставляют на четверть часа для того, чтобы осадилась большая часть образовавшегося углекислого бария и затем отсасывают на нутче, сетчатая пластинка которого покрыта асбестом для тиглей Гуча. Первые порции фильтрата до тех пор выливают обратно на нутч, пока не получится совершенно прозрачный раствор. Также быстро и притом значительно проще можно фильтровать щелочь через фильтровальную бумагу хорошего качества. Не следует только потом промывать водой, так как разбавленная щелочь быстро растворяет бумагу. Приготовленный раствор хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой.

Приготовление вещества для определения азота

Отвешивать вещество для определения азота лучше всего при помощи специальной трубочки для взвешивания (рис. 21а). Последняя имеет коническую форму и следующие размеры: длину — 30—35 мм, диаметр верхнего открытого конца — около 4 мм и нижнего закрытого — 2—3 мм. Обычно такие трубки готовят вытягиванием старых пробирок. При взвешивании гигроскопических веществ необходимо закрывать трубку для взвешивания особой пробкой (рис. 21б), которую можно сделать из соседней части вытянутой пробирки. Пробка с одной стороны запаяна, а с другой — оттянута в виде длинной, массивной палочки, служащей очень удобной ручкой. Во избежание нагревания при прикосновении руками трубочку для взвешивания снабжают держателем из тонкой алюминиевой проволоки. Последний готовят, обертывая 2—3 раза алюминиевую проволоку вокруг стеклянной палочки около 2 мм в диаметре; свободные концы проволоки, неравной длины, перекрещивают так, что между ними образуется прямой угол. Отступя на 4 мм, отгибают более длинный конец проволоки под прямым углом вверх. Длину короткого конца проволоки, а также примыкающей к трубочке части длинного конца подбирают так, чтобы после надевания держателя на трубку для взвешивания весь прибор имел только три точки опоры: закрытый конец трубочки, согнутая длинная часть держателя и короткий прямой конец его.

Рекомендуется также вместо устройства алюминиевого держателя вытягивать закрытый конец трубочки для взвешивания в массивную палочку длиной 15 мм. Однако в этом случае при взвешивании необходимо применять маленькую алюминиевую подставку, что впрочем вполне окупается более удобным пересыпанием вещества после взвешивания благодаря отсутствию затрудняющего эту операцию алюминиевого держателя¹.

¹ Герндлер описывает предложенную К. Бруниером лодочку для взвешивания из жести, очень удобную для негигроскопических веществ (*Mikrochemie, Pregl-Festschrift*, стр. 111 [1929]).

Полезно раз навсегда отметить вес трубки с держателем; благодаря этому очень легко судить о количестве введенного вещества. Лучше всего однако так подбирать вес трубки с держателем, чтобы он превышал немного 200 или 300 мг. благодаря чему устраняется необходимость приготовления особого тарирующего груза.

Как правило, для определения азота отвешивают 2—4 мг вещества. Следует впрочем отметить, что и с значительно меньшими навесками можно получить вполне точные результаты. Например я получал вполне правильные результаты при сжигании 0,8 мг веронала. Наполненную веществом трубку взвешивают с точностью до трех десятичных знаков, снимают с весовой рукой, держа за ручку двумя пальцами, и берут в правую руку, обернутую куском газовой ткани. Вслед за этим отсыпают необходимое для сжигания количество вещества в трубочку для смешивания (Mischröhrchen), т. е. пробирку в 70 мм длиною и около 10 мм в диаметре. Последнюю, в наклонном состоянии, держат левой рукой открытым концом вверх. Правой рукой вводят отверстие горизонтально расположенной трубочки для взвешивания внутрь пробирки, и, осторожно наклонив, легкими постукиваниями пересыпают вещество. Затем трубочку для взвешивания снова переводят в вертикальное положение, переносят левой рукой на весы и взвешивают с точностью до трех десятичных знаков. Если пересыпание вещества продолжалось слишком долго, то перед вторым взвешиванием оставляют трубочку на некоторое время на весах для охлаждения; благодаря большой теплоемкости стекла трудно избежать его нагревания, несмотря на обертывание газовой тканью. Находящееся в трубочке для смешивания вещество (количество которого равно разности результатов двух взвешиваний) покрывают слоем мелкой окиси меди высотой около 10 мм. Трубочку закрывают гладкой хорошо подходящей корковой пробкой и встряхивают. Здесь же нужно заметить, что трубочку для взвешивания никогда не следует споласкивать ничем, кроме мелкой окиси меди; таким образом трубочка после употребления всегда бывает готова для следующего анализа.

Трудно сгорающие, неплавящиеся вещества предварительно мелко растирают и после взвешивания смешивают с большим количеством окиси меди, если не предпочитают сжигать их в смеси с бертолетовой солью (об этом см. дальше).

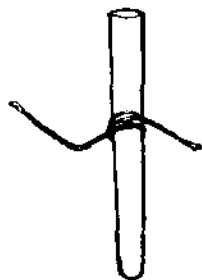


Рис. 21а. Трубочка для взвешивания (в натуральную величину)

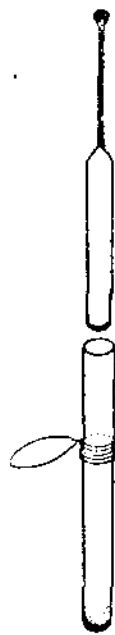


Рис. 21б. Трубочки для взвешивания с стеклянной пробкой и алюминиевым держателем (в натуральную величину).

Производство сожжения

Оно начинается с того, что полностью открывают кран H_2 (рис. 18) и в течение нескольких минут пропускают через трубку ток углекислоты, которая выходит через пустой азотометр с опущенной грушей. Прежде мы совсем удаляли для этой цели пробку крана H_2 , так что углекислота выходила в атмосферу непосредственно из крана. Однако в дальнейшем от этого пришлось отказаться вследствие того, что при обратном вкладывании пробки вырезанные на ней канавки легко закупориваются и остаются в дальнейшем бесполезными. Одновременно начинают осторожно нагревать на маленьком пламени длинной горелки переднюю часть трубки для сожжения, покрытую длинной проволочной сеткой, и постепенно поднимают температуру до яснокрасного каления. В том случае, когда аппарат Киппа приготовлен безусловно, уже через 2 мин. при первом испытании выходящего из трубки газа в азотометре получают мельчайшие пузырьки (микро-пузырьки). Для испытания газа вкладывают на место пробку крана H_2 в том случае, если она была удалена, и ставят ее так, чтобы каждую секунду в азотометре поднималось по одному или по два пузырька. Поднимая грушу В до высоты открытого крана H_2 , наполняют азотометр вплоть до воронки раствором едкого кали, после чего кран H_2 закрывают. После опускания груши пузырьки газа поднимаются один за другим; при помощи лупы определяют их диаметр, который не должен превышать 0,2 частей расстояния между соседними делениями азотометра.

Более длительное пропускание не имеет никакого смысла, а при достаточно летучих веществах оно совершенно недопустимо, так как приводит к преждевременному сторанию образующегося пара вещества, а следовательно к потере азота. Это можно наблюдать например при определении азота в нитрозодиметиланилине и в динитротрихлорбензоле. Для этих препаратов только тогда получают правильные результаты, когда вытеснение воздуха из трубки продолжается не дольше, чем нужно для достижения указанной величины пузырьков.

Микропузырьки поднимаются в азотометре со значительно меньшей скоростью, чем более крупные пузырьки газа, не поглощаемого раствором едкого кали; благодаря этому к концу вытеснения воздуха сильно уменьшается расстояние между соседними пузырьками, поднимающимися в верхней части азотометра. При некоторой опытности этим признаком также можно руководствоваться для определения момента полного вытеснения воздуха.

Как только убедятся в том, что трубка для сожжения и проходящая через нее углекислота не содержат воздуха, закрывают кран H_1 аппарата Киппа и полностью открывают кран соединительной трубки H_2 . Маленькую проволочную сетку помещают в том месте, где пустая часть трубки граничит с набивкой из проволочной окиси меди, и ставят под нее подвижную бунзеновскую горелку ВВ, горящую полным, слегка обесцвеченным пламенем. Для защиты от

колеблющегося пламя воздуха горелка снабжена конической насадкой. Вследствие начавшегося нагревания трубки в азотометре снова начинают подниматься маленькие пузырьки; это прекращается через некоторое время, если не передвигать горелку. В это время, подняв грушу В, открывают верхний кран H_2 , благодаря чему из верхней части азотометра удаляются собравшиеся там пена и муть; вслед за этим кран H_2 закрывают и опускают грушу на стол. Теперь подвигают очень немного подвижную горелку ВВ в направлении набивки из мелкой окиси меди и оставляют ее в этом положении до тех пор, пока не начнет прекращаться выделение газа в азотометре. Только после этого снова передвигают вперед маленькую сетку и подвижную горелку, внимательно следя за тем, чтобы количество поднимающихся в азотометре пузырьков ни в коем случае не превышало двух в течение трех секунд. Требование о максимально допустимой частоте пузырьков легко выполняется в том случае, когда горелку и маленькую сетку передвигают каждый раз лишь на несколько миллиметров и только после почти полного прекращения выделения газа в азотометре; соблюдение этих условий в особенности необходимо тогда, когда подвижная горелка находится под той частью трубки, которая содержит смесь вещества с окисью меди. Когда эта часть трубки будет прокалена и, несмотря на дальнейшее передвижение горелки, частота пузырьков будет уменьшаться, подвижную горелку и маленькую сетку передвигают более быстро вплоть до длинной горелки LB. Теперь закрывают кран H_2 на соединительной трубке, плотно прижимая его пробку, и открывают кран H_2 у аппарата Киппа. Затем устанавливают кран H_2 , пользуясь длинной рукояткой его, так, чтобы в азотометр попадало не более двух пузырьков газа в каждые 3 сек.; лучше, если частота пузырьков будет даже меньше, чем больше этой величины.

Регулировка существенно облегчается в том случае, если на пробке крана вырезаны канавки, но при этом необходимо следить за тем, чтобы канавки не заполнялись смазкой, применять которую следует в самых минимальных количествах. После многих сожжений, особенно веществ, богатых водородом, соединительную трубку чистят, промывают алкоголем и сушат, присоединив к всасывающему насосу, иначе канавки на пробке крана H_2 остаются заполненными образовавшейся водой. Делалось много попыток устройства автоматической регулировки крана H_2 . Однако наиболее надежным является применение упомянутых канавок.

Регулировка крана H_2 является пожалуй единственной операцией при газометрическом определении азота, требующей известного навыка. Это зависит от того, что при регулировке частота поднимающихся в азотометре пузырьков газа ни в один момент не должна превышать указанной выше величины; в противном случае можно ожидать получения слишком высоких результатов анализа. Во время вытеснения азота прокаливают еще раз всю трубку подвижной горелкой; при этом прокаливание начинают с крупной

окиси меди со стороны открытого конца трубки для сожжения, передвигая подвижную горелку в четыре приема до длинной горелки.

Через некоторое время замечают, что поднимающиеся в азотометре пузырьки газа внезапно становятся меньше и затем постепенно достигают той величины, благодаря которой мы называем их «микропузырьками». Начиная с этого момента, становится безразличным, прекратить ли вытеснение азота или продолжать его еще несколько минут, ибо, как показывает подсчет, объем микропузырьков настолько ничтожен, что даже большое количество их не увеличивает заметно объема собранного в азотометре газа.

Период вытеснения газа можно несколько укоротить, если погасить обе горелки сразу после того, как поднимающиеся в азотометре пузырьки начнут становиться меньше.

От начала сожжения до окончания вытеснения, соответственно содержанию азота в веществе, протекает 20—30 мин. Заканчивая анализ, грушу вешают на металлическую вилку около воронки, чтобы воспрепятствовать проникновению в азотометр воздуха, и другой рукой снимают резиновое соединение трубки Zw с вводной трубки азотометра, после чего только закрывают кран H_2 . Затем азотометр переносят в подходящее место и укрепляют термометр так, чтобы шарик последнего находился по возможности ближе к измерительной трубке. Если на поверхности раствора едкого кали собирается пена, то, закрыв вводную трубку азотометра резиновым колпачком или пальцем и зажав посредине резиновую трубку от груши, ударяют несколько раз по примыкающей к азотометру части резиновой трубки, благодаря чему пена разбивается.

Через 10—15 мин. выравнивание температуры заканчивается; теперь приступают к определению температуры с точностью не более $0,5^\circ$, а также к определению барометрического давления и объема газа в азотометре. Для этого устанавливают лупу приблизительно на высоте мениска раствора едкого кали, затем правой рукой поднимают за воронку азотометр, а левой рукой — грушу, приводя к одной высоте оба уровня раствора едкого кали и производят отсчет с точностью до одной десятой части деления, т. е. до $0,001 \text{ см}^3$. Возможно, что некоторым удобнее производить отсчет, не поднимая азотометра со стола. Во избежание ошибки на параллакс при отсчете необходимо следить за тем, чтобы лупа находилась в таком положении, при котором соседние с мениском деления совмещаются с частью их, находящейся на задней стороне измерительной трубки. Во время отсчета не следует прикасаться к измерительной трубке или даже подносить азотометр слишком близко к источнику света, так как нагревание измерительной трубки очень быстро влечет за собой расширение газа.

Здесь следует указать, что нередко после частого употребления происходит просачивание раствора едкого кали через закрытый кран, из-за недостатка вазелиновой смазки в последнем, в верхнюю часть измерительной трубки. Там щелочь удерживается и поэтому отсчет дает результаты, превышающие истинный объем на несколько сотых кубического сантиметра. Поднимая грушу над уров-

нем щелочи в воронке и осторожно открывая кран, удается вытеснить просочившуюся щелочь обратно в воронку без малейшей потери газа.

Для того чтобы убедиться при некоторых анализах в постоянстве отсчитанного объема газа, начинающему рекомендуется еще раз сделать отсчет через несколько часов или по истечении ночи и произвести вычисление содержания азота с учетом изменившихся давления и температуры. Он будет удивлен, увидя, что результат в большинстве случаев, вплоть до сотых долей процента, будет тем же самым.

При вычислении содержания азота надо принять во внимание, как уже указывалось выше, пространственно ограничивающее действие 50%-ного раствора едкого кали, вычитая 2% из полученного объема газа. Для этого под числом, выражающим отсчитанный объем газа, пишут то же число, помноженное на два, передвинув его на две цифры направо, и затем вычитают с точностью до трех десятичных знаков, соблюдая правила приближенных вычислений. Разность дает истинный объем азота.

Следующий пример пояснит сказанное.

Вычисление результатов анализа

Из таблицы VII «Таблиц логарифмов» Кюстера берут логарифм веса 1 см³ азота при данной температуре t и барометрическом давлении p . Вычисление производят по следующей формуле, где: s — навеска и v — объем азота.

$$\lg \% \text{ сод. N} = \lg v + \lg \text{ веса 1 см}^3 \text{ N}_2 \text{ (из табл. VII)} + 1 - \lg s.$$

Располагать вычисления рекомендуется так:

		Нитробензол	
		$p = 712,$	$t = 22^\circ$
23,448			
21,168			
2,280		мг	
0,246	38 202	Вычислено: 11,41% N Найдено: 11,46% N	
2% 4,92	03 504		
	64 207		
0,241 см ³		$\Delta = +0,05\%$	
	05 734		

В редких случаях встречаются вещества, оставляющие после прокаливания с окисью меди в струе углекислоты и почти не сгорающий уголь, содержащий азот. После разнообразных опытов, руководствуясь уже известными наблюдениями при макроанализе, мы нашли наконец способ, благодаря которому удастся легко произвести правильное определение азота в таких веществах. Он заключается в том, что к отвешенному веществу, находящемуся в трубочке для смешивания, прибавляют на кончике перочинного ножа 2—3 порции бертолетовой соли и соответствующее количество мелкой окиси меди и затем тщательно перемешивают. Наполнение трубки и сжигание производятся как обычно. Благодаря образуемому кислороду трудносжигаемый уголь

вполне сгорает, выделяя весь содержащийся в нем азот. Весь избыточный кислород поглощается при этом раскаленной медью, находящейся в средней, самой горячей части трубки для сжигания. При условии соблюдения надлежащей скорости газов раскаленная медь представляет непреодолимую преграду для малейшего избытка кислорода, вследствие чего совершенно исключается возможность проношения его в азотомер.

Газометрическое микроопределение азота в жидкостях также выполняется очень точно и пожалуй даже легче, чем соответствующее макроопределение. Для этой цели исследуемую жидкость отвешивают в запаянном капилляре с небольшим количеством бертолетовой соли так, как это было уже подробно описано в главе об определении углерода и водорода. Трубка для сжигания наполняется в этом случае так же, как при определении азота в твердых телах. В том месте, где при сжигании твердых тел находится смесь вещества с мелкой окисью меди, помещают капилляр, вложенный в свежоокисленную спираль из медной сетки около 40 мм длиной и 5 мм в диаметре. Непосредственно перед введением в трубку для сжигания обламывают у капилляра держатель и запаянный кончик вкладывают в спираль и опускают все вместе в трубку для сжигания открытым концом капилляра вперед. Затем, как обычно, быстро насыпают слой крупной окиси меди. Сжигание производится как обычно. Результаты анализа близки к теоретическим.

Специально для начинающего дальше схематично изложен весь ход микроопределения азота. Отдельные операции описаны в том порядке, в котором они фактически следуют одна за другой.

1. Подготовку к сжигению состоит в том, что сперва убеждаются в отсутствии воздуха в углекислоте, получаемой из аппарата Киппа. Затем вводят в трубку для сжигания «постоянную» набивку и наполняют азотомер ртутью и 50%-ным раствором едкого кали. Наконец проверяют плотность всех резиновых соединений.

2. Перед началом ряда сжиганий три раза продувают аппарат Киппа и, если нужно, испытывают, получаются ли в азотомере микропузырьки.

3. Отвешивают вещество.

4. Наполняют трубку для сжигания и соединяют ее с аппаратом Киппа и с азотомером. Верхний кран азотомера при этом должен быть открыт, а груша должна находиться внизу, на столе. Часть набивки сжигательной трубки, примыкающая к носику последней, должна на 2—3 см выступать из штатива наружу.

5. Вытесняют воздух из трубки для сжигания. Кран аппарата Киппа и кран соединительной трубки при этом открыты. Одновременно зажигают длинную горелку, заканчивая ради предосторожности вытеснение воздуха в то время, когда трубка уже слабо раскалена. Вытеснение воздуха продолжается, самое большее, 2 мин. Только при сжигании легколетучих веществ следует сокращать до возможного минимума период вытеснения воздуха во избежание возможных потерь вещества.

6. Для определения величины микропузырьков немного прикрывают кран соединительной трубки, поднимая грушу, наполняют азотометр до воронки щелочью, закрывают верхний кран и опускают грушу снова на стол.

7. Закрывают кран аппарата Киппа и полностью открывают кран соединительной трубки; вскоре после этого прекращается поступление пузырьков газа в азотометр. Начинают осторожно нагревать самую заднюю часть набивки подвижной горелкой, передвигая на соответствующую часть трубки маленькую сетку; начавшееся вслед за этим поступление газа в азотометре скоро снова прекращается. Этим моментом пользуются для того, чтобы удалить из верхней части измерительной трубки собравшуюся там пену, для чего поднимают вверх грушу и открывают на один момент верхний кран, затем грушу опять кладут на стол. Теперь очень осторожно начинают подвигать вперед маленькую сетку и подвижную горелку, все время следя за тем, чтобы в азотометр поступало не более двух пузырьков в 3 сек.

Когда таким образом с подвижной горелкой дойдут до длинной горелки и поступление газа в азотометр начнет прекращаться, период сжигения можно считать законченным.

8. Период вытеснения азота начинают тем, что закрывают кран соединительной трубки и открывают кран аппарата Киппа. Затем устанавливают кран соединительной трубки так, чтобы в азотометр поступало не более двух пузырьков в 3 сек. Во время вытеснения азота прокалывают еще раз подвижной горелкой заднюю часть трубки для сжигения.

9. Когда поднимающиеся в азотометре пузырьки газа достигнут минимальной величины (микропузырьки), анализ заканчивают. Грушу вешают на держатель у воронки азотометра, держат одной рукой соединительную трубку, а другой рукой вводную трубку азотометра и разъединяют их в месте резинового соединения между ними; после этого закрывают кран соединительной трубки.

10. Переносят азотометр в защищенное место и укрепляют на надлежащей высоте термометр, шарик которого должен касаться верхней части измерительной трубки. Если нужно, разбивают пену, собравшуюся на поверхности раствора едкого кали.

11. Через 10—15 мин. отсчитывают температуру, барометрическое давление и объем азота.

12. Вычисляют результат анализа.

Описанное здесь микроопределение азота, основанное на старом способе Дюма, принадлежит, если не считать определения остатка в солях, к числу наиболее легких для начинающего микроопределений. Все же начинающие очень часто получают благодаря незначительности слишком высокие результаты. Это обуславливается следующими причинами:

1. Чаще всего неправильной скоростью газов как в период сжигения, так и в период вытеснения азота.

2. Наличием каких-либо неплотностей в системе между аппаратом Киппа и азотометром, например неплотным соединением ста-

рыми резиновыми трубками и, очень часто, микроскопически малыми трещинами в трубке для сжигения.

3. Примесью воздуха к углекислоте, получаемой из аппарата Киппа, или употреблением слишком старого раствора едкого кали.

Всего еще год тому назад предполагалось, что все возможные ошибки при определении азота могут привести лишь к слишком высоким результатам. Однако в течение последнего года два раза были случаи, когда регулярно получались слишком низкие результаты. Систематические очень кропотливые исследования, проведенные с целью выяснения причин этого явления, показали, что результаты анализа стали правильными лишь после того, как окись меди, вводившаяся в трубку перед каждым сжигением, подверглась промыванию сильно разбавленной уксусной кислотой, отсасыванию и последующему прокаливанию. Это говорит в пользу предположения, что применявшаяся окись меди была смочена очевидно по небрежности раствором едкого кали из воронки азотометра.

V. Определение азота по Кьельдалю

(Микро-Кьельдаль)

Как известно, способ Кьельдаля распадается на три отдельных операции: 1) разложение органического вещества; 2) отгонку образующегося при разложении аммиака и 3) объемноаналитическое определение аммиака.

1. Отвешивание твердых анализируемых веществ производится при помощи специальных трубочек для взвешивания (см. в главе о газометрическом определении азота). В тех случаях, когда анализируемое вещество обладает большой склонностью к электризации и связанному с этим прилипанию к стеклу, следует взвешивать его в виде таблеток, как это будет описано позже в главе об определении молекулярного веса. Жидкие однородные вещества отвешиваются в капиллярах по способу, описанному в главе об определении углерода и водорода. Наконец анализируемые при серийных биохимических исследованиях смешанные жидкости отмериваются при помощи прецизионной пипетки моей конструкции, употребление которой описывается дальше. Разложение вещества производится в маленькой колбочке из иенского стекла емкостью 12—15 см³ с горлом в 13 см длиной и 1,5 см в диаметре. К внесенному в колбочку веществу прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и на кончике ножа предварительно приготовленную смесь из 1 ч. сернокислого калия и 3 ч. сернокислой меди. Смесь нагревают на маленьком пламени. При серийных определениях удобно пользоваться особым штативом с 6 маленькими горелками, описанными в главе об определении фосфора и мышьяка. Через очень короткое время происходит обугливание и затем вскоре смесь значительно обесцвечивается. Вместо применявшегося раньше для ускорения дальнейшего разложения прибавления 2—3 капель спирта

в настоящее время мы употребляем чистый пергидрол Мерка¹, прибавляемый в количестве 2—3 капель к еще горячей жидкости, что значительно ускоряет обесцвечивание смеси. При дальнейшем нагревании очень быстро наступает полное разложение анализируемого вещества. При особенно трудно разлагающихся веществах прибавление пергидрола повторяется еще 1—2 раза. Разложение вещества заканчивается, как правило, в течение 15 мин. Только в очень редких случаях, именно при анализе некоторых белков, следует вместо сернокислой меди вводить в смесь ртуть, лучше всего в виде сернокислой соли; в противном случае не удастся перевести весь содержащийся в веществе азот в аммиак.

2. Применяемая для отгонки образовавшегося аммиака аппаратура претерпевала с течением времени различные видоизменения. Уже П и л ь х, впервые проводивший успешно микроопределение азота по Кьельдалю², нашел, что применение стеклянной охлаждающей трубки приводит к получению слишком высоких результатов вследствие извлечения щелочи из стекла стекающим конденсатом. Ему удалось получать правильные результаты анализа лишь применяя холодильник с внутренней трубкой из платины. Позднее И. Банг (I. Bang) предложил пользоваться для той же цели серебряными трубками. Вследствие высокой цены обоих названных металлов я употреблял вначале охлаждающие трубки из тугоплавкого иенского стекла, очищая их перед каждым анализом подчасовым пропусканием струи водяного пара. В дальнейшем были введены в употребление также кварцевые трубки. Уже при первых моих опытах отгонка аммиака производилась при помощи водяного пара, получаемого в отдельном парообразователе, в отличие от макроопределения по Кьельдалю, где аммиак отгоняют, нагревая непосредственно щелочной раствор продуктов разложения вещества.

Наиболее целесообразную конструкцию аппарата для отгонки аммиака предложили И. К. Парнас и Р. Вагнер³, которая и описывается далее с некоторыми, оказавшимися при дальнейшей разработке целесообразными, изменениями.

Аппарат для перегонки (рис. 22) состоит из следующих частей: 1) Парообразователя *A* — круглодонной колбы из иенского стекла вместимостью в 1 л, закрытой резиновой или корковой пробкой с проходящей через нее согнутой под прямым углом стеклянной трубкой. Парообразователь наполняется до половины водопроводной водой, подкисленной несколькими каплями серной кислоты; для равномерного кипения бросают в воду несколько кусочков лемзы или фарфора. 2) Цилиндрического сосуда *D* емкостью около 400 см³, закрытого сверху так же, как и парообразователь, пробкой *k* с отводной трубкой. На нижнюю, вытянутую часть сосуда надета резиновая трубка *d* с зажимом, с помощью которого собран-

¹ Не следует употреблять «пергидрол для трюликов», который всегда содержит азот.

² Pilch, Monatshefte f. Chem., 32, 26 (1911).

³ I. K. Parnas u. R. Wagner, Biochem. Zeitschr., 125, 253—256 (1921).

шаяся в приборе жидкость может быть выпущена в любой момент в подставленный стакан. В верхней, цилиндрической части припаяна боковая трубка *l*, соединенная резиновой трубкой с парообразователем. 3) Перегонной колбы *B* из иенского стекла, являющейся важнейшей частью аппарата; она имеет в длину около 30 см, наружный диаметр нижней, широкой части — 5 см и верхней, более узкой — 3 см. Два шара *b* и *c*, припаянные к верхней части колбы, служат для улавливания брызг, увлекаемых струей пара. В верх-

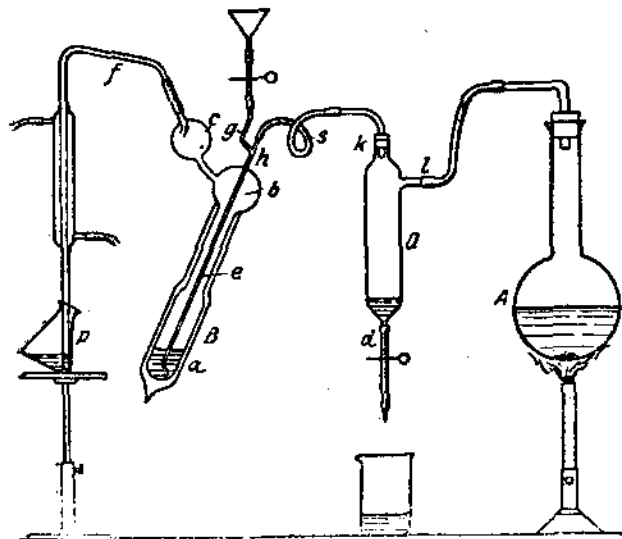


Рис. 22. Усовершенствованный аппарат Парнаса и Вагнера для отгонки аммиака.

A — парообразователь, *D* — цилиндрический сосуд для собирания сконденсировавшейся воды с паропроводным отростком *l*, *a* — резиновая трубка с зажимом для выпуска дистиллированной воды, *k* — корковая пробка, *s* — соединительная резиновая трубка, *e* — паропроводная трубка, *a* — стеклянный кожух дистилляционного сосуда *B*, *g* — трубка для наполнения сосуда *B*, *b* и *c* — шары для улавливания брызг, *p* — колбочка с титрованным раствором кислоты.

Трубка *g*, припаянная у *h*, соединена резиновой трубкой, закрываемой зажимом, с маленькой стеклянной воронкой, служащей для наполнения прибора. Отводная трубка у шара с соединена резиновой трубкой встык с дважды согнутой серебряной трубкой *l* холодильника. Средняя часть серебряной трубки должна быть направлена косо вверх, так чтобы конденсат, образующийся в верхней части перегонного аппарата и в месте соединения с холодильником, стекал обратно, не попадая в приемник. Нижний конец холодильника слегка погружен в титрованный раствор кислоты, находящийся в конической колбочке *p* из иенского стекла емкостью 100 см³. Рекомендуется менять здесь кварцевую колбочку, благодаря чему необходимое в случае стеклянной посуды пропаривание становится излишним.

Вместо серебряной холодильной трубки может применяться с таким же успехом кварцевая трубка, но хрупкость кварца, с одной

струю часть шара *b* впаива стеклянная трубка *e*, доходящая до дна колбы.

Для уменьшения теплопроводности вся нижняя часть прибора до шара *b* впаива в стеклянную оболочку *a*; пространство между *a* и колбой возможно полнее эвакуировано; благодаря этому удастся количественно перегнать аммиак в течение немногих минут, не прибегая к внешнему подогреву прибора.

Верхняя часть *h* подводящей пар трубки *e* соединяется резиновой трубкой *s* с цилиндрическим сосудом *D*.

стороны, и относительно более высокая цена его, с другой стороны, явились причиной того, что мы в последнее время снова стали пользоваться серебряными трубками. Небезынтересным является наблюдение, что вполне допустимо употребление оловянных трубок, однако при условии периодического контроля аппаратуры постановкой глухих опытов, так как после приблизительно годичного срока службы оловянной трубки получаются слишком высокие результаты анализов. Причину этого явления, возможно, нужно искать в том, что в месте перехода горячей части трубки в холодную обнаруживаются явления «оловянной чумы», вследствие чего щелочная охлаждающая вода попадает в дистиллат. В этом случае необходима или тщательная чистка трубки, или замена ее новой.

Самой собой разумеется, что через вновь собранный аппарат перед первым употреблением пропускают струю водяного пара из парообразователя в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа, в результате чего удаляется все растворимое. Приемник *p*, представляющий собою колбочку Эрленмейера емкостью на 100 см³, пропаривают перед каждым рядом анализов.

Для перегонки образовавшегося при разложении вещества аммиака отмеривают в приемник, соответственно содержанию азота, 5—10 см³ 0,01*N* соляной кислоты и при помощи стеклянной нити прибавляют индикатор. Приемник ставят под трубку холодильника так, чтобы конец последней был погружен в кислоту; рекомендуется ставить приемник в косом положении, как это видно на рисунке. Затем разбавляют содержимое колбы, в которой происходило разложение, 1 см³ воды, дают ему охладиться и переливают через воронку в перегонную колбу; внутреннюю поверхность и края колбы ополаскивают дистиллированной водой, количество которой не должно превышать 10 см³. Все это время зажим внизу цилиндрического сосуда *D* остается открытым, так что пар свободно выходит в атмосферу через трубку *d*. К кислоте содержимому перегонной колбы прибавляют 7 см³ 30%-ного раствора едкого натра, содержащего 5% гипосульфита, и затем закрывают оба зажима. Весь аммиак переходит в течение трех минут, однако ради предосторожности продолжают перегонку 4 мин. По истечении этого времени немного опускают приемник, выводя конец охлаждающей трубки из жидкости, и продолжают перегонку еще 1 мин.; наружную поверхность конца холодильной трубки тщательно обмывают при этом небольшим количеством дистиллированной воды. Затем удаляют приемник и горелку из-под парообразователя; вследствие падения внутреннего давления в последнем, все содержимое перегонной колбы всасывается в цилиндрический сосуд *D*. Открыв нижний зажим, выпускают жидкость наружу. После этого аппарат готов без дальнейшей очистки для следующего анализа.

Перед началом работы с новой аппаратурой и только что приготовленными титрованными растворами, а также и перед рядом анализов после долгого перерыва следует тщательно провести следующие испытания для того, чтобы обнаружить какие-либо ошибки и иметь возможность их устранить.

1) Испытывают равнозначность 0,01N растворов кислоты и щелочи по способу, описанному в дальнейшем. 2) Разнозначность растворов должна сохраняться и в том случае, когда соляная кислота находилась в приемнике перегонного аппарата при проведении 4-минутного глухого опыта. Какие-либо отклонения указывают на нечистоту резиновых соединений или их неплотность. 3) Испытывают применяемые реактивы: концентрированную серную кислоту, сернокислый калий, сернокислую медь, пергидрол и раствор щелочи с гипосульфитом, вводя их в перегонную колбу, и проводят глухой опыт. Если расхождение превышает $0,02 \text{ см}^3$ 0,01N раствора, то один из применяемых реактивов содержит аммиак и должен быть заменен лучшим препаратом.

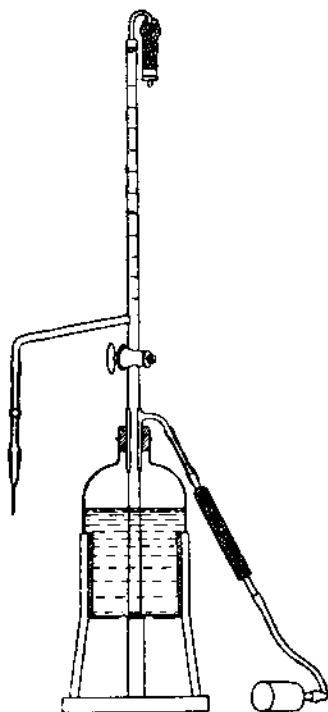


Рис. 23. Бюретка с приспособлением для наполнения.

Бюретки

Для титрования всегда применяют бюретки емкостью в 10 см^3 , разделенные на двадцатые доли кубического сантиметра и снабженные полосой молочного стекла по Шелльбаху. Только для растворов пермангата и азотнокислого серебра необходимы бюретки с краном, во всех же остальных случаях применяют бюретки без крана. К бюретке присоединяют куском резиновой трубки узкую стеклянную трубочку 6—8 см длиною, конец которой вытянут в капилляр, имеющий 1 мм в наружном диаметре. Затвор осуществляется или зажимом, или стеклянным шариком, вводимым в полость соединительной резиновой трубки. Такие бюретки позволяют без всякого труда прибавлять к титруемой жидкости по $0,01 \text{ см}^3$ титрованного раствора; особенно легко это удается в том случае, когда выступающая из капилляра капля раствора сразу приходит в соприкосновение с поверхностью титруемой жидкости. Большая длина сливной трубочки обеспечивает следовательно не только увеличение сопротивления для выливаемого из бюретки раствора, но и возможность введения кончика капилляра почти до дна колбочки с титруемой жидкостью¹. Мы применяем такие же бюретки, вы-

¹ До сих пор при проведении количественного органического анализа не было необходимости добиваться большей точности титрования. Все же мы ссылаемся на возможность этого при помощи превосходной бюретки Бенедетти-Пихлера (Benedetti-Pichler, Z. anal. Chem., 73, 200 [1928]) и на работу Е. Шилова (E. Schilow, Die pneumatische Apparatur der Mikroanalyse—статья в Mikrochemie 7, 163 [1929]).

пускаемые фирмой Хаак, монтированными на склянке с запасным раствором и снабженными приспособлением для автоматического наполнения (рис. 23).

Сантинормальные растворы

Для микроопределения азота по Кьельдалю мы пользовались прежде 0,7*N* растворами. Ради упрощения расчетов теперь мы применяем для всех микроаналитических определений исключительно общеупотребительные 0,01*N* растворы, которые готовятся следующим образом:

50 см³ тщательно установленного по чистейшему углекислому натрию 0,1 *N* раствора соляной кислоты разбавляют в мерной колбе кипяченой водой до 500 см³ и затем контролируют титр раствора по чистому углекислому натрию. Для приготовления свободного от углекислоты 0,01*N* раствора едкого натра исходят из концентрированного раствора едкого натра (O lauge) по Зёренсену (Sørensen), следуя разработанному мною способу «приближения»¹. Для приготовления этого раствора взбалтывают чистый едкий натр с равным весовым количеством воды в колбе, закрытой резиновой пробкой. Затем колбу с раствором погружают в сосуд с водой, нагреваемой почти до кипения. Вследствие понижения вязкости щелочи при высокой температуре осаждение нерастворимого углекислого натрия происходит уже в течение половины дня. В склянку для бюретки емкостью 500 см³ наливают 400 см³ кипяченой дистиллированной воды и прибавляют приблизительно 0,3 см³ крепкого раствора едкого натра, закрывают склянку корковой пробкой и взбалтывают. 5 см³ этого раствора титруют ранее приготовленным 0,01*N* раствором соляной кислоты, применяя в качестве индикатора метилрот, причем перед полной нейтрализацией жидкость следует тщательно прокипятить. Затем исправляют вычисленную ошибку с точностью до 10%, прибавляя кипяченой воды и снова титруют. Окончательное же исправление раствора производят лишь через 24 часа, применяя для этого бюретку, принадлежащую используемой склянке.

В качестве индикатора применяется, как и прежде, метилрот (л-диметиламиноазобензол-о-карбоновая кислота), растворенный до насыщения в 0,1*N* растворе NaOH. Вследствие весьма интенсивной окраски этого индикатора прибавлять его к титруемой жидкости следует лишь при помощи стеклянной нити, смоченной в упомянутом растворе. Титрование заканчивают, когда красный цвет раствора только что переходит в канареечно-желтый, остающийся без изменения в течение нескольких минут. Благодаря большой чувствительности индикатора для титрования следует применять колбочки из иенского стекла, пропаривая их перед самым употреблением; еще лучше употреблять для этой цели кварцевую посуду.

¹ F. Pregl, „Das Näherungsverfahren“ bei der Bereitung von Normallosungen, статья в Z. anal. Chem., 67, 23—27 (1925).

Так как метилрот чувствителен, хотя и незначительно, по отношению к углекислоте, то перед концом титрования следует прокипятить титруемую жидкость. При соблюдении этих условий точность титрования достигает $\pm 0,01 \text{ см}^3 0,01N$ раствора.

По способу приближения так же просто удастся приготовить устойчивый раствор перманганата. Перед установкой титра раствор нагревают на водяной бане самое меньшее в течение 2 час. Для разбавления раствора употребляют дистиллированную воду, подкрашенную раствором перманганата до насыщенного розового цвета, которую также необходимо предварительно прогреть на водяной бане в течение нескольких часов. Небольшое количество перманганата, содержащееся в этом растворе, при вычислении в расчет не принимают. Внутреннюю поверхность и, в особенности, шлиф склянки с притертой пробкой, служащей для хранения раствора, перед употреблением смачивают смесью насыщенного раствора перманганата и концентрированной серной кислоты; через некоторое время склянку промывают сначала водопроводной и под конец дистиллированной водой. Налив 1 раствор перманганата в склянку, устанавливают его титр по способу приближения. Следуя этим указаниям, можно очень быстро приготовить также и $0,01N$ раствор, обладающий исключительной устойчивостью.

Мы сравнили, совместно с Г. Восталлом (H. Wostall), предложенный мною ацидиметрический способ определения аммиака с иодометрическим способом, предложенным И. Банг¹. Последний, как известно, состоит в том, что после отгонки аммиака к дистиллату, содержащему избыток $0,01N$ кислоты, прибавляют $2 \text{ см}^3 5\%$ -ного раствора иодистого калия и 2 капли 4% -ного раствора иодноватокалиевой соли. Через 5 мин. — это время необходимо по Бангу для полного выделения иода — оттитровывают выделившийся иод $0,01N$ раствором гипосульфита. Прибавлять крахмальный раствор мы предпочитали перед самым концом титрования. В результате ряда опытов оказалось, что ацидиметрическое определение с метилротом в качестве индикатора едва ли уступает в чем-нибудь иодометрическому определению — конечно при тщательном соблюдении всех изложенных выше условий, как-то: 1) употребления посуды из тугоплавкого стекла, пропаренной перед самым определением, 2) кипячения титруемой жидкости перед концом титрования и 3) наличия канареечно-желтой окраски раствора в конце титрования, остающейся в течение нескольких минут без изменений. Преимуществом ацидиметрического определения является возможность получения правильных результатов и в том случае, когда момент нейтрализации будет пропущен; при этом избыток щелочи оттитровывают $0,01N$ кислотой.

Можно очень легко убедиться в том, что, применяя перегонный аппарат Парнаса и Вагнера, удастся количественно перегнать ам-

¹ I. Bang, Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile, изд. I. F. Bergmann, Висбаден 1916.

миак в течение 2 мин. Основываясь на этом, перегонку аммиака для большей надежности продолжают 4 мин. при погруженной в дестиллат холодильной трубке и заканчивают через 1 мин. после опускания приемника.

Вычисление результатов анализа

Так как 1 см³ 0,01N раствора соляной кислоты связывает 0,17 мг аммиака, соответствующих 0,14 мг азота, то количество отогнанного аммиака в миллиграммах получается при умножении разницы между затраченными кислотой и щелочью на 0,17, а соответствующее количество азота в миллиграммах получается при умножении количества связанной аммиаком кислоты на 0,14. Процентное содержание азота в анализируемом веществе вычисляется по формуле:

$\text{lg \% содерж. N} = \text{lg колич. см}^3 \text{ потребленной HCl} + \text{lg } 0,14 + 1 - \text{lg навески вещества.}$

В заключение следует указать на упоминавшуюся уже прецизионную пипетку (рис. 24), применяемую при определении азота в жидкостях, например в моче. Ее широкая часть между сужением и кончиком обычно имеет объем от 0,10 до 0,15 см³, который определяется взвешиванием ртути при определенной температуре. Фирма Хаак в Вене выпускает в продажу такие пипетки различной емкости со свидетельством, гарантирующим точность $\pm 0,001 \text{ см}^3$. Часть отмериваемой жидкости, разумеется, остается на внутренних стенках пипетки. Для удаления большей части остатка пипетку промывают несколькими каплями воды, вводимой через верхний широкий конец. В заключение, для удаления последних остатков анализируемой жидкости, через пипетку пропускают также сверху концентрированную серную кислоту, применяемую для разложения.

Рис. 24. Прецизионная пипетка (в 1/2 натуральной величины).

VI. Микроаналитическое определение галоидов и серы

Микроопределение этих элементов в органических соединениях всегда удавалось по старому способу Кариуса. Тем не менее осенью 1912 г. нам, совместно с Швингером, пришлось анализировать вещество, для полного разложения которого потребовалось многодневное нагревание с концентрированной азотной кислотой до 300°. Это был присланный нам Шоллем (Scholl) хлорметилантрон. Этот случай дал нам повод к тому, чтобы разработать такой способ определения галоидов, при котором можно было бы разрушать анализируемое веще-

ство, сжигая его в струе кислорода, и из продуктов сжигания изолировать галоид в виде серебряной соли. Уже после первых ориентирующих опытов выяснилось, что вполне удовлетворительные результаты получаются в том случае, если смесь продуктов разложения вещества с кислородом пропускать сначала над раскаленной платиновой жезью и затем через фарфоровые бусы, смоченные раствором соды с примесью бисульфита натрия. Цель прибавления последнего заключается в том, чтобы восстановить образующиеся кислородные соединения галоида. После сжигания фарфоровые бусы промываются водой, к которой затем для осаждения галоидного серебра прибавляется смесь раствора азотнокислого серебра и концентрированной азотной кислоты, причем последняя окисляет бисульфит в сернокислую соль. Уже в то время нами применялись фильтровальные трубочки старой формы и автоматическое перенесение осадка галоидного серебра на асбестовый фильтр.

Подобно этому производилось и определение серы. Здесь также продукты разложения органического вещества в смеси с кислородом проходят сначала над раскаленной платиной и затем через фарфоровые бусы, смоченные раствором соды, к которому прибавлено несколько капель пергидрола. Фарфоровые бусы промываются водой, к которой затем, после подкисления соляной кислотой, прибавляют при нагревании раствор хлористого бария; при этом вся сера, содержавшаяся в анализируемом веществе, осаждается в виде сернокислого бария. Такой способ определения серы является вполне безупречным, и до настоящего времени определение вплоть до мельчайших деталей производится так же, как и после первых удачных опытов в 1912 г.

Наоборот, первоначальный способ определения галоидов пришлось в дальнейшем несколько изменить. Оказалось, что даже при употреблении реактивов, совершенно свободных от галоидов, при глухом опыте всегда получается весомый осадок. Как показали многочисленные кропотливые опыты, причина этого явления заключается в том, что щелочной раствор бисульфита, смешанный с азотной кислотой и азотносеребряной солью, при последующем нагревании становится мутным от выделяющейся серы. Очевидно, что окисление сернистой кислоты в серную кислоту протекает немономолекулярно, причем в качестве промежуточных продуктов образуются полиотионовые кислоты, разлагающиеся в дальнейшем с выделением серы. Установив причину выделения серы, легко было найти средство для ее устранения. Оказалось, что пергидрол гладко окисляет сернистую кислоту в щелочном растворе; после прибавления азотносеребряной соли и азотной кислоты и последующего нагревания раствор остается совершенно прозрачным.

В процессе длительного исследования, посвященного выяснению причин этого основного недостатка первоначального способа определения галоидов, было сделано много ценных наблюдений, давших возможность устранить целый ряд других недостатков, незначительных в отдельности, но в целом ведущих к довольно круп-

ным ошибкам. Благодаря этому предлагаемый способ является безукоризненным во всех отношениях, причем общая применимость его доказывается анализами веществ, различных классов органических соединений, которые в большом количестве были выполнены Г. Либом.

По сравнению почти со всеми применяемыми в настоящее время способами определения галоидов предлагаемый способ имеет ряд преимуществ:

- 1) небольшая продолжительность не только самого процесса сжигания, но и всего определения в целом;
- 2) возможность определения несгорающего остатка в солях: это имеет особенно большое значение для солей золота и платины;
- 3) возможность определения галоидов в веществах, разрушаемых холодной азотной кислотой или даже парами ее.

Трубка с бусами

Для сжигания анализируемого вещества служит трубка из иенского тугоплавкого стекла, не менее 500, самое лучшее 600 мм длиной (рис. 25). На одном конце трубка оттянута в толстостенный носик, просвет которого не должен превышать 0,5 мм. Благодаря такому тонкому отверстию вода, введенная в трубку после сжигания, вытекает из нее очень медленно; этим обеспечивается возможность полного удаления из трубки продуктов сжигания небольшим количеством промывной воды. Носик шлифуют сначала крупным карборундовым полотном и затем полируют мелкой наждачной бумагой. Стенки конической части носика с двух диаметрально противоположных сторон несколько вдавлены внутрь для того, чтобы воспрепятствовать отдельным бусинкам закрывать отверстие носика. Примыкающая к носику часть трубки длиной в 200 мм заполнена массивными фарфоровыми бусами P_s , около 3,5 мм в диаметре. Фарфоровые бусы не должны быть пористыми, так как тогда становится невозможным количественное удаление из трубки продуктов сжигания. Стенки трубки, там где кончается слой бус, так же как и у носика, вдавлены внутрь; при этом необходимо следить за тем, чтобы оставшееся отверстие не было слишком узким, так как тогда весьма затрудняется заполнение трубки водою. Для удаления из бус растворимых в воде силикатов новую трубку промывают в течение нескольких дней дистиллированной водою, часто меняя последнюю.

С течением времени выяснилось, что некоторые трубки не удается обычным образом количественно промыть после сжигания.



Рис. 25. «Трубка с бусами» для определения галоидов и серы (в $\frac{1}{3}$ натуральной величины).

P_s — фарфоровая дробь, P_t — платиновые «звезды», El — длинный проволоочный ролик, Ek — короткий проволоочный ролик, S — дюлька.

Очевидно это происходит оттого, что такие трубки содержат пористые бусы и последние остатки продуктов сожжения не могут быть удалены из них в короткое время небольшим количеством промывной воды. Кроме того оказалось, что в продаже вообще очень трудно, скорее даже невозможно, получить безукоризненные бусы. Вследствие этого А. Золтис предложил совсем отказаться от применения фарфоровых бус, заменяя их помещаемыми в ту же часть трубки винтовыми спиралями из иенского тутоплавкого стекла, шаг которых равняется 5 мм. Так как последние, к сожалению, не могут быть изготовлены из палочек, для их приготовления употребляют капиллярные трубки 2,5 мм в диаметре, которые в размягченном состоянии накручивают на гладкий железный стержень. Оба конца каждой спирали должны быть тщательно запаяны. Благодаря применению капиллярных трубок вместо сплошных палочек иногда случается, что трубка, снаряженная плохо запаянной или поврежденной спиралью, является совершенно негодной к употреблению. Это происходит вследствие того, что жидкость, содержащая продукты сожжения и проникающая внутрь капилляра, — даже через тонкие как волос отверстия, — совершенно теряется для дальнейшей обработки. Испытание трубок со спиралью показало, что они имеют очень большие преимущества по сравнению со старыми трубками, наполненными бусами. Следующий опыт доказывает, что количественное промывание трубок со спиралью достигается гораздо легче и быстрее, чем трубки с бусами. Для этого наполняют трубку разбавленной серной кислотой, всасывая ее через носик, сливают кислоту и продувают трубку. Затем через верхнее отверстие косо укрепленной трубки вводят 10 см³ воды; при этом видно на-глаз по различной плотности жидкостей, как вода вытесняет серную кислоту. После того как вся вода стечет, носик обмывают и вводят вторую порцию воды, также в количестве 10 см³; эта порция воды дает лишь слабую реакцию на серную кислоту. Третья же порция промывной воды совсем не содержит серной кислоты. Кроме того при применении трубок со спиралью совершенно отпадает забота об удалении при промывке воздушных пузырьков из наполненной части трубки, которые затрудняют промывку фарфоровых бус.

Перед каждым определением трубку промывают хромовой смесью, всасывая ее через носик и сливая при постоянном вращении трубки. После этого трубку внутри и снаружи промывают последовательно водопроводной водой, дистиллированной водой и спиртом. Затем носик присоединяют резиновой трубкой к насосу, закрывают противоположный конец фильтром для воздуха и, пропуская воздух, осторожно нагревают трубку над пламенем до полного высушивания.

Платиновые контактные звезды

Приготавливать их лучше всего самостоятельно из куска тонкой (0,05 мм) платиновой жести в 50 мм длиной и 15—18 мм шириной,

который изгибается вдоль большей стороны так, что в сечении получается фигура, напоминающая большое латинское Z с несколько удлиненными начальным и конечным штрихами. С этой целью на куске бумаги, несколько большем, чем кусок платиновой жести, проводят две параллельные линии на расстоянии в 5 мм друг от друга, на которые накладывают изгибаемый кусок жести так, чтобы продольная ось его находилась посредине между ними. Обе выступающие за линии части делят пополам, параллельно длинной стороне, отмечая точки деления на бумаге. Изгибы делают по полученным линиям, причем перед каждым изгибом накладывают сверху по соответствующей линии кусок гладко обрезанного картона, по обрезу которого и загибают вверх жесть вместе с подложенной бумагой. Сделав таким образом все изгибы, в руках получают звезду окончательную форму большого латинского Z. Не смотря на незначительную толщину платины, приготовленная таким образом звезда обладает значительным сопротивлением по отношению к изгибам и толчкам. Звезды такой формы очень легко вкладываются в трубку для сожжения. Для вынимания звезд из трубки служит крючок из платиновой проволоки, вставленный в длинную стеклянную палочку. Для более удобного захватывания крючком углы звезд загибают несколько внутрь или же вдоль коротких сторон платинового прямоугольника прокалывают несколько отверстий.

Перед каждым употреблением обе контактные звезды держат некоторое время в кипящей разбавленной азотной кислоте и затем сильно прокалывают на горелке; непосредственно после этого их вкладывают в заранее приготовленную трубку для сожжения.

Иногда контактные звезды теряют свое каталитическое действие вследствие так называемого отравления. Каталитическое действие звезд можно восстановить путем осторожного протравливания их горячей разбавленной азотной кислотой, к которой прибавлено несколько капель соляной кислоты. Хранить звезды лучше всего в стеклянной чашке, накрытой часовым стеклом; брать же их следует исключительно чистым пинцетом с платиновыми лапочечниками.

В последние годы мы получали от фирмы Гереус и Ханау шестилучевые платиновые звезды длиной в 50 мм, снабженные на концах прочными ушками. Эти звезды хорошо подходят к употребляемым трубкам и вполне заслуживают рекомендации. На красочной фабрике в Гехсте употребляют спирали из платиновой сетки, которые конечно тяжелее, а следовательно и дороже, чем обычно применяемые звезды из жести.

Трубки для фильтрации

До 1912 г. я применял для отсасывания осадка галоидного серебра микротигли Гуча, которые вскоре должны были уступить свое место тиглям Нейбауера. Благодаря желанию устроить автоматическое перенесение осадка на фильтрующий слой пришлось сконструировать специальную трубку для фильтрации, которая

соответствовала бы поставленной задаче. Такая трубка изображена на рис. 26а, где также изображена плоская спираль из платиновой проволоки, служащая подкладкой под фильтрующую асбестовую массу. Фильтровальные трубки такой формы обладают многими недостатками, из которых на первом месте следует поставить возникновение неплотностей благодаря отставанию набухающей асбестовой массы от стекла при первом смачивании.

Этот недостаток вполне устранен в фильтровальных трубках новой формы (рис. 26б), которые мы непрерывно употребляем, начиная с весны 1914 г., и считаем безукоризненными во всех отношениях. Верхняя широкая часть этого аппарата изготавливается из стеклянной трубки, имеющей 9 мм в диаметре, к которой припаяется узкая трубка толщиной в 4 мм, причем просвет в месте перехода суживается до 0,5 мм. Аппарат изготавливается из стеклянной трубки, выдувается расширение в 11 мм в диаметре и около 4 мм длиной, которое служит для помещения фильтрующей асбестовой массы. Благодаря загибающимся внутрь верхним краям расширения набухающая при смачивании асбестовая масса совершенно не отстает от стекла. Над пространством для фильтрующей массы выдувается второе расширение в 15 мм длиной и так же, как и первое, 11 мм в наружном диаметре. Это расширение переходит вверх в короткую шейку с отогнутым краем. Общая длина широкой части фильтровальной трубки составляет приблизительно 35 мм; узкую часть целесообразно изготавливать длиной в 80—90 мм и после наполнения трубки асбестовой массой укорачивать настолько, чтобы аппарат удобно помещался на крючках левой чашки микрометрических весов, не отклоняя ее слишком в сторону после отпускания арретира.

Приготовление фильтрующего слоя начинают с того, что в фильтровальную трубку вводят сухой асбест для тиглей Гуча и проталкивают его стеклянной палочкой с острыми краями в нижнюю расширенную часть, заполняя ее нацело. Затем присоединяют фильтровальную трубку к насосу и дважды наполняют ее до краев взвесью такого же асбеста в воде. Вслед за этим промывают образовавшийся фильтрующий слой несколькими литрами теплой воды для того, чтобы удалить многочисленные частички асбеста, не пришедшие к общей массе; при этом необходимо следить за тем, чтобы количество асбеста было достаточным для заполнения всего предназначенного для него пространства. Далее трубку промывают сна-

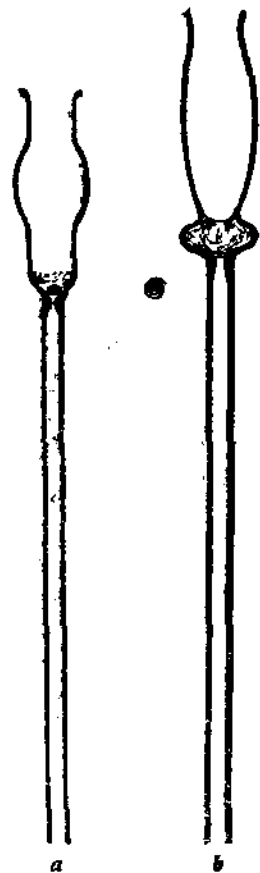


Рис. 26. Трубка для фильтрования: а — старой формы с платиновой спиралью, б — новой формы (в натуральную величину).

чала горячей хромовой смесью, затем водой, дважды горячей азотной кислотой, снова водой и наконец спиртом. После этой обработки фильтровальную трубку сушат, просасывая через нее воздух и одновременно с этим нагревая. Для нагревания служит аппарат, первоначально применявшийся для высушивания абсорбционных аппаратов старой формы и сохранивший вследствие этого название регенерирующего блока (рис. 15). Он состоит в основном, как это видно на рисунке, из двух прищипованных друг к другу медных блоков, в каждом из которых вырезаны по два круглых жолоба, образующих при складывании блоков два цилиндрических канала. Один из них, имеющий 12 мм в диаметре, служит для вкладывания фильтровальных трубок. Второй канал имеет 8 мм в диаметре. Аппарат подогревают снизу точно регулируемой микрогорелкой; температура измеряется термометром, вставленным в специальное отверстие в нижнем блоке. Благодаря тонкой регулировке микрогорелки удается поддерживать температуру постоянной в пределах 2—3° в течение целого дня. Для того чтобы высушить фильтровальную трубку, ее вытирают снаружи куском чистого полотна и узкий конец ее соединяют резиновой трубкой с водоструйным насосом. Перед пуском насоса широкое отверстие фильтровальной трубки закрывают специальным приспособлением для фильтрования воздуха; лабораторный воздух обычно содержит большое количество пыли, которая, осаждаясь на слое асбеста, может вызвать заметное увеличение веса фильтровальной трубки. Фильтр для воздуха состоит из наполненной чистой ватой стеклянной трубки длиной около 50 мм и 8—9 мм в диаметре, с оттянутым концом, вставленным в корковую пробку; последняя плотно закрывает верхнее отверстие фильтровальной трубки. Высушивать осадок галондного серебра лучше всего при температуре в 120—125°. При просасывании медленной струи воздуха через фильтровальную трубку, находящуюся в широком канале регенерирующего блока, отфильтрованный осадок, а также и асбестовая масса становятся вполне сухими самое большее через 5 мин. После этого рекомендуется прогреть узкую часть фильтровальной трубки для удаления сконденсировавшейся там жидкости; для этого трубку перекладывают на несколько минут во второй канал регенерирующего блока. Затем, удалив воздушный фильтр и резиновую трубку, ведущую к насосу, вытирают фильтровальную трубку так же, как абсорбционные аппараты для определения углерода и водорода, т. е. сначала влажной фланелью и затем замшей. Вытертую трубку кладут для охлаждения на проволочную подставку около пещи и через 15 мин. переносят на весы; окончательное взвешивание производят через 5 мин. после этого. Свежеприготовленные фильтровальные трубки следует тщательно испытывать на постоянство веса, так как плохие сорта асбеста содержат растворимые части, удаляемые с большим трудом, даже после основательной промывки. Трубки, оказавшиеся пригодными, хранят в хорошо защищенном от пыли месте. Записанный при последнем взвешивании вес трубки перед следующим анализом следует лишь проверить.

Приемы определения всех трех галоидов совершенно одинаковы; поэтому каждая трубка может применяться последовательно для фильтрования как хлористого, так и бромистого и иодистого серебра. Когда количество накапливающегося в трубке осадка достигает 50—60 мг, фильтрование сильно затрудняется. В этом случае рекомендуется удалить галоидное серебро теплым концентрированным раствором цианистого калия. После вытеснения раствора цианистого калия водой трубку подвергают описанному выше процессу промывания горячей хромовой смесью, водой и спиртом; причем каждая из этих жидкостей наливается в трубку дважды до самого верха.

В последнее время фирмой Шотт в Иене изготавливаются фильтровальные трубки с фильтром из пористой стеклянной массы (Glasfrittenmasse). Многочисленные опыты показали, что стеклянные фильтры, достаточно плотные для того, чтобы количественно задерживать осадок галоидного серебра, обуславливают настолько ничтожную скорость фильтрации, что являются практически совершенно неприменимыми. Наоборот, очень порошкие результаты получаются при применении менее плотных стеклянных фильтров (154-G1), которые однако должны быть уплотнены перед употреблением путем просасывания через них асбестовой взвеси в воде. Так как для уплотнения фильтра требуется незначительное количество асбеста, то такие трубки обладают очень большим постоянством веса и заслуживают всяческой рекомендации.

В заключение следует указать на возможность работы с фильтровальными трубочками Эмиха¹, в которых можно отфильтровывать, промывать, сушить, прокаливать и взвешивать различные осадки — тем большая, что такой способ работы уже применялся с большим успехом при многих количественных определениях в органических веществах и, возможно, мог бы найти общее применение в целом ряде определений органических веществ². Впрочем в этом случае пришлось бы несколько видоизменить приемы работы в соответствии с некоторыми условиями этого способа.

Реактивы

Применяемые реактивы, разумеется, не должны содержать ни малейших следов галоидов. Кроме того растворы их должны быть абсолютно прозрачными и не должны содержать каких-либо взвешенных частичек. Поэтому рекомендуется каждый потребный раствор прибавлять не непосредственно из запасной склянки, а наливать предварительно в чистую пробирку и применять, лишь убедившись в его безупречности.

Дистиллированную воду следует готовить с особенной тщательностью. Проба воды, в количестве 10 см³, не должна давать никаких следов опалесценции после 10-минутного на-

¹ Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2-ое немецк. изд., стр. 84—88 (1926).

² K. Heller и K. Meyer, Z. anal. Chemie, 71, 117 (1927).

гревания с 5 каплями азотной кислоты и таким же количеством раствора азотнокислого серебра. Для предохранения от лабораторного воздуха запасную склянку с водой лучше всего закрывать трубкой с натронной известью.

Концентрированная азотная кислота очень часто содержит хлор. Для очистки ее перегоняют в вакууме над азотнокислым серебром; при этом перегонную колбу с приемником соединяют на шлифе, но отнюдь не резиновой пробкой. Полученный дистиллат при правильном проведении перегонки совершенно не содержит хлора. Очищенную азотную кислоту лучше всего хранить в коричневой склянке с притертой пробкой и с колпачком, предохраняющим ее от порчи лабораторным воздухом.

Раствор соды. Приготовление не содержащего галоидов раствора углекислого натрия долгое время являлось весьма затруднительным, пока не было обращено внимание на прекрасный рецепт В. Рейнитцера¹. 500 г чистого продажного бикарбоната натрия размешивают в кашу с небольшим количеством воды и отсасывают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока последний фильтрат не будет давать лишь едва заметную реакцию на хлор. Промытый бикарбонат вносят небольшими порциями и при помешивании в 2 л подогретой до 80° воды, находящейся в стакане из иенского стекла. При внесении каждой части бикарбоната происходит бурное выделение углекислоты. После полного насыщения горячий раствор фильтруют через плоский фильтр, предварительно тщательно промытый горячей дистиллированной водой; фильтрат охлаждают до возможно более низкой температуры. После продолжительного стояния кристаллизуется соль состава $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}]$, которую отсасывают и промывают небольшим количеством воды. Для испытания 1 г полученной соли размешивают с водой, прибавляют чистой азотной кислоты и раствора азотнокислого серебра и нагревают в течение 5 мин. на кипящей водяной бане. По охлаждении раствор не должен показывать ни малейших следов опалесценции даже при сильном освещении; в противном случае перекристаллизация из нагретой до 80° воды должна быть повторена еще раз. Большую часть полученной соли, высушенной между листами фильтровальной бумаги, хранят в хорошо закрывающейся банке, обвязанной ради предосторожности пергаментом. Для приготовления раствора чистую соль вносят небольшими порциями в кипящую дистиллированную воду до полного насыщения и еще горячий раствор переливают в запасные склянки, в которых по охлаждению выделяется часть чистой соды. Склянки для раствора следует применять исключительно из иенского стекла, так как обычное стекло очень сильно разъедается и раствор загрязняется хлопьями кремнекислоты. По мере потребления раствора соды с течением времени склянки доливают чистой дистиллированной водой, причем находящаяся на дне их сода отчасти переходит в раствор, вполне пригодный для дальнейшего употре-

¹ В. Reinitzer, Z. anal. Chem., 34, 575 (1895).

бления. Стеклянные пробки запасных склянок во избежание заедания смазывают раствором парафина в бензоле. Для защиты от пыли склянки накрывают стаканами.

Раствор бисульфита готовят из чистого концентрированного раствора соды пропусканием сернистого газа, не содержащего галоидов. При этом жидкость охлаждают, так как при повышенной температуре может образоваться довольно значительное количество гипосульфита, разлагающегося при подкислении с выделением серы. Сернистый газ получают в небольшом аппарате для добывания газов из продажного бисульфита, прибавляя по каплям концентрированную серную кислоту. Образующийся газ пропускают сначала через трубку с стеклянной ватой, смоченной чистым концентрированным раствором соды, и только после этого входит в насыщающую жидкость.

Полученным раствором бисульфита наполняют до половины обыкновенные пробирки; затем их запаивают, вытягивая на конце в длинный капилляр. Перед употреблением обрезают конец капилляра и нагревают перевернутую пробирку в руке, причем раствор вытекает по каплям. Взяв необходимое количество раствора, капилляр тщательно вытирают и закрывают его каплей парафина или снова запаивают.

Чтобы убедиться в пригодности приготовленного раствора бисульфита для определения галоидов, 20—40 капель его подщелачивают чистым раствором соды, прибавляют 3—5 капель пергидрола и нагревают в течение 5 мин. на водяной бане. По охлаждении к раствору прибавляют смесь 1—2 см³ не содержащей галоидов азотной кислоты и 0,5 см³ раствора азотнокислого серебра. Смесь после 10-минутного нагревания на кипящей водяной бане не должна обнаруживать ни малейших следов помутнения.

Раствор азотнокислого серебра крепостью в 5% готовят из продажной кристаллической соли. Незначительное количество мути осаждается за ночь на дно склянки и не мешает употреблению раствора.

Две промывалки емкостью 200 см³. Из них одна наполняется дистиллированной водой, к которой прибавлено немного (1:200) азотной кислоты, и другая — 96%-ным спиртом. Обе жидкости конечно должны быть совершенно свободными от взвешенных частичек. При применении корковых пробок для промывалок может случиться, что небольшие кусочки пробки, упав на жидкость, в конце концов будут случайно взвешаны вместе с осадком галоидного серебра; однако при некоторой внимательности этого легко избежать. С другой стороны, промывалки с пришлифованным затвором менее удобны, чем обыкновенные.

Производство определения галоидов

В широкой пробирке R около 25 мм в диаметре (рис. 27), предварительно тщательно промытой хромовой смесью и водой, готовят смесь из 2 см³ раствора соды и 3 капель раствора бисуль-

фита. Смесь всасывают в трубку для сжигания и, соответственно наклоня последнюю, смачивают бусы или спирали; при этом надо внимательно следить за тем, чтобы жидкость не попала в пустую нагреваемую часть трубки. Избыток жидкости выдувают обратно в пробирку, споласкивают последнюю водой и надевают для защиты от загрязнений на переднюю, наполненную бусами часть трубки. Затем трубку вместе с пробиркой кладут на штатив для сжигания, причем пустая примыкающая к бусам часть ее должна выступать из штатива на 3 см. Во избежание прогиба при нагревании выступающую часть трубки укрепляют в обычном штативном зажиме. После этого вкладывают обе платиновые звезды, так, чтобы они находились над длинной горелкой. Последнюю ставят под переднюю часть штатива, ближайшую к носику трубки. Во избежание попадания внутрь частичек железа задний открытый конец трубки закрывают ватой или подходящей пробкой и надевают на трубку сначала длинную железную сетку, помещая ее над длинной горелкой, и затем короткую сетку, которая должна находиться ближе к открытому концу. По удалении ваты или пробки вкладывают в трубку платиновую лодочку с отвешенным веществом (3—6 мг) и продвигают ее вперед, не доходя на 5 см до длинной горелки.

Открытый конец трубки закрывают просверленной резиновой пробкой с вставленным в нее капилляром для подводки кислорода. Последний берут из газометра и перед поступлением в трубку пропускают через обыкновенную промывалку, наполненную насыщенным раствором бикарбоната натрия с примесью твердого NaHCO_3 . Для подводки кислорода употребляют обыкновенные резиновые трубки, не подвергнутые искусственному старению, как при определении углерода и водорода. Внутри соединительной резиновой трубки между промывалкой и трубкой для сжигания вкладывают комочек ваты или несколько хлопчатобумажных штей и надевают на это место трубки винтовой зажим; благодаря этому приспособ-

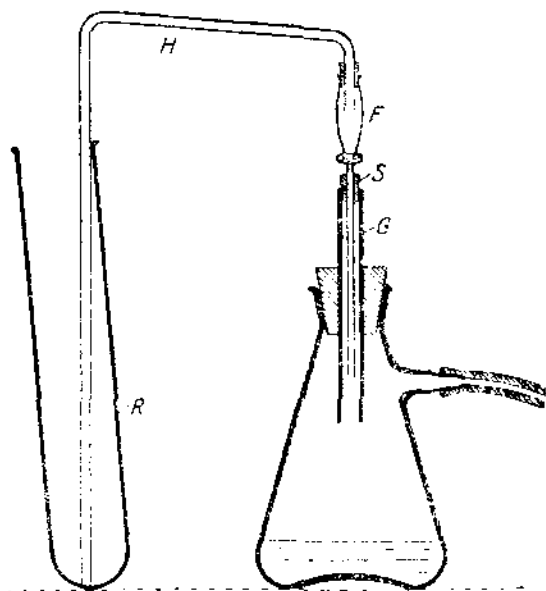


Рис. 27. Прибор для отсепаривания галоидного серебра (в $1/2$ натуральной величины).

F — трубка для фильтрации, *S* — отрезок резиновой трубки, *G* — подпаянная стеклянная трубка, *H* — сифон, *R* — широкая пробирка.

лению удастся очень точно установить необходимую при сжигании скорость кислорода, равную 2 пузырькам в секунду.

Теперь начинают нагревать платиновые звезды, для чего зажигают длинную горелку вначале небольшим пламенем. Сверху эту часть штатива покрывают редкой железной сеткой, служащей для защиты от потери тепла (см. определение углерода и водорода): Когда звезды накалятся докрасна, приступают к нагреванию лодочки с веществом. С этой целью приближают к ней маленькую железную сетку, оставляя между передним концом последней и лодочкой расстояние в 5—10 мм в зависимости от степени летучести сжигаемого вещества. Затем среднюю часть сетки нагревают бунзеновской горелкой, горящей полным пламенем при небольшом притоке воздуха. Вскоре после этого наблюдаются те или другие изменения сжигаемого вещества. Нужно внимательно следить за тем, чтобы подвижная горелка и сетка продвигались вперед не ранее того, как полностью закончатся все явления изменения вещества, имевшие место при предыдущем положении. Особенное внимание требуется при сжигании таких веществ, которые — как например трибромфенол — перегоняются при нагревании, собираясь в виде прозрачных капелек в пустой части трубки между лодочкой и раскаленными платиновыми звездами; лодочка при этом быстро опорожняется. Было бы очень большой ошибкой начать немедленно после этого нагревание лодочки по всей ее длине, в результате чего перегнавшееся в промежуточное пространство вещество внезапно испаряется, причем почти всегда происходит взрыв и перебрасывание части несгоревшего вещества через платиновые звезды, а следовательно и полная потеря анализа.

После того как вещество будет полностью сожжено и подвижная горелка придвинута вплотную к длинной горелке, их обе тушат и оставляют трубку охладиться в струе кислорода. По удалении резиновой пробки вынимают из трубки лодочку и обе звезды. Если сжигалась соль, особенно платиновая или золотая, то повторным взвешиванием лодочки можно определить содержание металла. Трубку закрывают куском ваты, отвинчивают укрепляющий ее зажим и берут одной рукой предохранительную пробирку вместе с находящимся в ней концом трубки. Не изменяя горизонтального положения последней, снимают обе железные сетки и тщательно удаляют чистой тряпкой приставшие частички железа. Затем трубку укрепляют почти вертикально в зажиме обыкновенного штатива так, чтобы оттянутый носик, находящийся в стоящей на столе пробирке, не доходил до дна последней приблизительно на 4 см. Удалив ватную пробку, в трубку вводят еще 2—3 капли раствора бисульфита и вливают непрерывной струей из промывалки такое количество воды, чтобы заполнить всю нижнюю часть с бурами. Если применяемая трубка слишком сильно сужена в средней части, то наполнение ее водой затрудняется благодаря отсутствию свободного выхода для вытесняемого воздуха; в этом случае оказывает существенную помощь вращение трубки вокруг ее продольной оси. После того как вода полностью стечет из трубки,

эту операцию повторяют еще два раза, причем третий раз — исключительно ради предосторожности, так как количественное удаление из трубки продуктов сжигания достигается благодаря медленному вытеканию воды уже после второго промывания. При правильной работе общий объем промывной воды не превышает 30 см³. В заключение, подняв трубку, обмывают наружную поверхность носика.

При определениях иода в части трубки, выступающей из штатива для сжигания, часто выделяется элементарный иод; перед промыванием сго необходимо путем осторожного подогревания перегнуть в пространство, занятое бусами. При промывании после того, как стечет первая порция промывной воды, ее снова всасывают в трубку для того, чтобы растворить последние остатки иода. Кроме того для той же цели рекомендуется перед вторичным наполнением водой ввести в трубку еще 2 капли раствора бисульфита; следует сейчас же отметить, что это потребует в дальнейшем увеличения количества прибавляемого для окисления пергидрола.

При определениях хлора и брома к промывной воде, находящейся в пробирке R (рис. 27), для окисления сульфита прибавляют 2 капли чистого пергидрола и нагревают смесь в кипящей водяной бане в течение 3—5 мин.; для защиты от водяных брызг пробирку накрывают при этом небольшим стаканчиком. Напротив, при определениях иода смесь нагревать не следует во избежание возможного образования солей иодноватой кислоты. В этом случае прибавляют несколько большее количество пергидрола (4—5 капель) и оставляют смесь при комнатной температуре на 10 мин. Следует заметить, что определение иода вообще принадлежит к труднейшим задачам микроанализа. Это происходит потому, что взвешиваемое иодистое серебро содержит более 50% определяемого иода; следовательно присутствие малейших загрязнений, например частичек пыли, может значительно увеличить результат анализа.

Это замечание относится также и к определению иода по Кариусу; поэтому рекомендуется при определении иода брать несколько большие навески, а именно между 5 и 10 мг.

К еще горячему раствору прибавляют заранее приготовленную в другой пробирке совершенно чистую смесь из 1 см³ концентрированной азотной кислоты и двойного количества раствора азотнокислого серебра; при этом галоидное серебро выделяется вначале большей частью в виде легкой мути. При последующем нагревании на кипящей водяной бане в течение 10—15 мин, осадок собирается в хлопья и после полного охлаждения может быть легко отфильтрован. Для охлаждения накрывают стаканчиком пробирку держат некоторое время в водяной струе, а затем погружают в большой сосуд с холодной водой. Приступать к фильтрованию осадка можно или непосредственно после полного охлаждения, или же спустя довольно продолжительное время (несколько часов); как в том, так и в другом случае результаты анализа получаются одинаковые.

Заранее промытую и высушенную фильтровальную трубку вытирают влажной фланелью и замшей, оставляют самое меньшее на 20 мин. около весов или внутри их для охлаждения и затем взвешивают с точностью до 0,005 мг. Благодаря воздействию, которое оказывает меняющаяся влажность воздуха на сравнительно большую поверхность фильтровальной трубки и в особенности на фильтрующий слой асбеста, здесь также бесполезно пытаться взвешивать с точностью до 0,001 мг, как и при взвешивании абсорбционных аппаратов для определения углерода и водорода.

На узкую часть взвешенной фильтровальной трубки надевают смоченный кусок толстостенной резины длиной 1 см или резиновую пробку, хорошо подходящую к более широкой стеклянной трубке (S и G, рис. 27). Последняя имеет длину около 70 мм, проходит через отверстие в резиновой пробке, закрывающей колбу для отсасывания, и служит для установки фильтровальной трубки на надлежащей высоте. Для переноса осадка на фильтрующий слой служит сифонная трубка, которая имеет, как это видно на рисунке, два параллельных колена разной длины (большее — 25 см) и среднюю часть, которая при вертикальном положении длинного колена должна быть несколько наклонена в сторону короткого колена. Стеклянная трубка, из которой сделан сифон, должна иметь в диаметре не более 4 мм. При большем диаметре трубки скорость поднятия жидкости настолько уменьшается, что поднимающийся вместе с ней осадок галоидного серебра успевает опуститься обратно, прежде чем достигнет высшей точки сифона. На короткое колено сифона надевают маленькую резиновую пробку, хорошо подходящую к верхнему отверстию фильтровальной трубки. Конец короткого колена должен выступать из пробки на 25 мм, оканчиваясь в широкой части фильтровальной трубки при соединении ее с сифоном. Благодаря этому фильтруемая жидкость стекает из сифона непосредственно на фильтрующий слой, не смачивая стенок трубки. Сифон следует ежедневно промывать хромовой смесью и водой.

Пробирку с отстоявшимся осадком галоидного серебра ставят в пустой стакан и вводят в нее длинный конец сифонной трубки, уже соединенной с фильтровальным прибором. Передвигая стеклянную трубку в пробке колбы для отсасывания, сифон погружают в жидкость настолько, чтобы конец его немного не доходил до осадка галоидного серебра. Затем начинают отсасывать насосом приблизительно с такой скоростью, чтобы в 1 сек. получалось 2 капли фильтрата. Когда таким образом будет удалена большая часть жидкости, всю внутреннюю поверхность пробирки смывают струей воды, содержащей азотную кислоту (1 : 100). Для этого служит маленькая промывалка с очень тонким отверстием. Подняв колбу для отсасывания одной рукой, другой рукой встряхивают пробирку для того, чтобы возможно быстрее промыть осадок. Теперь сифон погружают в жидкость до самого дна пробирки. В короткое время почти весь осадок переходит в фильтровальную трубку. Для удаления оставшихся частиц осадка внутреннюю поверхность пробирки

снова промывают подкисленной водой; при этом струю воды следует направлять тангенциально к стенкам пробирки, а последнюю непременно вращать вокруг оси. Теперь опорожненную, но еще влажную внутри пробирку таким же образом промывают спиртом. Каждый, кто делает этот опыт впервые, бывает поражен, увидя, что на стенках пробирки, казавшихся до этого совершенно чистыми, собираются хлопья галлоидного серебра, увлекаемые струей жидкости на дно и далее в фильтровальную трубку. Отделение мельчайших частиц галлоидного серебра от стекла происходит вследствие изменения поверхностного натяжения при вытеснении воды спиртом. Затем повторяют последовательное промывание пробирки подкисленной водой и спиртом еще два раза. Только в очень редких случаях, особенно когда при нагревании на водяной бане выпаривается по неосторожности часть жидкости, мелкие частицы осадка настолько прочно пристаут к стеклу, что для отделения их при промывании пробирки приходится прибегать к помощи «перышка», подробно описываемого в главе об определении серы.

По окончании фильтрования удаляют сифонную трубку вместе с пробкой, обмывая при этом конец колена, находившийся в фильтровальной трубке. Последнюю наполняют затем до краев спиртом, не прекращая отсасывания. После того как спирт профильтруется, фильтровальную трубку вынимают из прибора для отсасывания и, сняв с нее резиновую пробку, слегка протирают внешнюю поверхность чистым полотенцем. Теперь, как это было уже описано выше, фильтровальную трубку закрывают приспособлением для фильтрования воздуха, соединяют с всасывающим насосом и сушат в «регенерирующем блоке» сначала широкую часть, а затем узкую — каждую в течение 5 мин. Высушенную трубку тщательно вытирают влажной фланелью и замшей и, по истечении необходимого для охлаждения времени, взвешивают.

Недавно Т. Лейперт¹ опубликовал способ объемного определения иода в очень небольших количествах вещества (3—5 мг). В основном это определение состоит в том, что анализируемое вещество сжигают в трубке с бусами, причем в отличие от описанного выше бусы смачивают только раствором соды. После сжигания трубку промывают как обычно водой, собирая промывную жидкость в эрленмейеровскую колбу емкостью в 300 см³. Жидкость нейтрализуют в присутствии метилоранжа 2N серной кислотой и прибавляют последней еще 3 капли. Затем разбавляют водой до 50—60 см³ и прибавляют 2 см³ свежеприготовленной бромной воды (не хлорной!). В раствор пропускают в течение 7 мин. быструю струю водяного пара через стеклянную трубку с продырявленным в нескольких местах шариком на конце. При этом весь иодид окисляется в иодат, а избыток брома полностью удаляется. По охлаждении прибавляют 1 г растворенного в воде нодистого калия и титруют 0,01N раствором гипосульфита, приготовление которого описано на стр. 138. Одна шестая часть найденного иода равняется иско-

¹ Th. Leipert, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 266—271 (1929).

мому количеству. Приведенные в работе примеры анализов рекомендуют предлагаемый способ как наилучший.

Вычисление анализа: $\lg \% \text{содерж. галоида} = \lg \text{веса найд. галоидного серебра} + \lg \text{множителя} + (1 - \lg \text{навески вещества})$

$$\text{множитель } \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 0,2474; \lg \text{множителя } 39\,334$$

$$\text{множитель } \frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} = 0,4255; \lg \text{множителя } 62\,894$$

$$\text{множитель } \frac{\text{J}}{\text{AgJ}} = 0,5406; \lg \text{множителя } 73\,284$$

Пример:

Хлорбензойная кислота:

5,725	6,11	52 244	Вычислено: 22,66% Cl
2,110	2,78	39 334	Найдено: 22,79% Cl
3,615	3,33 мг AgCl	44 189	$\Delta = +0,13\%$
		35 767	

Как правило, результаты анализов на 0,1% выше теоретических цифр.

Не было недостатка в попытках одновременного определения нескольких галоидов при совместном их присутствии. Штребингер и Поляк¹ предлагают определять малые количества иода в присутствии хлора или брома в виде иодистого палладия, осаждаемого солянокислым раствором хлористого палладия. Осадок собирают в фильтровальной трубке и после промывания водой, спиртом и эфиром взвешивают. Наименьшее количество иода, которое можно определить по этому способу, составляет 0,3 мг. В другой части пробы определяют по обычному способу сумму галоидов.

Особенно хорошо удается косвенное определение брома и хлора, причем сначала определяют как обычно, сумму галоидов в виде серебряных солей, которые собирают и взвешивают в фильтровальной трубке. Взвешенный осадок растворяют в 3—5 см³ 4%-ного раствора цианистого калия и промывают фильтровальную трубку водой. Раствор немного разбавляют и, прибавив 1—2 капли раствора едкого кали, подвергают электролизу в аппарате моей конструкции, который описывается в дальнейшем. Электролиз ведут при напряжении в 4V и силе тока от 0,1 до 0,2 А. Серебро выделяется количественно в течение 30 мин. Необходимо указать, что промывание катода следует производить при замкнутой цепи. После высушивания катод взвешивают. Из найденного количества серебра и ранее определенной суммы количеств галоидосеребряных солей вычисляют содержание брома и хлора.

¹ Strebingер и Pollak, Die quantitative Mikrobestimmung der Chloride, Bromide, Iodide nebeneinander (статья в Mikrochemie, 3, 38 [1925]).

Чироси Номура и Юнкихи Мураи¹, с одной стороны, и Дитерле², с другой, — разработали способ микроаналитического определения иода в присутствии хлора и брома, основанный на старом способе микроопределения Бобиньи (Baubigny) и Шаванна (Chavanne).

В последнее время Мозер³ разработал еще один способ одновременного микроопределения хлора и брома, который основан на термической диссоциации галоидных солей аммония. Полученный обычным способом осадок хлористого и бромистого серебра собирают в нейбауеровском микротигле, сушат при 150° и взвешивают. Затем осадок покрывают шестикратным по весу количеством бромистого или иодистого аммония и нагревают сперва закрытый, а затем открытый тигель в муфельной печи при 200—300° до тех пор, пока не улетучится вся аммонийная соль. Эту операцию повторяют еще один или, самое большее, два раза до получения постоянства веса, т. е. до полного превращения смеси галоидосеребряных солей в бромистое или иодистое серебро. Таким образом получают все необходимые данные для косвенного вычисления содержания хлора и брома. Мозер отмечает, что ему не удавалось даже при тщательной работе получить постоянство веса при употреблении тиглей с пористым фарфоровым фильтром и поэтому считает последние непригодными для микроанализа.

Производство определения серы

Микроаналитическое определение серы имеет так много общего с только что описанным определением галоидов, что вполне достаточно изложить в дальнейшем лишь то, в чем они отличаются одно от другого.

Для смачивания бус в сожигательной трубке при определении серы употребляют пергидрол, разбавленный до пятикратного объема водой. Назначение пергидрола состоит в том, чтобы окислить низшие окислы серы, находящиеся в небольшом количестве в продуктах сжигания, в серную кислоту (в кислоту Каро). После наполнения трубки сжигание органического вещества проводят так же, как при определении галоидов. Единственное отличие состоит в том, что кислород пропускают несколько медленнее (2—3 пузырька в 2 сек.) и вследствие этого осторожнее передвигают вперед подвижную горелку. Уменьшение скорости сжигания обусловлено тем, что для количественного поглощения серного антидрида водными растворами необходимо, как известно, довольно продолжительное время их соприкосновения. По окончании сжигания вынимают лодочку и обе платиновые звезды и укрепляют трубку почти вертикально над платиновой или стеклянной чашкой (из иенского стекла) 7 см в диаметре. Бусы промы-

¹ Shiroshi Nomura u. Iunkichi Murai, Bull. soc. chim. de France [4], 35, 217 (1924).

² H. Dieterle, Arch. f. Pharm., 261, 73 (1925).

³ Moser, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 293—295 (1929).

вают подкисленной водой. В отличие от определения галоидов воду подкисляют соляной кислотой (1 см^3 концентрированной соляной кислоты на 100 см^3 воды) и перед промыванием в трубку ничего не добавляют.

Широкую пробирку, которой закрывают конец трубки во время сожжения, дважды промывают небольшим количеством воды, соединяя ее с промывной водой, находящейся в платиновой чашке.

Во время первых опытов, еще до 1913 г., мы проводили дальнейшую обработку промывной водой в стеклянных чашках, пока однажды при целом ряде определений серы не были получены слишком высокие результаты. Причина этого заключается в том, что некоторые сорта стекла отделяют кремневую кислоту, которая и увеличивает вес сернокислого бария. Этот недостаток стеклянных чашек можно устранить путем пропаривания их на кипящей водяной бане в течение нескольких часов. Все же мы предпочитаем с тех пор ради предосторожности пользоваться платиновыми чашками, несмотря на то, что небольшие количества осадка сернокислого бария гораздо труднее заметить в платиновой чашке, чем в прозрачной стеклянной. Однако удаление небольших едва заметных частичек осадка происходит так хорошо при использовании явлений поверхностного натяжения на границе водных растворов и спирта, что совершенно отпадает необходимость видеть осадок.

В последнее время в продажу поступили иенские стеклянные чашки, которые наряду с прозрачностью обладают всеми достоинствами платиновых чашек. Для определения серы применяются чашки, имеющие 7 см в диаметре.

К промывной воде, находящейся в чашке, прибавляют 1—2 кристаллика хлористого бария весом около 20 мг и, накрыв часовым стеклом выпуклой стороной вниз, нагревают на водяной бане. Хлористый барий мы применяем в твердом виде с тех пор, как было установлено, что растворы хлористого бария после продолжительного хранения в стеклянной посуде содержат кремневую кислоту, за счет которой неправильно увеличивается вес осадка сернокислого бария. После нескольких минут нагревания раствора на водяной бане разложение пергидрола почти заканчивается и в течение этого времени можно наблюдать, как постепенно выделяется все большие количества сернокислого бария. Для последующего фильтрования желательно уменьшить объем раствора. С этой целью защищенный от пыли раствор выпаривают на водяной бане, что продолжается около часа. Для ускорения выпаривания над раствором продувают при помощи небольшого водоструйного насоса воздух, который предварительно тщательно фильтруют через вату. В отличие от прежнего мы в настоящее время выпариваем раствор досуха и раствором затем остаток в небольшом количестве воды, подкисленной соляной кислотой. Эту операцию не следует считать лишней, так как при этом получается особенно легко отфильтровываемый крупный осадок.

Многочисленные попытки устройства приспособления для авто-

матического переноса осадка на фильтр, подобно тому, как это легко удается при определении галоидов, здесь долгое время не давали желаемых результатов. Основным препятствием к этому является слишком большой удельный вес сернокислого бария. Кроме того уже в 1910 г. выяснилась необходимость предварительного прокаливания отфильтрованного осадка перед окончательной промывкой; только таким путем легко удастся количественно отмыть избыток хлористого бария. Операция прокаливании конечно делает невозможным применение при определении серы стеклянных фильтровальных трубок.

Исходя из этих соображений, мы, начиная с 1912 г. и до настоящего времени, применяем при определении серы платиновые микротитли Нейбауера, изготавливаемые фирмой Гереус и Ханау (рис. 28, Т). Такие тигли имеют 14 мм в высоту, 12 мм в диаметре вверху и 10 мм — внизу. К каждому тиглю прилагается крышка и колпачок на дно. В качестве фильтрующего слоя в этих тиглях применяется спрессованная губчатая платина с иридием, которая при относительно большой скорости фильтрования вполне задерживает даже осажденный на холоду сернокислый барий.

Иногда нам приходилось работать с тиглями, фильтрующий слой которых был чрезмерно плотен; благодаря этому время фильтрования бесполезно удлинялось. Как показали тщательные исследования, безукоризненный микротитгель Нейбауера должен пропускать в среднем 4 см³ фильтрата в 1 мин. при отсасывании ртом.

В последнее время Берлинская фарфоровая мануфактура выпустила в продажу тигли Нейбауера с пористым фарфоровым фильтром.

Из различных типов этих тиглей для микроанализа годятся лишь такие, у которых глазурованы не только боковая поверхность, но и нижний край и прилегающие к нему части дна. В противном случае к этим частям тигля при фильтровании пристают мельчайшие кусочки резины, что приводит к неправильным результатам анализа. Прибор для фильтрования (рис. 28) состоит из небольшой колбы для отсасывания, закрытой резиновой пробкой, через отверстие которой проходит стеклянная трубка G одинакового диаметра с нижней частью тигля (около 10 мм). На верхний конец трубки надета до половины ее резиновая манжета М, при помощи которой укрепляют тигель. Манжету предварительно увлажняют и затем осторожно вдвигают в нее тигель до соприкосновения с трубкой.

Сернокислый барий следует отфильтровывать лишь при незна-

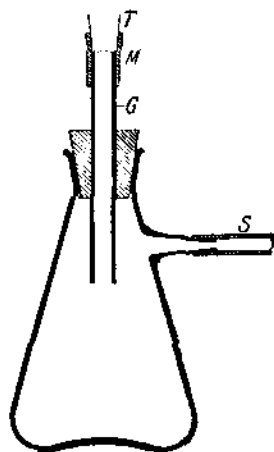


Рис. 28. Прибор для отсасывания сернокислого бария (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

Т — микротитгель Нейбауера, G — подвижная стеклянная трубка (внешний диаметр — 10 мм), S — каучуковая трубка длиной в 50 мм с стеклянным муфтишком и крапом, не показанными на рисунке, М — резиновая манжета.

чительной разности давлений. Вследствие этого мы до настоящего времени не применяем при эвакуировании колбы для отсасывания каких-либо насосов, а делаем это исключительно высасыванием воздуха ртом через резиновую трубку в 50 см длиною, надетую на отросток колбы и снабженную винтовым зажимом. Такой способ мы считаем наиболее надежным. Перед каждым анализом внутреннюю поверхность тигля протирают под струей воды куском ваты, навернутым на конец спички. Затем тигель вдвигают в слегка увлажненную манжету фильтровального аппарата и просасывают через него несколько раз воду. Только в редких случаях и после очень продолжительного употребления появляется необходимость удаления собравшегося внутри фильтрующего слоя сернокислого бария слегка подогретой концентрированной серной кислотой. Для того чтобы уплотнить фильтрующий слой очищенного таким образом тигля, рекомендуются отсосать на нем немного свежесосажденного сернокислого бария и затем основательно промыть. Так или иначе очищенный и промытый тигель снимают тремя пальцами с прибора для фильтрования, надевают колпачок и крышку и переносят для прокаливания, самое лучшее, на платиновую крышку от большого тигля (около 30 мм в диаметре). Последнюю нагревают сначала на не большом пламени, причем тигель несколько подпрыгивает благодаря образованию водяного пара. Затем пламя увеличивают до наступления слабокрасного каления. Крышку тигля берут чистым пинцетом с платинированными кончиками и также короткое время прокаливают в пламени. По окончании прокаливания удаляют горелку и ждут до тех пор, пока температура тигля и подставки не понизится приблизительно до 150° . Затем к тиглю подносят одной рукой медный блок (см. определение С и Н), переносят на него другой рукой при помощи пинцета с платиновыми кончиками тигель с крышкой и колпачком и все вместе ставят в маленький эксикатор.

Время, необходимое для выжидания перед взвешиванием тигля, можно значительно сократить, перенеся тигель через несколько минут на второй медный блок; благодаря этому скорость охлаждения настолько увеличивается, что к взвешиванию можно приступить самое большее через 10 мин. По охлаждении тигель вместе с блоком вынимают из эксикатора и ставят около левой чашки весов. Затем берут тигель за среднюю часть пинцетом с платиновыми кончиками и переносят на весы. При первых опытах начинающему иногда не удастся удержать тигель пинцетом, но после небольшой практики эта операция не представляет никаких затруднений.

Прежде чем приступить к взвешиванию, удаляют из весов медный блок. Благодаря сравнительно большой теплоемкости блока, малейшая разность температуры между ним и весами может повести к изменению положения нулевой точки.

Взвешенный тигель снова помещают на медном блоке в эксикатор и переносят последний к тому месту, где будет производиться отсасывание осадка сернокислого бария. Для этой цели тигель очень осторожно берут в руки и, сняв крышку и колпачок, вставляют в предварительно увлажненную резиновую манжету филь-

травального аппарата. Фильтрующий слой тигля смачивают одной каплей дистиллированной воды и лишь после этого высасывают воздух из аппарата и закрывают зажим. Смачивание фильтра необходимо для его уплотнения; несмоченный фильтр свободно пропускает воздух.

Для перенесения осадка сернистого бария из чашки в тигель совершенно необходим небольшой инструмент, который был нами описан уже в первой публикации. Это так называемое перышко (рис. 29). Оно состоит из стеклянного капилляра, имеющего 1, самое большее, 1,5 мм в наружном диаметре и около 120—150 мм в длину, в открытый конец которого вклеено маленькое птичье перо. После продолжительных поисков наиболее подходящими для этой цели оказались перья бекаса, которые известны как украшение для охотничьих шляп, а также как инструмент, применяемый иногда в живописи. Такие перья отличаются, с одной стороны, большой прочностью и жесткостью, а с другой стороны, удобной формой, которую не следует ни в коем случае исправлять при помощи ножниц. При достаточном выборе следует предпочитать меньшие экземпляры. Для вклеивания пера употребляют тот же клей, который применяется для заклеивания абсорбционных аппаратов при определении углерода и водорода (стр. 42). Небольшой кусочек клея укрепляют на конце капилляра и нагревают последний на подогретом куске металла (но не в пламени!), клей плавится и частью входит внутрь капилляра. Теперь, прекратив нагревание, в капилляр вставляют конец стержня перышка, после чего капилляр охлаждают. При неправильном выполнении между стеклянными стенками капилляра и стержнем пера остается пустое пространство, в котором впоследствии может потеряться часть отсасываемого осадка. Избыток клея с наружной поверхности удаляют механически, еще в горячем состоянии. В заключение перышко моют, осторожно протирая его между пальцами, сначала бензолом, затем спиртом и наконец мыльной водой, к которой прибавлено немного аммиака. Перышко хранят в пробирке, закрытой корковой пробкой. Сернистый барий осаждается при стоянии на дне чашки. Для того чтобы перенести его на фильтр, берут чашку левой рукой и, не взмучивая осадка, сливают жидкость в тигель по перышку, которое держат вертикально над серединой тигля. При этом тигель наполняют следующей порцией жидкости лишь после того, как полностью профильтруется предыдущая порция. При выполнении этой несколько щекотливой операции рекомендуется придерживаться следующих указаний: 1) край чашки в том месте, через которое сливают жидкость, протирают слегка жирным пальцем, которым предварительно проводят по коже на голове или на боковых сторонах носа; 2) во время сливания оба локтя держат плотно прижатыми к туловищу.



Рис. 29. „Перышко“ (в натуральную величину).

для того чтобы край чашки и перышко находились в постоянном соприкосновении над серединой верхнего отверстия тигля; 3) не следует прикасаться кончиком перышка к поверхности жидкости в тигле, так как осадок, уже находящийся в тигле, может в этом случае подняться обратно по перышку. После удаления жидкости вливают в чашку из промывалки с узким отверстием небольшое количество воды ($1-2\text{ см}^3$), слегка подкисленной соляной кислотой, направляя струю на края чашки. Осадок взмучивают кончиком перышка и немедленно сливают жидкость в уже пустой тигель. Эту операцию повторяют, протирая на этот раз кончиком перышка всю внутреннюю поверхность чашки по направлению от краев к центру. Теперь весь внутренний край чашки обливают в один прием тонкой струей спирта и сливают собравшуюся на дне жидкость в тигель, также при помощи перышка. Затем повторяют промывание струей воды, снова протирая чашку перышком для отделения от стенок последних невидимых частиц сернокислого бария. Описанное промывание чашки спиртом и водой повторяют по крайней мере еще один раз. При некотором навыке двукратной замены воды спиртом вполне достаточно для полного удаления из чашки последних следов осадка. Начинающий затрачивает на это большее время. Во всех случаях последней пропускаемой через тигль жидкостью должна быть вода. Если осадок и фильтр остаются смоченными спиртом, то при последующем нагревании происходит слишком сильное разбрызгивание осадка и даже может быть испорчен фильтрующий слой.

В 1924 г. О. Винтерштейнеру¹ удалось устроить прибор для автоматического переноса осадка сернокислого бария в микротигель Нейбауера, применив для этой цели очень узкую (0,8 мм) сифонную трубку. Несколько измененный прибор для отсасывания осадка сернокислого бария, которым мы пользуемся постоянно с большим успехом, изображен на рис. 30. Прибор состоит из небольшой колбы для отсасывания, через пробку которой проходит трубка С, имеющая 12,5 мм во внешнем диаметре. На конце трубки, как обычно, укреплен микротигель Нейбауера Т при помощи резиновой манжеты М. Сверху на слегка увлажненную манжету надета нижней широкой частью стеклянная насадка А, через верхнюю узкую часть которой проходит капиллярная (0,8 мм) сифонная трубка Н. Последняя достигает середины высоты тигля и имеет на конце расширение S, которое обуславливает получение больших капель. Боковые тубулы насадки и колбы для отсасывания снабжены резиновыми трубками (I и II), имеющими около 50 см в длину, со стеклянными наконечниками и зажимами Q₁ и Q₂. Для фильтрования погружают длинный конец сифонной трубки в чашку с осадком и высасывают из прибора воздух через нижнюю резиновую трубку (I). Разрежение распространяется через сухой фильтрую-

¹ O. Wintersteiner, Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung (статья в Mikrochemie, 2, 14 [1924]).

щий слой в верхнюю часть прибора, и жидкость из чашки вместе с осадком поднимается по трубке и попадает в тигель. Перенос осадка и фильтрование продолжают автоматически, пока в тигле есть еще жидкость. Если же в некоторый момент времени давление в насадке *A* повысится и действие сифонной трубки прекратится, то разрежение, господствующее в колбе для отсасывания, теперь уже не сможет распространиться через фильтрующий слой, представляющий во влажном состоянии большое сопротивление для воздуха. Осторожное высасывание воздуха ртом через резиновую трубку *H* снова приводит в действие подъем жидкости с осадком и фильтрацию. Отсасывать

воздух из насадки следует весьма осторожно, так как в тигель не должно поступать большие жидкости, чем одновременно проходит через фильтр. При слишком сильном отсасывании возникает опасность переполнения тигля и потери части осадка, а следовательно и всего анализа. Когда содержимое чашки будет таким образом переведено в тигель, чашку промывают подкисленной водой (1 см³ концентрированной HCl на 100 см³ воды), не прерывая действия аппарата. Далее, уже известным образом, путем попеременного промывания чашки спиртом и подкисленной водой, переводят на фильтр последние следы осадка. Теперь открывают зажим *Q*₂, снимают насадку, вынимают сифонную трубку и тщательно споласкивают над тиглем короткий конец последней. Затем промывают осадок, причем тигель дважды наполняют подкисленной водой, которую после этого отсасывают.

Тигель с промытым осадком осторожно вынимают из манжеты, слегка вытирают снаружи чистым полотенцем, закрывают колпачком и крышкой и, поставив на большую платиновую крышку, постепенно нагревают до темнокрасного каления. По охлаждении, сняв крышку и колпачок, тигель снова вставляют в увлажненную манжету фильтровального аппарата, наполняют его водою и высасывают ртом воздух из колбы. После того как стечет вся вода, тигель наполняют еще один, а иногда и два раза подкисленной водой и затем уже известным образом переносят вместе с крышкой

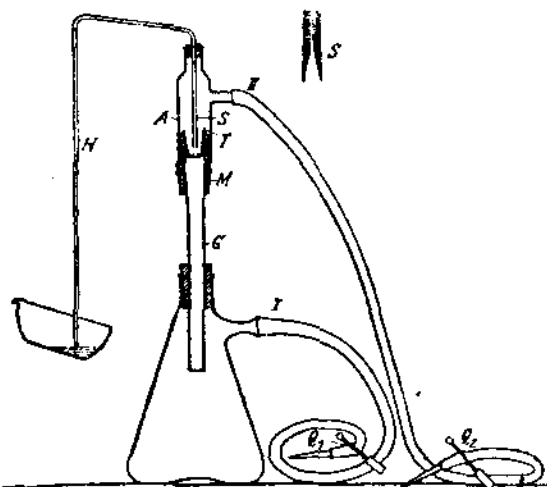


Рис. 30. Прибор для автоматического отсасывания сернокислого бария.

*Q*₁ и *Q*₂ — зажимы, *I* и *H* — каучуковые трубки, *G* — подвижная стеклянная трубка, *M* — резиновая манжета, *T* — микротигель Нейбауэра, *A* — стеклянная насадка, *H* — сифонная трубка, *S* — конец сифона, находящийся в *A*.

и колпачком на платиновую подкладку, где и нагревают осторожно до темнокрасного каления.

Как это было установлено еще в 1910 г., вторичное промывание сернокислого бария после прокаливания безусловно необходимо, так как только таким путем удастся количественно отмыть поглощенный осадком хлористый барий. Тогда же выяснилось, что прокалывать тигель следует лишь на толстой платиновой подкладке, но не на открытом пламени. Тонкие стенки тигля в раскаленном состоянии очень легко пропускают восстанавливающие газы из пламени горелки, причем часть сернокислого бария восстанавливается в сернистый барий, который растворяется при промывании; этим обуславливается значительная ошибка.

Вторично прокаленный тигель переносят, как уже было описано, к весам и по истечении необходимого для охлаждения времени взвешивают. Для контроля рекомендуется после этого еще раз промыть тигель, прокалить и снова взвесить. Как показали опыты, вторичное промывание обуславливает при хорошо промытом осадке потерю веса от 0 до 0,005 мг и лишь при применении больших количеств промывной воды — 0,01 мг. Отсюда следует, что не имеет смысла взвешивать осадок сернокислого бария с точностью, превышающей 0,005 мг.

В высшей степени своеобразное нововведение в практике аналитической химии предлагает для определения серы Э. Эйгенбергер¹. По этому способу содержимое трубки с бусами смывают в пробирку и прибавляют 2 см³ нормального раствора хлористого бария и водного целлулоидного гидрозоля. Осаждающийся мелкокристаллический сернокислый барий захватывается хлопьями свертывающегося золя. После нагревания до 30—40° осадок отфильтровывают в тигле с фарфоровым фильтром и затем прокалывают, причем целлулоид сгорает.

Вычисление анализа: $\lg\%$ содерж. S = $\lg$ веса найден. $\text{BaSO}_4 + \lg$ множителя + $(1 - \lg$ навески вещества)

Пример: множитель $\frac{S}{\text{BaSO}_4} = 0,1373$; $\lg$ множителя 13 782

Сульфонал:

		97 955	
6,800	11,75	13 782	Вычислено: 28,09% S
2,230	2,21	33 068	Найдено: 28,06% S
<u>4,670 мг</u>	<u>9,54 мг BaSO₄</u>	<u>44 805</u>	$\Delta = + 0,03\%$

¹ E. Eigenberger, Kolloidabsorption zur quantitativen Analyse, speziell zur quantitativen Mikroschwefelbestimmung nach F. Pregl (статья в Z. anal. Chem., 68, 220 [1926]).

Объемное определение серы

Особенно большой простотой отличается определение серы в веществах, не содержащих азота и галоидов. Применяемый при объемном определении серы раствор пергидрола должен иметь нейтральную реакцию. Наши опыты показали, что пергидрол Мерка, взятый из свежей склянки, реагирует нейтрально в присутствии метилрота как индикатора. Напротив, после многих недель и месяцев хранения, пергидрол приобретает кислую реакцию. Разбавленный раствор такого препарата (1:5) наливают перед всасыванием в трубку с бусами в особую пробирку, прибавляют следы нейтрального индикатора (стр. 99) и нейтрализуют по каплям соответствующей щелочью до канареечно-желтого окрашивания. По окончании сожжения трубку промывают, как уже было описано, путем двух- или трехкратного наполнения чистой водой пространства, занятого бусами. Промывные воды собирают в этом случае в эрленмейеровской колбе из иенского стекла. Затем немедленно титруют соответствующей щелочью до нейтральной реакции, т. е. до образования канареечно-желтой окраски раствора. При титровании в присутствии метилрота всегда следует иметь в виду, что этот индикатор обладает свойством через некоторое время после перехода в желтую окраску менять ее снова на красную. Поэтому отсчет по бюретке производят лишь после того, как канареечно-желтый цвет раствора останется без изменений в течение 2 мин. Ради простоты и удобства мы применяем при объемном определении серы тот же 0,01N раствор едкого натра, который употребляется для определения азота по Кьельдалю (стр. 99). 1 см³ 0,01N раствора едкого натра соответствует 0,16035 мг серы.

Недавно А. Фридрих¹ опубликовал новый способ объемно-аналитического определения серы в веществах, содержащих азот и галоиды. В основном этот способ состоит в том, что сожигательную трубку с спиралью, смоченную раствором пергидрола, промывают после сожжения над кварцевой чашкой и выпаривают промывную воду на водяной бане до объема в 10—15 см³. Затем остаток титруют $\frac{1}{48}$ N раствором едкого натра с метилротом в качестве индикатора до желтоватой окраски, подогревают еще несколько минут на водяной бане и снова титруют до канареечно-желтого окрашивания. При этом все кислоты переходят в натриевые соли. После этого к раствору прибавляют $\frac{1}{48}$ N серную кислоту в количестве, соответствующем потребленной щелочи, и выпаривают досуха. Летучие кислоты при этом удаляются, а серная кислота остается в виде кислой соли. Сухой остаток еще полчаса нагревают на водяной бане, затем растворяют в небольшом количестве воды и снова титруют $\frac{1}{48}$ N раствором едкого натра для определения первоначального количества серной кислоты.

1 см³ $\frac{1}{48}$ N щелочи = 1,09 мг серной кислоты = 0,3563 мг серы.

¹ Детальные сведения можно получить в оригинальной статье: A. Friedrich, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 91—102 (1929).

Некоторые примеры анализов

Определения галоидов

Трибромфенол:

$$5,040 \text{ мг}; 8,545 \text{ мг AgBr} = 72,15\% \text{ Br}$$

$$\text{Вычисл.: } 72,27\% \text{ Br}$$

Трихлординитробензол:

$$6,558 \text{ мг}; 10,41 \text{ мг AgCl} = 39,27\% \text{ Cl}$$

$$\text{Вычисл.: } 39,19\% \text{ Cl}$$

2-Хлорантрахинон-5-карбоновая кислота:

$$6,618 \text{ мг}; 3,34 \text{ мг AgCl} = 12,48\% \text{ Cl}$$

$$\text{Вычисл.: } 12,38\% \text{ Cl}$$

7-Хлор-1,9-бензантрон:

$$7,739 \text{ мг}; 4,22 \text{ мг AgCl} = 13,49\% \text{ Cl}$$

$$\text{Вычисл.: } 13,40\% \text{ Cl}$$

Определения серы

Весовые:

Сульфонал:

$$6,185 \text{ мг}; 12,745 \text{ мг BaSO}_4 = 28,31\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 28,10\% \text{ S}$$

Трионал:

$$6,148 \text{ мг}; 11,925 \text{ мг BaSO}_4 = 46,65\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 46,48\% \text{ S}$$

Сульфаниловая кислота:

$$5,680 \text{ мг}; 7,60 \text{ мг BaSO}_4 = 18,38\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 18,25\% \text{ S}$$

Объемные

Сульфонал:

$$5,103 \text{ мг}; 6,27 \text{ см}^3 \frac{1}{70} \text{ N NaOH} = 28,15\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 28,10\% \text{ S}$$

Дитиогидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$:

$$5,492 \text{ мг}; 10,83 \text{ см}^3 \frac{1}{70} \text{ N NaOH} = 45,16\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 45,11\% \text{ S}$$

Метилмеркапто-1-ди(ацетилмеркапто)-2,4-бензол $[\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SCH}_3 \cdot (\text{SCOCH}_3)_2]$:

$$5,363 \text{ мг}; 8,28 \text{ см}^3 \frac{1}{70} \text{ N NaOH} = 35,36\% \text{ S}$$

$$\text{Вычисл.: } 35,33\% \text{ S}$$

Микроопределение серы и галоидов по способу Кариуса

(Микро-Кариус)

Ради полноты изложения следует указать на то, что первые опыты микроопределения серы и галоидов в органических веществах по способу Кариуса делали Эмих и Донау¹. Они пользовались в качестве инструмента для взвешиваний весами Нернста, к которым конечно должны были быть приспособлены все взве-

¹ Emich u. Donau, Monatshefte f. Chem., 30, 745 (1909).

шиваемые объекты, а следовательно и сам способ. Кроме того эти авторы считали излишним, как и при микроспособе, вести разложение органического вещества для определения серы в присутствии хлористого бария.

Несмотря на то, что лучшим способом микроопределения галоидов и серы в органических веществах является несомненно сожжение в трубке с бусами, все же иногда заслуживает предпочтения старый способ Кариуса. Это относится, с одной стороны, к серийным анализам, а с другой стороны, к некоторым веществам и при отдельных анализах. Исходя из этих соображений, в дальнейшем описано микроопределение галоидов и серы по Кариусу в том виде, как оно было разработано нами в 1910 г.

Вещество отвешивают в открытом с обоих концов капилляре, в 30 мм длиной и 1,0—1,5 мм в диаметре из тугоплавкого стекла. Как пустой, так и наполненный веществом капилляр взвешивают в горизонтальном положении на подставке из алюминиевой проволоки. Погружая конец пустого взвешенного капилляра в вещество, находящееся на часовом стекле, набирают последнее плотным слоем в 2—4 мм длиной. В случае необходимости вещество сдавливают хорошо притгнутой к капилляру стеклянной палочкой. Во избежание потери вещества наполненный конец капилляра тщательно стряхивают и вытирают перед взвешиванием; кроме того рекомендуется укладывать капилляр на весы так, чтобы наполненный конец его выступал над краем чашки.

Разложение анализируемого вещества производят в маленькой запаянной трубке из неенского тугоплавкого стекла. При определении галоидов в трубку вводит маленький кусочек азотнокислого серебра весом в 10—20 мг, при определении серы — такой же кусочек хлористого бария¹, затем отвешенное в капилляре вещество и наконец 0,5—1,0 см³ концентрированной азотной кислоты; кислоту наливают в трубку по стенкам для того, чтобы смыть приставшие к ним твердые частицы. Трубку запаявают, вытягивая длинный толстостенный капилляр, что при малых размерах трубки удается очень легко. Запаянный конец охлаждают в копящем пламени. Нагревать трубку конечно можно в любой печи для нагревания запаянных трубок. Специально же для трубок данного размера была сконструирована уже неоднократно упоминавшимся механиком Ф. Эйгнером особая печь по нашему заказу. Основным преимуществом этой печи является то, что она очень быстро нагревается до необходимой температуры, а по окончании нагревания также быстро охлаждается. Следует особенно рекомендовать такую печь при препаративной работе для первых ориентирующих опытов в запаянных трубках.

По охлаждении трубку вскрывают, обрезая ножом конец капилляра. Капилляр снаружи очень тщательно вытирают и затем

¹ Как показали опыты, проведенные мною совместно с М. де-Кригис в 1910 и 1911 гг., прибавление хлористого бария уже во время нагревания в трубке совершенно необходимо. В противном случае постоянно получаются слишком низкие цифры для серы.

трубку надрезают ножом под конической частью. Снова вытерев это место, для того чтобы удалить осколки стекла, к надрезу прикасаются раскаленной стеклянной палочкой. Затем отнимают коническую часть и оплавливают острые края трубки, находящейся все время почти в горизонтальном положении, в паяльном пламени. Немедленно после охлаждения прибавляют к содержимому трубки несколько куб. сантиметров воды, причем осадок собирается в комки и может быть после этого легко удален из трубки. Если же не принять этой меры предосторожности, то часть осадка может очень прочно пристать к стенкам.

Отрезанную верхнюю часть трубки промывают горячей водой, вставив капилляр вниз в трубку, стоящую на штативе для пробирок. Затем содержимое трубки переливают в стеклянную чашку емкостью около 70 см³ и основательно промывают трубку направленной вверх тонкой струей воды. Вместе с образовавшимся осадком в чашку попадает и капилляр, который вынимают чистым пинцетом с платиновыми кончиками и тщательно промывают как внутри, так и снаружи водой. В нужном случае прибегают к помощи перышка.

При определении галоидов осадок переносят в фильтровальную трубку при помощи сифона, используя явление поверхностного натяжения между спиртовыми и водными растворами так, как это было уже описано на стр. 115. При определении серы содержимое чашки необходимо подкислить соляной кислотой и выпарить досуха. Для полного удаления азотной кислоты выпаривание повторяют снова, прибавив соляной кислоты. Осадок фильтруют и взвешивают, как и обычно, в микротигле Нейбауера.

VII. Микроаналитическое определение фосфора и мышьяка в органических веществах

(Обработано профессором д-ром Г. Либ)

Определение фосфора

Выработка микроаналитического метода определения фосфора могла быть начата с надеждой на успех постольку, поскольку уже имелась предпосылка к удаче. Так, фон-Лоренцом был выработан безупречный способ определения фосфорной кислоты в удобрениях и пахотных почвах, основанный на прямом взвешивании осадка фосформолибденовокислого аммония и названный им «методом сушения фосформолибдата аммония эфиром»¹.

В этом методе соотношения являются исключительно выгодными, так как взвешиваемые осадки обладают 30-кратным ве-

¹ V. Lorenz, Die Landwirtschaftliche Versuchsstation, 1901, стр. 183—200; реферат в Z. anal. Chem., 48, 192 (1907). Подробное описание см. Z. anal. Chem., 51, 161 (1912).

с о м по отношению к весу содержащейся в них пятиокиси фосфора или 68-кратным — по отношению к весу фосфора. Поэтому взвешивание осадка никогда не производится с точностью, большей чем 0,1 мг, так как уже при навеске в 5 мг разница в весе даже в 0,1 мг обуславливает отклонение в процентном содержании фосфора всего лишь в 0,04%. И хотя состав желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония точно неизвестен, все же — как это экспериментально доказал фон-Лоренц — при применении приблизительно одинаковых количеств реактивов и одинаковых приемов работы осадки получаются всегда одного и того же состава; поэтому оказалось возможным ввести в употребление фактор, легко определяемый опытным путем, так называемый «фосфорный фактор».

Равным образом для собирания и взвешивания осадка уже был сконструирован прекрасный и очень удобный приборчик — «фильтровальная трубка для галогенов» Прэгля; в соединении с автоматическим приспособлением для отсасывания она целиком отвечала своему назначению.

Таким образом нужно было найти еще простой способ окисления органического вещества и перевода фосфора в фосфорную кислоту. Из многочисленных способов, описанных в литературе, можно было бы с большим или меньшим успехом воспользоваться почти всеми, смотря по роду вещества, и в особенности теми, которые основаны на нагревании и сплавлении этого вещества с окислителями. При выработке методики мы располагали лишь немногими абсолютно чистыми веществами. В этих случаях для микроаналитического определения фосфора вполне достаточным оказалось нагревание вещества в токе кислорода, для чего последнее смешивалось в платиновой лодочке с содой и селитрой и покрывалось смесью этих веществ.

Для определения фосфорного фактора выбирают соли с точно известным содержанием фосфора. Фон-Лоренц применял для этой цели первичный фосфорнокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и первичный фосфорнокислый калий $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. «Обе эти соли кристаллизуются без воды; перекристаллизацией они могут быть получены совершенно чистыми, после чего они могут быть высушены при 110° в течение промежутка времени любой продолжительности».

В нижеприведенных опытах была взята вторичная фосфорно-аммонийнонатриевая соль $(\text{NH}_4)\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес — 209,31) с 33,92% P_2O_5 ; хотя она кристаллизуется с кристаллизационной водой, однако при помощи многократной перекристаллизации она может быть получена чистой. В описываемых ниже условиях работы из ряда анализов для фосфорной кислоты был получен фактор, несколько больший, чем фактор, данный фон-Лоренцем (0,03295).

Для подтверждения здесь должен быть приведен нижеследующий ряд анализов, причем выбраны такие количества пятиокиси фосфора, которые обычно встречаются в ответственных случаях при анализе органических веществ.

Взятое количество (NH_4) $\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в мг	Соответствующее количество P_2O_5 в мг	Полученное количество фосфорномолибденово- кислого аммония в мг	Вычисленное содержа- ние P_2O_5 в желтом осадке в %
2,595	0,8803	26,42	3,332
3,643	1,236	37,11	3,330
3,700	1,255	37,74	3,326
4,837	1,641	46,43	3,319
5,052	1,705	51,48	3,311
6,562	2,226	66,70	3,337

Арифметическое среднее из шести значений последней графы равно 3,3260 — это число, отвечающее процентному содержанию P_2O_5 в осадке фосфорномолибденовокислого аммония. Отсюда фактор для фосфорной кислоты должен быть принят равным 0,03326 и соответственно фактор для фосфора — 0,014525; это есть число, на которое должен быть умножен вес полученного желтого осадка для нахождения количества фосфора, содержащегося в анализируемом веществе. Правильность этого фактора находит подтверждение в анализах двух абсолютно чистых органических препаратов, содержащих фосфор; эти анализы приведены в конце данного отдела в качестве примеров.

Кун, весьма тщательно испытывавший этот метод для определения самых незначительных количеств фосфора, нашел почти то же значение для фактора, именно $F=0,01456$ и соответственно 0,03332¹.

Из вычислений для этого фактора вытекает, что осадок фосфорномолибденовой соли, промытый эфиром и высушенный в вакууме, отвечает приблизительно составу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$ и что весьма незначительная часть этого осадка остается в растворе. То необычное обстоятельство, что в данном случае взвешиванию подлежит осадок в 69 раз (округленно) более тяжелый, чем определяемый элемент, требует применения микрохимических весов только для отвешивания анализируемого вещества, в то время как для определения веса желтого осадка оказываются достаточными любые аналитические весы; обладающие чувствительностью в 0,1 мг.

Реактивы, потребные для выполнения определения, могут быть приготовлены точно по указаниям Лоренца; впрочем здесь могут быть упомянуты²:

1. Серномолибденовый реактив (Sulfat-Molybdänreagens): 50 г сернокислого аммония растворяют в литровой колбе прибавле-

¹ R. Kuhn, Zur Mikrobestimmung der Phosphorsäure, Hoppe-Seyler's Z., 129, 66 (1923).

² Подробное описание см. в Z. anal. Chem., 51, 168 (1912).

нием 500 см³ азотной кислоты уд. в. 1,36; затем в фарфоровой чашке обливают 150 г измельченного молибденовокислого аммония 400 см³ кипящей воды и размешивают по полного растворения. Раствор переливают в колбу, смывая чашку небольшим количеством воды, охлаждают до комнатной температуры, тонкой струйкой и при помешивании вливают его в раствор сернокислого аммония в азотной кислоте, разбавляют до 1 л; затем дают полученному раствору стоять 2 дня, фильтруют и разливают готовый реактив в склянки коричневого стекла, которые сохраняют хорошо закупоренными в темном прохладном месте.

2. Азотная кислота, содержащая серную: 30 см³ серной кислоты уд. в. 1,84 приливают к 1 л азотной кислоты уд. в. 1,19—1,21. Последнюю получают смешиванием 357 см³ азотной кислоты уд. в. 1,40 с 500 см³ воды.

3. 2%-ный водный раствор чистого азотнокислого аммония. Если раствор не обладает слабой кислой реакцией, его подкисляют азотной кислотой (несколько капель на 1 л).

4. Винный спирт (90—95 объемных процентов): после испарения он не должен оставлять никакого остатка и не должен обладать щелочной реакцией.

5. Эфир: при испарении не должен оставлять никакого остатка; не должен обладать щелочной реакцией; не должен содержать ни воды, ни спирта. Вернее сказать, 150 см³ эфира должны при комнатной температуре полностью и без помутнения растворять 1 см³ воды.

6. Продажный ацетон (purissimum): он должен обладать нейтральной реакцией, не должен содержать никаких примесей, кипящих выше 60°, и не должен содержать альдегида. Он сохраняется в коричневых склянках.

5. Чистейшая тонкоизмельченная кальцинированная сода и чистейший тонкоизмельченный азотнокислый калий в виде смеси 1:1.

Нагревание в токе кислорода происходит в короткой приблизительно 15-сантиметровой трубке для сожжения из иенского стекла, один конец которой вытянут в широкий капилляр и отогнут под прямым углом вниз. Для определения отвешивают обыкновенно 2—5 мг анализируемого вещества в платиновой лодочке — подобно тому, как это делается для микроопределения углерода и водорода, прибавляют туда избыток тонкоизмельченной смеси соды с селитрой, перемешивают короткой платиновой проволокой с ушком, которую затем кладут в лодочку, и осторожно настилают окислительной смесью. После этого лодочку помещают в трубку для сожжения и осторожно приступают к нагреванию, передавая горелку от начала трубки к ее концу против направления тока кислорода.

После того как основная реакция окажется законченной, то место трубки, в котором находится лодочка, нагревают в продолжение нескольких минут полным шумящим пламенем бунзеновской горелки, а затем охлаждают в токе кислорода. Лодочку кипятят в небольшой пробирке с разбавленной азотной кислотой; получен-

ный раствор фильтруют в тщательно очищенный перед этим хромовой смесью сосуд для осаждения, представляющий собою широкую толстостенную пробирку, подобную применяемой при микроопределении галогенов. В том случае, если частички сплава разбрызгиваются при нагревании трубки, брызги также смывают горячей разбавленной азотной кислотой. Ради этого суженная часть сожигательной трубки согнута под прямым углом; при наклонном положении последней легко удастся растворить отдельные брызги, а затем полученный раствор выпустить по каплям через капилляр. Теперь прозрачный фильтрат смешивают с 2 см³ азотной кислоты, содержащей серную, в случае надобности разбавляют до 15 см³ водою и нагревают в кипящей водяной бане. Горячий раствор энергично взбалтывают, вливают в средину его 5 см³ серномолибденового реактива, оставляют сосуд на 3 мин. в покое, а потом вновь взбалтывают в течение полуминуты. Затем осадку дают осесть по меньшей мере в течение одного часа и только теперь приступают к отсасыванию. Лучше дать ему постоять в течение нескольких часов. По Р. Куну осадку с содержанием фосфора менее 0,5 мг нужно дать стоять 6—18 час., с содержанием 0,05 мг — до 36 час. Уже до этого фильтровальную трубку очищают и сушат. Для этого в первую очередь растворяют при помощи нашатырного спирта остаток осадка фосформолибденовокислого аммония, находящегося на фильтре; затем трубку промывают водою, горячей разбавленной азотной кислотой, вновь водою и наконец удаляют воду винным спиртом или эфиром, или ацетоном. После вытирания влажной фланелью и сухой замшей фильтровальную трубку ставят по крайней мере на полчаса в пустой эксикатор, эвакуированный настолько, насколько это достижимо с помощью обыкновенного водоструйного насоса; во всяком случае уровень манометра должен быть ниже 100 мм.

Исчезновение запаха эфира или соответственно ацетона является признаком того, что вынутая из вакуум-эксикатора трубка готова для взвешивания¹.

Непосредственно перед отсасыванием фильтровальную трубку вынимают из эксикатора, тотчас помещают на весы и точно отмечают время, протекающее от момента вынимания трубки из эксикатора до окончания взвешивания, что должно отнимать не более пяти минут. Естественно, эти же условия должны быть соблюдены при взвешивании осадка. Этим значительно сокращается время работы, так как в противном случае до достижения постоянного веса фильтровальной трубки из-за гигроскопичности асбестового слоя приходится ждать полчаса. Быстрая работа оказывается выгодной также и вследствие незначительной гигроскопичности желтого осадка.

Отсасывание осадка в фильтровальной трубке выполняется с помощью автоматического приспособления, подобного применяе-

¹ По Neubauer u. Lüscher для удаления последних следов влаги ацетону должно быть отдано предпочтение перед эфиром, см. Z. anal. Chem., 51, 164 (1912).

тому при отсасывании осадка галогенидов серебра. Отфильтровав в первую очередь находящуюся над осадком жидкость, осадок промывают в пробирке 2%-ным раствором азотнокислого аммония и только после этого переносят его на фильтр. Для удаления последних следов осадка со стенок сосуда, в котором производилось осаждение, пользуются попеременно 95%-ным винным спиртом и раствором азотнокислого аммония; в заключение трубку наполняют один раз спиртом и, для вытеснения последнего, дважды эфиром или ацетоном. Затем фильтровальную трубку вытирают куском влажной фланели и сухим лоскутом замши и помещают в эксикатор, который, как это уже упоминалось, не должен содержать никаких осушающих средств. После получасового сушения в разреженном пространстве производят взвешивание в тех же условиях, как и при первоначальном взвешивании. Здесь должно быть упомянуто, что это взвешивание осадка может быть выполнено на обыкновенных аналитических весах, обладающих чувствительностью в 0,1 мг, без опасения за правильность результата, ибо здесь имеют дело с необычным случаем, так как для микроаналитического определения фосфора оказывается уже вполне достаточной та точность, с которой осадок молибденовокислой соли взвешивают в макроанализе.

Этот метод определения фосфора по простоте, точности и быстроте выполнения превосходит все остальные. Одно определение требует едва ли более 45 мин. рабочего времени; при точном соблюдении условий работы результаты анализа совпадают в пределах одной десятой процента. Трудность выработки методики анализа заключалась не в области экспериментов, а скорее в том, что приготовление безупречно чистых веществ, как объектов исследования, оказалось делом не легким.

Недавно Г. Либ и О. Винтерштейнер¹ впервые предложили для определения процентного содержания фосфора в органических веществах мокрое сжигание. Ниже должен быть описан способ, которым теперь — после некоторых мелких изменений — у нас с успехом пользуются.

Отвешенное вещество смешивают в колбочке для разложения с 0,5 см³ концентрированной серной кислоты и 4—5 каплями концентрированной азотной кислоты и нагревают до появления паров серного ангидрида; эту процедуру повторяют еще два раза, прибавляя каждый раз 3—5 капель азотной кислоты. Затем добавляют 4—5 капель пергидрола и вновь нагревают до появления паров серного ангидрида; затем эту операцию повторяют еще один раз. Дальнейшая обработка содержимого колбочки совершается так, как это было описано выше. При этом необходимо иметь в виду, что по окончании осаждения сосуд, в котором оно производилось, нельзя более держать в водяной бане; в противном случае вслед-

¹ H. Lieb u. O. Wintersteiner, Vereinfachung und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen (статья в *Mikrochemie*, 2, вып. 5—10, стр. 78—81 [1924]).

ствие выделения свободной молибденовой кислоты могут быть получены слишком высокие значения¹.

Ценный и весьма обстоятельный критический обзор различных методов определения малых количеств фосфора был сделан совсем недавно Р. Штребингером (Вена)². Для определения количества фосфора, заключающегося в осадке фосфорномолибденовокислого аммония, можно пользоваться объемноаналитическим методом вместо взвешивания осадка. Осаждение производят в стаканчике из иенского стекла емкостью в 100 см³. Массе дают стоять в течение ночи, отстоявшуюся жидкость осторожно сливают через упрочненный фильтр (ein genärtetes Filter) диаметром в 5—7 см; осадок промывают небольшим количеством охлажденного до 0° 50%-ного винного спирта. Увлеченные на фильтр частички осадка осторожно смывают обратно в стакан. Затем осадок нагревают до кипения приблизительно с двойным против требующегося для растворения количеством 0,1N раствора едкого натра, причем кипятят по крайней мере в течение получаса, так что объем уменьшается до 10 см³. Благодаря этому аммиак нацело улетучивается из осадка. Титрованием 0,1 N соляной кислотой определяют количество потребленной щелочи. Для этого к щелочному раствору прибавляют 5 капель полупроцентного раствора фенолфталеина (или тимолфталеина), подкисляют 0,1N соляной кислотой с избытком в 3—5 см³, кипятят 10—15 сек., охлаждают и оттитровывают щелочью до обратного появления розового (или соответственно светлоголубого) окрашивания. Процентное содержание фосфора вычисляют из расхода щелочи; по уравнению реакции на 1 атом фосфора потребляется 28 эквивалентов щелочи. Для 0,1N раствора едкого натра фактор F равен 0,1107; на это число должно быть умножено количество потребленных куб. сантиметров 0,1N щелочи для получения количества фосфора в миллиграммах.

Вычисление анализа. Умножением полученного веса фосфорномолибденовокислого аммония на эмпирически найденный фактор ($F=0,014524$) получают в миллиграммах количество фосфора в осадке: $\lg$ найденного веса осадка + $\lg$ фактора + 1 — $\lg$ навески вещества = $\lg$ % содержания Р.

Из анализов соединений, применявшихся при исследовании, здесь могут быть упомянуты многочисленные анализы двух абсолютно чистых препаратов; один из них был любезно предоставлен в наше распоряжение Э. Фишером (E. Fischer), за что ему необходимо выразить здесь благодарность.

а) Дифталоилфосфорный эфир:

1. 5,952 мг : 36,08 мг фосфорномолибденовокислого аммония

2. 5,165 " : 31,60 " " "

3. 1,408 " : 8,55 " " "

$C_{20}H_{13}PO_4$ (348,1) Вычислено: Р = 8,91%
Найдено : Р = 8,81%, 8,89%, 8,82%

¹ См. R. Kuhn, Hoppe-Seyler's Z., 129, 66 (1923).

² R. Strebing, Mikrochemie, нов. серия, 1, 129 (1929).

6) Теофиллинглюкозидфосфорная кислота:

1. 5,645 мг : 27,17 мг фосфорномолибденовокислого аммония

2. 5,525 » : 26,16 »
 $C_{13}H_{18}O_7N_4PO_3H + 2H_2O \rightarrow (440,21)$. Вычислено: P = 7,04%
 Найдено: P = 6,99%, 6,8.0/0.

Микроаналитическое определение мышьяка¹.

Окислением органического вещества азотной кислотой в запаянной трубке мышьяк может быть количественно переведен в мышьяковую кислоту; последнюю осаждают магниевой смесью в виде аммонийномagneйовой соли мышьяковой кислоты, фильтруют через микротигель Нейбауера и после прокаливании взвешивают в виде магниевой соли пиромышьяковой кислоты.

5—10 мг анализируемого вещества помещают в открытый с обеих сторон капилляр из тугоплавкого стекла (Hartglas) в 30—40 мм длиною и 1—2 мм шириною, взвешенный с точностью до 0,002 мг; при набивке капилляр вдавливают в кучку тонкоизмельченного вещества, помещенную на часовом стекле, проталкивая всякий раз вещество стеклянной нитью. Если вещества набито достаточно, по капилляру постукивают, хорошенько вытирают его и взвешивают снова с точностью до 0,001 мг. Снаряженный таким образом и взвешенный капилляр захватывают пинцетом и бросают в заранее подготовленную, почти отвесно стоящую тугоплавкую пробирку (Bombenrohr).

Последнюю делают длиною в 150—200 мм из тщательно очищенной и промытой трубки внешнего диаметра в 10 мм и с толщиной стенок в 1,0—1,5 мм; один из концов пробирки запаивают до образования равномерной шарообразной поверхности. После введения капилляра с веществом в тугоплавкую пробирку прибавляют 0,5—1,0 см³ концентрированной азотной кислоты, поддерживая пробирку наклонно и вращая ее для того, чтобы смыть вниз частицы вещества, приставшие в верхней части пробирку к ее стенкам. Затем пробирку запаивают на пламени паяльной горелки, оттягивая длинный равномерной толщины капилляр, и охлаждают в копящем пламени.

Запаянную пробирку нагревают на 250—300° в небольшой возможно более наклонно поставленной печи для нагревания запаянных трубок (ср. микро-Кариус) в течение более или менее продолжительного промежутка времени, смотря по большей или меньшей склонности вещества к окислению. По охлаждении пробирку вскрывают, лучше всего надрезанием острого кончика ножом для резки стекла; затем верхнюю треть пробирки осторожно отбивают и оплавливают пламенем острые края для того, чтобы осколки стекла не попали в жидкость.

Содержимое трубки количественно смывают в стеклянную чашку емкостью в 30—40 см³, осторожно промывают капилляр и

¹ См. H. Lieb, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, стр. 727 (1919).

отбитую часть пробирки и все упаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют при нагревании на водяной бане в 3—4 см³ нашатырного спирта, горячий раствор смешивают с 1 см³ магnezальной смеси (5,5 г кристаллизованного хлористого магния, 10,5 г хлористого аммония, 100 см³ воды), осаждавая мышьяковую кислоту в виде аммонийномагниевой соли. Так как последняя вначале выпадает в аморфном состоянии, осадку дают стоять при комнатной температуре по крайней мере 6, а иногда даже 12 час. до перехода его в кристаллическое состояние, потому что, если осадок аморфен, то фильтрование представляет большие затруднения. Теперь осадок с помощью перышка отфильтровывают во взвешенном микротигле Нейбауера, поступая так, как это подробно описано для определения серы; затем его промывают 3%-ным раствором аммиака; последние остатки осадка перемещают уже известным способом в тигель, применяя для этого попеременно 3%-ный раствор аммиака и винный спирт. По Винтерштейнеру и в данном случае осадок можно автоматически перемещать в микротигель Нейбауера; однако оказалось, что старый способ с перышком при некотором навыке заслуживает предпочтения. После этого тигель вынимают из приборчика для отсасывания, накрывают его крышкой и защитным колпачком, ставят на крышку от платинового тигля и сильно нагревают. Полученный таким образом осадок магниевой соли пиромышьяковой кислоты включает еще некоторое количество магниевой соли мышьяковой кислоты и должен поэтому подвергнуться многократной промывке водою с небольшим содержанием аммиака. После повторного сильного прокаливании тигель ставят на медную плитку; по истечении 10 мин. он может быть взвешен. Дальнейшая однократная промывка вызывает большей частью только уменьшение веса в 0,01 мг.

По описанному способу при соблюдении умеренной предосторожности получают числа, отличающиеся от теоретических не более, чем на 0,2%, и являющиеся скорее более низкими, чем слишком высокими.

Вычисление анализа: $lg\%$ содерж. As = lg найденн. веса $Mg_2As_2O_7 + lg\ 0,4827 + (1 - lg\ \text{навески вещества})$.

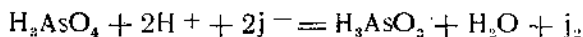
$$\frac{As}{Mg_2As_2O_7} = 0,4827 = \text{фактор}$$

Существенное упрощение предвещают, с одной стороны, «мелкое» сжигание органического вещества с помощью серной, азотной кислоты и пергидрола, с другой, — определение получаемой при этом мышьяковой кислоты объемноаналитическим путем по О. Винтерштейнеру¹.

¹ O. Wintersteiner, Über eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen. (Статья в журн. Mikrochemie, 4, вып. 9—16, стр. 155—167 [1926]).

Объемноаналитическое определение по Винтерштейнеру

Из числа различных объемноаналитических методов определения малых количеств мышьяка особенной рекомендации для целей элементарного анализа заслуживает способ Винтерштейнера, потому что в данном случае мышьяк определяется как раз в том виде, в котором он получается после разложения органического вещества: мышьяковая кислота как окислитель вытесняет иод из иодистого водорода, после чего иод титруется тиосульфатом. Обратимая реакция



надлежащим повышением концентрации водородных ионов может быть с достаточной скоростью доведена до конца, практически — с полным выделением эквивалентного количества иода; таким образом мышьяковая кислота может быть количественно определена титрованием тиосульфатом. Эта реакция часто применяется для определения больших количеств мышьяковой кислоты.

Для микроопределения в колбочку Кьельдаля отщипывают 7—12 мг вещества, прибавляют 1 см³ серной кислоты (30% H₂SO₄) и 4—5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают голым огнем над пламенем слегка подвернутой бунзеновской горелки. Нагревание большинства проб может быть впрочем осуществлено на специальной установке для сжигания, причем нагревают до тех пор, пока не наступит сильное выделение паров серного ангидрида и пока кольцообразное кипение серной кислоты не будет заметно по крайней мере в течение одной минуты. В заключение после повторного окисления с добавкой азотной кислоты прибавляют 3 капли пергидрола, вновь нагревают и повторяют добавку трех капель пергидрола 1 или 2 раза. Для полного устранения перекиси водорода и в особенности образующейся надсерной кислоты массу 2—3 раза упаривают, прибавляя каждый раз по 1 см³ воды и упаривая до появления паров серного ангидрида и кольцообразного кипения серной кислоты.

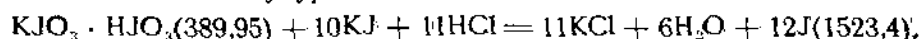
Затем к содержимому колбы прибавляют 1 см³ воды, нагревают до кипения и выливают в колбочку емкостью в 150 см³ с пришлифованной стеклянной пробкой. Для количественного смывания применяют в общей сложности 5 см³ чистой концентрированной соляной кислоты. Последнюю предварительно умеренно кипятят в течение двух минут (точно!) для удаления свободного хлора и растворенного воздуха, причем концентрация падает приблизительно до 37%. После кипячения колбочку тотчас плотно закрывают и охлаждают под током воды. Для того чтобы по возможности ограничить соприкосновение кислоты с воздухом, ее наливают в бюретку и берут оттуда по мере надобности. После соляной кислоты прибавляют 2 см³ по возможности свежеприготовленного 4%-ного раствора иодистого калия (pro analysi), а затем закрытую колбочку оставляют стоять 10 мин. Выделившийся иод титруют 0,01N раствором тиосульфата из микробюретки емкостью

в 10 см³, снабженной стеклянным краном. Как только раствор делается совсем слабожелтым, добавляют столько кипяченой воды, чтобы объем достигал 20 см³; затем прибавляют 5 капель 1%-ного раствора крахмала и титруют до конца. За конец титрования принимают момент образования совсем слабой красноватой окраски. Последующее посинение наблюдается только через 10 мин.

В случае мышьяковистых соединений, содержащих бром и в особенности иод, по этому способу получают слишком высокие значения. Правильные величины получаются в том случае, если — по окончании окисления и разложения надсерной кислоты — в колбочку Кьельдаля внести 0,3 см³ 4%-ного раствора иодистого калия и 1 см³ воды; выделившийся иод удаляют нагреванием. Затем для окисления частично восстановленной мышьяковой кислоты нагревают еще раз с пергидролом, после чего массу дважды упаривают с прибавлением каждый раз по 1 см³ воды.

Приготовление 0,01N раствора тиосульфата

0,01N раствор тиосульфата готовят разбавлением выдержанного, сделавшегося постоянным 0,1N раствора¹; по добавлении одного объемного процента амилового спирта раствор сохраняют в склянках из темного стекла. Установку титра выполняют с чистейшим кислым иодноватокислым калием. Для этого или отвешивают 2,5—3,0 мг этой соли в колбочку для титрования или пользуются раствором точно известной концентрации, например прибавляют 1 см³ раствора, содержащего 0,3 г этой соли в 100 см³. Потребную для этой цели «точную пипетку» (Präzisionswägepipette) калибруют с точностью до 0,001 см³. Кислый иодноватокислый калий растворяют в 5 см³ прокипяченной воды, прибавляют туда же 3 см³ прокипяченной концентрированной соляной кислоты и 2 см³ 4%-ного раствора иодистого калия и по истечении 2 мин. титруют выделившийся иод. Перед исчезновением иода раствор разбавляют до объема 20 см³, прибавляют раствор крахмала и титруют до конца. Реакция протекает по известному уравнению:



Постановка слепого опыта

Вследствие окислительного действия кислорода воздуха, сказывающегося при всех реакциях, в которых окислители выделяют свободный иод в кислой среде, все применяемые растворы должны быть при помощи кипячения по возможности освобождены от растворенного воздуха. Хотя это влияние сказывается в совсем незначительной степени, однако оно вынуждает заранее ставить для серии определений слепой опыт, результаты которого принимаются постоянными для продолжительного промежутка времени. При этом

¹ C. Mayr u. E. Kerschbaum, Studie über die Veränderlichkeit des Thio-sulphattiters (статья в журн. Z. anal. Chem., 73, 321 [1928]).

поступают, как и в настоящем определении: к 1 см³ серной кислоты приливают 1 см³ воды, нагревают до кипения, охлаждают, смывают в колбочку для титрования 5 см³ концентрированной прокипяченной соляной кислоты, прибавляют 2 см³ 4%-ного раствора иодистого калия, дают стоять в течение 10 мин., оттитровывают главное количество иода, разбавляют до 20 см³ водою и по прибавлении раствора крахмала титруют до конца. Расходуемое в таких случаях количество 0,01N раствора тиосульфата колеблется между 0,04—0,08 см³. Эта величина в случае настоящего определения вычитается из количества израсходованного тиосульфата.

Вычисление анализа: 1 см³ 0,01N раствора тиосульфата отвечает 0,3748 мг As.

Ig количества см³ 0,01N раствора тиосульфата + Ig 0,3748 + + (1 — Ig навески вещества) = Ig % содержания As.

VIII. Определение металлов в солях

Эти определения относятся к числу наиболее простых микроаналитических определений в случае, если это касается солей золота, серебра или платины, далее — меди и железа. Вряд ли эти определения выполняют только ради их самих: их всегда производят путем взвешивания остатка в лодочке, получающегося после выполнения определения углерода, водорода, галогенов или серы. Что касается точности этих определений, то необходимо отметить, что последние удаются исключительно хорошо, если только одновременно не присутствуют галогены. В этом случае, в особенности при платиновых и золотых солях, получают несколько более низкие значения, так как соединения платины и золота с галогенами, могущие образоваться побочно, летучи при высокой температуре. В нашем институте в Инсбруке, при параллельной работе с д-ром И. Дубским в Цюрихе, в 1912 г. производились определения калия, натрия, магния, кальция, бария и кобальта в целом ряде подобных солей этих металлов. Наш способ, применявшийся в то время, заключался в том, что соль, отвешенная в количестве нескольких миллиграммов в платиновом микротигле, смачивалась двумя каплями концентрированной серной кислоты. Затем тигель ставился на платиновую подставку несколько больших размеров, чем он сам, и накрывался взвешенной вместе с ним крышкой; на середину последней направлялось бесцветное пламя микрогорелки, вследствие чего крышка нагревалась до слабокрасного каления. Через 10—15 мин., *охладив тигель, осторожно смотрели, улетучились ли уже вся серная кислота. Если это было так, то вслед за удалением кислоты следовало скопечательное сжигание выделившегося угля, для чего нижнюю сторону платиновой подставки, на которой стоял тигель, осторожно нагревали бунзеновской горелкой. После сжигания угля тигель охлаждался. В случае определения металла в калиевых и натриевых солях в тигелек необходимо бросать крупинку углекислого аммония величиною с просыное зерно для известного перелома — при помощи повторного прокалывания — кислого сульфата в средний. В заключение охлажденный тигель всегда помещался на медной пластинке в эксикатор, с целью более быстрого охлаждения переносился на другую медную пластинку к весам и по истечении известного времени взвешивался.*

Позже я с успехом пользовался несколько видоизмененным способом удаления серной кислоты. Он заключается в следующем: большим шумящим пламенем бунзеновской или, еще лучше, меке-ровской горелки, которую держат в руке, приблизительно через каждые 2—3 сек. слегка касаются верха крышки микротигля, стоящего

на своей платиновой подставке. В промежутки между такими прикосновениями заметно выделение едва видимого облачка паров серного ангидрида. По истечении непродолжительного времени вся серная кислота оказывается таким образом удаленной, и дальнейшие операции производятся уже описанным путем.

По этому способу даже малоопытному удастся закончить правильное определение натрия в хлористом натрии в 10 мин., считая от начала удаления серной кислоты до получения вычисленного результата. По этому способу д-р Сернаджотто из Болоньи в моем присутствии получил результат, сходящийся с истинным в пределах от 0,2%, оперируя с самой маленькой навеской, которая когда-либо требовалась моим микроаналитическим методом. В данном случае дело касалось определения натрия в виде сульфата в 0,3 мг хлористого натрия.

Большие трудности представляет определение свинца в том случае, когда имеют в виду упаривание с одной только серной кислотой в платиновом микротигле. Ибо в этом случае в подсыхающих местах легко происходит восстановление, благодаря действию выделяющегося угля, что неизбежно приводит к потерям и повреждению тигля. Этой ошибки можно избежать тем, что для разрушения органического вещества, кроме концентрированной серной кислоты, берут еще каплю концентрированной азотной. Прибавление азотной кислоты продолжают до тех пор, пока осадок не потеряет склонности к потемнению. В заключение серную кислоту нацело отгоняют, остаток осторожно нагревают снизу (один раз), затем следует взвешивание обычным порядком.

Определение хрома в его солях мы никогда не производили в платиновом микротигле, оно выполнялось в совсем маленьком фарфоровом тигельке прокаливанием до полного разрушения всего органического; хром взвешивался в виде окиси хрома. Поскольку продолжительность охлаждения этого тигелька до достижения постоянства веса равна по меньшей мере получасу, постольку это определение является несколько длительным.

Несмотря на все вышеизложенное, я всегда стремился найти способ упаривания навески с серной кислотой, не требующей постоянного напряжения внимания аналитика. С течением времени было испытано много приспособлений до тех пор, пока несколько лет тому назад мне не посчастливилось найти одно такое, которое следило за упариванием, так сказать, вполне автоматически. Я мог бы назвать его микромуфелем (рис. 31).

Это приспособление в его теперешнем виде состоит из стеклянной тугоплавкой трубки длиной в 200 мм и внешнего диаметра в 10 мм; для этой цели особенно подходит задняя половина вышедшей из употребления сжигательной трубки от определений углерода и водорода. Одним концом она укреплена в горизонтальном положении на такой высоте над рабочим столом, что она может нагреваться горячей частью пламени бунзеновской горелки, помещенной под трубкой. На ближний к зажиму конец этой трубки надето (лучше всего на асбестовой прокладке) короткое колено

согнутой под прямым углом тугоплавкой трубки внешнего диаметра в 15—17 мм. Короткое колено имеет длину около 50 мм, длинное — около 150 мм. Длинное колено обернуто двойным слоем железной проволочной сетки. С помощью пламени косо поставленной бунзеновской горелки, омывающего эту проволочную трубку вертикального колена, достигается равномерный постоянный нагрев этой части трубки; внутри ее создается равномерный восходящий ток воздуха, поворачивающийся в горизонтальную трубку. Вследствие имеющегося здесь сужения поперечного сечения ток выигрывает в скорости.

У первоначального вида микромуфеля, описанного впервые во втором издании этой книги¹, горизонтальная трубка была более широкой, а прямоугольносогнутая — более узкой. Вследствие этого движение воздуха в горизонтальной части было значительно более медленным, чем у нового, описываемого здесь вида микромуфеля². Для равномерного нагревания тока воздуха с помощью подставленной под трубку бунзеновской горелки на горизонтальную более узкую

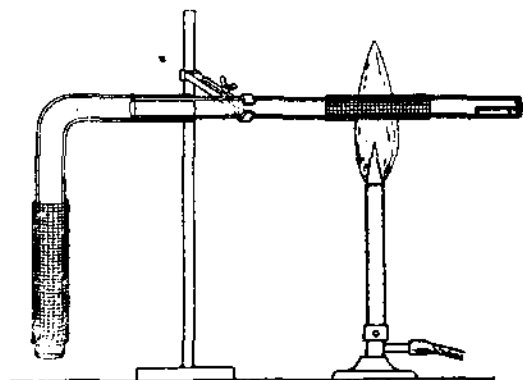


Рис. 31. Микромуфель (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

трубку надет легко передвигаемый ролик из проволочной сетки так, как это имеет место при определении углерода и водорода.

Как правило, анализируемое вещество отвешивается в платиновой лодочке. Если однако дело идет о веществах, содержащих мышьяк или свинец, хром и др. тяжелые металлы, то определение должно выполняться в фарфоровой лодочке. С помощью капилляра шириною в 1 мм, оттянутого с одного конца в тонкий волосок длиною в несколько миллиметров, на отвешенное вещество наносят капельку разбавленной серной кислоты (1:5), свободно падающую в лодочку из вертикально направленного капилляра.

Теперь вдвигают лодочку в конечную часть горизонтальной более узкой трубки и, отодвинув проволочный ролик от лодочки приблизительно на 50 мм, начинают нагревание, осторожно подвигая ролик и горелку к лодочке и контролируя таким образом реакцию. При слишком быстром ходе упаривания легко происходит расползание или даже бурное вспенивание содержимого лодочки, что всегда приводит к потере вещества. Я мог бы также отметить, что для этого определения лучше всего годятся новые лодочки.

¹ Во втором немецком издании. *Прим. ред.*

² См. *Mikrochemie*, 2, вып. 5—10, стр. 75 (1924).

Ни в коем случае не должны применяться такие лодочки, в которых перед этим недопустимым образом сжигали какие-либо мышьяковистые соединения при определении углерода и водорода. Ибо они часто обнаруживают пороки материала — микроскопически тонкие поры, через которые просачивается наружу серная кислота и содержимое лодочки. Когда таким образом ролик и горелка окажутся у конца трубки, ролик снимают — это особенно рекомендуется при определениях калия и натрия — и конец трубки вместе с находящейся в нем лодочкой сильно накаливают в течение 1 мин. для превращения кислых сульфатов в средние. Благодаря этому обычное применение углекислого аммония становится излишним. Если по охлаждении окажется, что содержимое лодочки еще содержит частички угля, то лодочку захватывают пинцетом с платинированными кончиками и быстро прокаливают в шумящем пламени. Затем лодочку ставят в эксикатор на медную плитку и вскоре вслед за этим взвешивают. В наиболее благоприятных случаях опытный аналитик может закончить эту, пожалуй, наиболее простую из всех микроаналитических определений операцию в 6 мин., считая от начала упаривания и до получения результатов вычисления.

Мне кажутся достойными упоминания опыты А. Мейкснера и Ф. Крёккера с определениями остатка от сжигания¹. Они сообщают, что даже при осторожном применении моего микроуфеля определения многих веществ из числа испытывавшихся ими не могли быть выполнены из-за склонности этих веществ к исключительно большому вспучиванию. Поэтому они с успехом воспользовались ранее описанным способом с применением платинового тигелька. Это обстоятельство для меня служит основанием, благодаря которому я подробно описываю здесь прежний прием определения остатка от сжигания в платиновом тигле. Оба вышеуказанных автора сообщают дальнейшее ценное наблюдение относительно определения золота: именно золото, остающееся в платиновой лодочке или в тигле, после сжигания вещества никогда не должно дополнительно прокаливаться в свободном пламени, потому что в таком случае находимые значения сильно падают.

Некоторые примеры:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. 1,097 мг NaCl; 1,332 мг Na ₂ SO ₄ | Найдено: Na — 29,32% |
| | Вычислено: Na — 39,34% |
| 2. К-соль 3,5-дисульфобензойной кислоты
C ₆ H ₃ (SO ₃ K) ₂ COOH + H ₂ O | |
| 4,970 мг вещества: 2,320 мг K ₂ SO ₄ | Найдено: K — 20,95% |
| | Вычислено: K — 20,80% |
| 3. К-соль бензол-м-дисульфокислоты
C ₆ H ₄ (SO ₃ K) ₂ + H ₂ O | |
| 6,060 мг вещества: 3,165 мг K ₂ SO ₄ | Найдено: K — 23,43% |
| | Вычислено: K — 23,54% |
| 4. Ва-соль бромбензол-м-сульфокислоты
C ₆ H ₄ Br · SO ₃ H · Ba | |
| 8,360 мг вещества: 3,235 мг BaSO ₄ | Найдено: Ba — 22,77% |
| | Вычислено: Ba — 22,54% |

¹ A. Meixner u. F. Kröcker, Mikrochemie, 5, 130 (1927).

IX. Количественный микроэлектролиз

Определение меди

Поводом к разработке методики определения меди послужило действующее в Австрии законоположение, по которому 1 кг овощных консервов может содержать не более 55 мг меди. Обстановочность и продолжительность определения меди по рекомендованному в Codex alimentarius austriacus методу явились той особенной причиной, которая побудила моего сотрудника д-ра Г. Пода, старшего инспектора Испытательной станции пищевых веществ в Инсбруке, изыскать метод простого и быстро выполняемого определения меди. В качестве такового как самый простой и удобный был избран электролитический метод: относят же ведь электролитическое определение меди к числу наиболее простых и точных аналитических методов.

Соблюдение определенных условий при осаждении минимальных количеств меди, которые должны соблюдаться ради быстрого, правильного и количественного осаждения ее на катоде, оказалось вопреки ожиданию делом значительно более простым, чем это предполагалось ранее. Ибо вместо мешалки жидкость поддерживалась в движении энергичным кипением, причем электролиз сам по себе существенно ускорялся. Зато впрочем прекращение процесса должно происходить только после охлаждения и при замкнутой цепи для того, чтобы затруднить обратное растворение осажденной меди в разбавленной серной кислоте, содержащей кислород.

Применимость выработанного аналитического метода может быть доказана в любое время тем, что выделившаяся на катоде медь после взвешивания может быть опять переведена в раствор изменением направления тока, а затем — вновь выделена на катоде, причем вес ее оказывается воспроизводимым с точностью до 0,002—0,005 мг.

Самые существенные требования для выполнения этого способа предъявляют пожалуй электроды. В качестве катода служит платиновый сетчатый электрод (рис. 32), имеющий вид цилиндра диаметром в 10 мм и высотой в 30 мм. К нему припаяна по длине, как это видно на рис. 32, более толстая платиновая проволока, выступающая над верхним краем цилиндра на 100 мм. Ради избежания соприкосновения электродов при вынимании со стенками сосуда для электролиза к крайним (верхней и нижней) окружностям цилиндра приплавляется по 3 стеклянных капельки диаметром в 1,5 мм. Следует отметить, что для этой цели так называемое стекло для впайвания (Schmelzglas), оказывается, не годится; присутствуя даже в столь малых количествах, оно благодаря кипячению заметно растворяется при электролизе, чем причиняет ложное уменьшение веса. В качестве анода (рис. 32) служит платиновая проволока в 130 мм, изогнутая так, как это показано на рисунке; в двух местах она имеет две расположенные одна

над другой стеклянные рогатки, припаянные к проволоке и имеющие вид буквы У. Это сделано для того чтобы придать аноду определенное расположение внутри катода по оси и чтобы избежать соприкосновения его с катодом при вынимании. Сверх того оба электрода благодаря этому занимают определенное положение внутри сосуда для электролиза, не соприкасаясь друг с другом. Со-

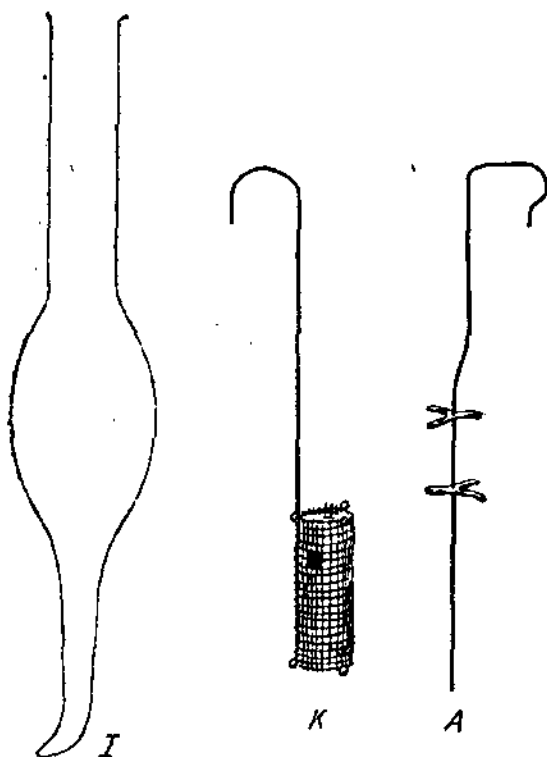


Рис. 32. Платиновые электроды (в натуральную величину).

I—внутренний холодильник, *K*—сетчатый катод, *A*—анод.

ной пробирки, раздуваемой посредине в шарик; запаянный конец пробирки оттягивается по рисунку в виде носика, имеющего около 50 мм длины. Он применяется наполненным водою после предварительного обезвреживания его внешней поверхности хромовой смесью по способу, описанному ранее.

В качестве источника тока лучше всего пользоваться двумя аккумуляторами; в цепь тока включены, как это видно из схемы соединения (рис. 34), реостат, переключатель и вольтметр. Расположение явствует из схемы соединения.

Выполнение электролитического определения меди начинают с того, что платиновый катод — безразлично, покрыт ли он медью

суд для электролиза представляет собою простую пробирку внешнего диаметра в 16 мм и длиною в 105 мм, целесообразно укрепленную в видимом на рис. 33 поддерживающем приспособлении. В нем пробирка может удобно перемещаться как по вертикали, так и в стороны, а изогнутые концы обоих электродов могут быть введены в ртутные чашечки, соединенные с проводниками тока.

Уже при первых опытах оказалось, что незначительные потери могут быть причинены разбрызгиванием или приставанием капелек жидкости к стенкам свободной части сосуда для электролиза. Этот недостаток можно легко предотвратить тем, что в отверстие сосуда вставляется свободно закрывающий его внутренний холодильник *I* (рис. 32 и 33), оттянутый в сторону носик которого касается внутренней стенки сосуда. Он готовится из обыкновен-

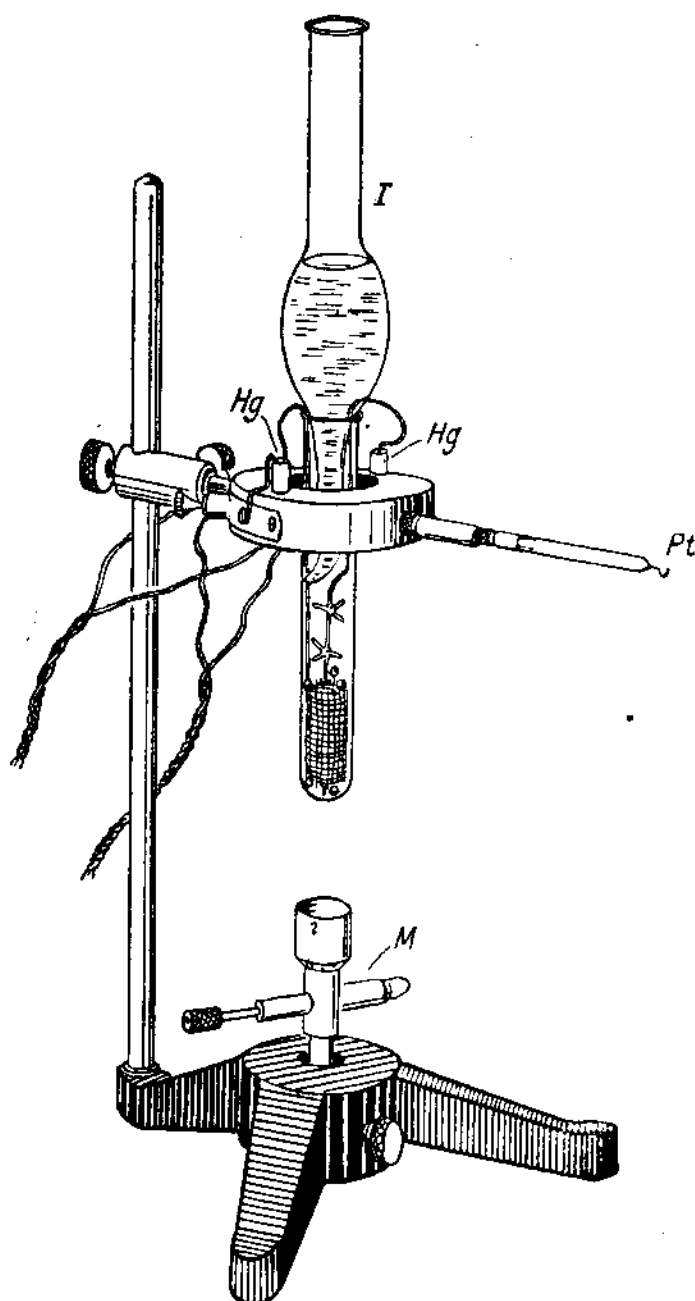


Рис. 83. Прибор для микроаналитического определения меди (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

I — внутренний холодильник, *Hg* — ртутные чашечки, *Pt* — платиновый крючок, *M* — микрогорелка.

или нет — погружают поочередно в концентрированную азотную кислоту, затем в воду, в винный спирт и, наконец, в чистый эфир, после чего его сушат, помещая высоко над пламенем бунзеновской горелки. Незначительная теплоемкость платины, с одной стороны, и хорошая теплопроводность, с другой, — позволяют уже по истечении короткого промежутка времени взвесить электрод. Для охлаждения его подвешивают на вплавленный в стеклянную палочку платиновый крючок *Pt* у аппарата для микроэлектролиза (рис. 33).

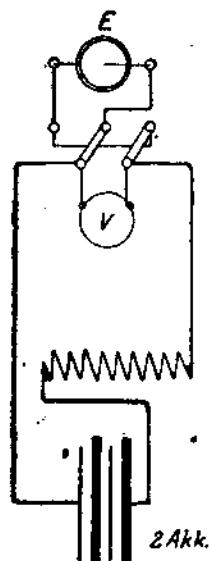


Рис. 34. Схема соединения.

Катод удобно помещать на левую чашку весов, где он стоит, опираясь на три стеклянных капельки его нижней окружности. Сосуд для электролиза и холодильник промываются хромовой смесью и ополаскиваются водою. При наполнении сосуда жидкостью, подвергаемой электролизу, необходимо обращать внимание на то, чтобы она поднималась от дна не выше чем приблизительно на 35—40 мм. Вслед за этим в сосуд вводят взвешенный катод, за ним — анод; свободные концы электродов погружают в соответствующие ртутные чашечки. Наконец отверстие сосуда для электролиза закрывают холодильником, наполненным холодною водою; при этом следует обращать внимание на то, чтобы нижняя часть носика касалась стенки сосуда, чем обеспечивается постоянный сток жидкости. После включения тока путем регулирования сопротивления напряжение доводят до 2 V, после чего приступают к нагреванию сосуда микропламенем снизу. Кислород, выделяющийся на расположенном по оси сосуда аноде, предотвращает замедление кипения, так что жидкость приходит в бурное кипение без толчков. На высоте, соответствующей уровню жидкости, полезно надеть на пробирку надлежаще продырявленную слюдяную пластинку для уменьшения

нагревания вышележащих частей. Если во время определения напряжение изменится, то регулированием сопротивления его доводят вновь до 2 V. По истечении 10—20 мин. можно быть уверенным, что даже последние следы меди выделились на электроде. В этом можно легко убедиться пробой с железистосинеродистым калием.

Для окончания определения сосуд для электролиза погружают, не размыкая цепи, в стаканчик с холодной водою, заменяемый через несколько минут другим. В этом отношении аппарат для микроэлектролиза очень удобен, так как, пользуясь единственным зажимным винтом, можно весь приборчик целиком перенести из пламени в охлаждающую воду. После полного охлаждения удаляют холодильник. Затем, тщательно вымыв руки, берут одной рукой анод, другой — дужку катода и вынимают из сосуда

сначала анод, затем тотчас же — катод, избегая какого-либо соприкосновения со стенками. Покрытый медью катод погружают сначала в дистиллированную воду, затем в винный спирт и наконец в эфир, сушат над пламенем бунзеновской горелки, после чего вешают на платиновый крючок. По охлаждении его вновь взвешивают.

При определении меди в консервах, которое будет изложено дополнительно, полученный таким путем первый осадок меди на электроде обыкновенно загрязнен примесями других металлов, в особенности железом и цинком, а иногда даже следами приставшей кремневой кислоты. Поэтому взвешенные электроды вновь помещают в сосуд для электролиза, который к этому моменту должен быть промытым и содержать 5 см³ воды с добавкой одной капли разбавленной серной кислоты. После этого изменением направления тока медь нацело переводят в раствор, пропуская ток до тех пор, пока сетчатый электрод не примет своего первоначального вида, а затем вновь осаждают ее на катоде описанным уже способом. Теперь осаждающаяся медь уже не имеет ненормального цвета и матовой поверхности; она осаждается, имея характерную окраску меди и блестящую поверхность. После второго электролиза вес находят всегда несколько меньшим по сравнению с первым; однако с помощью последующего третьего электролиза можно убедиться, что значение, полученное при втором электролизе, воспроизводится при третьем часто с точностью до 0,005 мг.

Д-р Бенедетти-Пихлер¹ с большим успехом разработал метод электролитического определения меди в слабых азотнокислых растворах. Этим была создана возможность растворять с помощью азотной кислоты большие навески сплавов и разбавлять полученный раствор в мерных колбах больших объемов с тем, чтобы воспользоваться для анализа $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ частью такого раствора. При этом должен быть соблюден ряд условий. Я упомяну следующие:

1. Прибавление одного кристаллика серноокислого калия в тех случаях, когда концентрация азотной кислоты еще слишком высока, и, если и это не помогает, добавление по каплям раствора аммиака до тех пор, пока медь не начнет выделяться.

2. Несколько более высокое напряжение (2,7—3,1 V).

3. Прибавление одной капли винного спирта в начале анализа, для того чтобы затруднить мелкое разбрызгивание вследствие выделения газа у анода. Во время электролиза катод должен выступать из жидкости на 3—4 мм с тем, чтобы через 5 мин. после начала электролиза можно было смыть стенки пробирки 1%-ной азотной кислотой. По истечении дальнейших 20 мин. электролиз при всяких обстоятельствах оказывается законченным. К началу определения раствор, подвергаемый электролизу, нагревают почти до кипения, делая это так, чтобы к концу определения баня вполне

¹ Benedetti-Pichler, Mikrokupferbestimmung in Werkstättenabfällen, Metallaschen, Spänen und Kupferlegierungen durch Elektrolyse (статья в журн. Z. f. anal. Chem., 62, 321 [1923]).

охладилась. Вследствие вышеизложенного от применения внутреннего холодильника отказываются.

Затем первым удаляют анод; в случае, если к нему пристал осадок перекиси свинца, анод помещают для удаления перекиси в пробирку с азотной кислотой, к которой прибавлена щавелевая кислота. Затем вынимают катод и ополаскивают его одной только дистиллированной водой. В случае, если для ополаскивания применяется только вода, медный осадок удерживается даже и тогда, когда он получается губчатым. Оказывается, выделившаяся губчатая медь при последующем применении винного спирта вследствие явлений поверхностного натяжения очень легко отделяется и при ополаскивании уносится. Промытые электроды в течение непродолжительного времени высушиваются над пламенем бунзеновской горелки и — по охлаждении в течение нескольких минут — взвешиваются. Аналитические испытания, охватывавшие различные образцы латунной стружки, сталелатунной, стружки от бронзового литья, остатков из латунных дробилок, бронзовой стружки и пыли из шаровых мельниц, показали очень хорошее совпадение с двукратно производимыми параллельными макроанализами. Несомненно преимущество этого способа перед электролизом в серно-кислом растворе заключается в том, что даже относительно большее количество других металлов, и особенно столь мешающего в иных условиях железа, не затрудняют безостаточного выделения меди, находящейся в растворе.

Определение ртути

Методика определения ртути в самых малых количествах органических веществ была разработана по моему предложению д-ром А. Вердино¹. При этом прежде всего оказалось, что аппарат, описанный для электролитического определения меди, целиком применим и для этого определения; необходимо только позолотить платиновые электроды. Для этого 50 мг золотой фольги растворяют в царской водке и упаривают досуха на водяной бане при повторном прибавлении воды. Остаток растворяют в 5 см³ воды, смешивают с 0,65 г чистого цианистого калия и подвергают электролизу в течение 2 час. при 55°. Далее сделалось известным явление, ранее никогда не наблюдавшееся: именно, мельчайшие капельки ртути иногда остаются прилипшими к изогнутой рукоятке электрода, хотя последний позолочен только в сетчатой части. Поэтому перед взвешиванием ручку золоченого электрода всегда следует прокалывать в пламени. Так как так называемое мокрое сожжение оказалось, к сожалению, не всегда применимым, то 3—8 мг органического вещества отвешивают для разложения обычным образом, в открытом капилляре, применяемом при определении тем-

¹ A. Verdino, Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmung in solchen (статья в журн. *Mikrochemie*, 6, вып. 1—6, стр. 5—13 [1928]).

пературы плавления и сделанном из тугоплавкого стекла. Отвешенное вещество разрушают 2-часовым нагреванием при $270-280^{\circ}$ в запаянной трубке приблизительно с 10 каплями концентрированной азотной кислоты уд. в. 1,41. По охлаждении сконденсировавшиеся капли жидкости удаляют из капилляра нагреванием и после повторного охлаждения запаянной трубки вскрывают последнюю обычным путем. Сначала промывают над сосудом для электролиза отломанный кончик, затем количественно переводят содержимое трубки в сосуд, причем капилляр, обыкновенно остающийся в трубке, промывают частым, по крайней мере 10-кратным ополаскиванием с помощью струйки воды толщиной в волос. Общий объем собирающейся таким образом в сосуде жидкости должен достигать приблизительно 5 см^3 . Теперь погружают оба электрода и в течение 40 мин. жидкость подвергают электролизу, погружая сосуд для электролиза в стакан с водою, температуру которой поддерживают при 40° . К концу электролиза этот стакан заменяют другим, наполненным холодной водою, и через 5 мин., в течение которых цель остается замкнутой, удаляют оба электрода. Сетчатый катод промывают поочередно в воде, винном спирте и эфире. В заключение его просушивают (без нагревания, помахиванием на воздухе), слегка прокаливают загнутый конец и по достижении постоянного веса, что имеет место по истечении 5 мин., взвешивают.

При этом определении необходимо принимать во внимание колебания нулевой точки весов; ибо малейшие отклонения весьма заметно сказываются на результате, так как в данном случае взвешивается не соединение, но само элементарное вещество. Все же точность способа столь велика, что отклонения, о которых идет речь, составляют не более чем $\pm 0,005 \text{ мг}$. Необходимо отметить, что ртуть, выделенная подобным образом, может быть нацело удалена только слабым прокаливанием сетчатого катода, но не погружением его в концентрированную азотную кислоту.

Также заслуживает описания здесь метод определения ртути, разработанный А. Мейксером и Ф. Крёккером в Гехсте на Майне¹ и долженствующий отвечать поэтому потребностям крупной индустрии.

В трубку для сжигания между двумя асбестовыми пробками насыпают слой гашеной извести длиной в 12 см и прокаливают его на установке для сжигания. После удаления воды в холодную незанятую часть трубки вводят фарфоровую лодочку с отвешенным веществом. Передний конец трубки закрывают трубкой, наполненной обрезками золота; оттянутый конец последней соединяют с каучуковой трубкой, ведущей к склянке Мариотта. В то время как ток воздуха пропускается с такой же скоростью, как при определении галогенов, склянка Мариотта должна отсасывать его несколько интенсивнее с тем, чтобы в месте соединения у передней части трубки воздух мог засасываться, но не выходить. При сж-

¹ A. Melxner u. F. Kröcker, Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabrikabetriebe (статья в журн. Mikrochemie, 5, 120 [1927]).

жении хлор, сернистый газ, углекислый газ и вода удерживаются известью. Пары ртути достигают, не изменяясь, переднего конца трубки, откуда они перегоняются маленьким пламенем в трубочку с золотом; последняя охлаждается влажным лоскутком. При правильном выполнении определения из склянки Мариотта вытекает около 1 л воды. После разъединения трубочка с золотом вытирается, охлаждается в течение полчаса в стаканчике с пришлифованной крышкой, содержащем хлористый кальций, а затем взвешивается (без стаканчика). Привес соответствует весу ртути.

Обработка овощных консервов

Обработка овощных консервов совершается следующим образом. Все содержимое консервной банки загружают в тарированную широкогорлую плоскодонную колбу, наполняемую приблизительно наполовину, и взвешивают с точностью до 0,1 г на технических весах. Консервы, которые содержат целые горошины или бобы, сначала дают и растирают в большой ступке до образования однородной кашицы. Затем прибавляют азотную кислоту уд. в. 1,4 в количестве, равном приблизительно $\frac{1}{10}$ веса консервной массы, и нагревают все это на водяной бане, часто встряхивая. Через 1—2 часа консервы принимают вид однородной кашицы: эта масса настолько легко подвижна, что может быть вылита из колбы. По охлаждении все вновь взвешивают для того, чтобы при вычислении содержания меди можно было принять во внимание привес, получившийся от добавления азотной кислоты. Из этого количества после хорошего размешивания отливают порции по 20—25 г в тарированные пробирки, нижний конец которых раздут в шарик диаметром в 30—40 мм, и взвешивают с точностью 0,01 г. На пробирку надвигают обыкновенную колбу Кьельдаля и все быстро переворачивают. После того как содержимое шарообразно раздутой пробирки вытечет, пробирку вынимают из горлышка колбы и вновь взвешивают с точностью до 0,01 г.

Так как удача способа и в первую очередь быстрота мокрого сжигания зависят от соблюдения некоторых правил предосторожности, последние должны быть подробно описаны. Прежде всего колбу нагревают голым пламенем, а вещество высушивают насколько возможно вдуванием воздуха. Последнее производят с помощью согнутой под углом стеклянной трубки внешнего диаметра в 10 мм. Длинное колено трубки помещается в шейке колбы, опускаясь открытым концом внутрь ее. Другое колено висит вертикально вниз у отверстия колбы, оно имеет шарообразное расширение, набитое сухой ватой. На конец этого колена надевают каучуковую трубку, соединяющую его с водоструйным насосом. По охлаждении к высушенной массе прибавляют 2—3 см³ азотной кислоты удельного веса 1,4 и вновь нагревают досуха. После охлаждения приливают 5—7 см³ серной кислоты и все осторожно нагревают до кипения, причем выделяются большие количества нитрозных газов. При дальнейшем кипячении происходит выделение угля. После нового охлаждения прибавляют по каплям 2—3 см³ азотной кислоты. При кипячении раствор обесцвечивается. Если он не вполне обесцветился, прибавление азотной кислоты и нагревание повторяют.

Почти бесцветное содержимое колбы — в случае наличия железа в консервах оно окрашено в желтый цвет — упаривают досуха на голом огне вдуванием воздуха. Таким путем, пользуясь быстрым током воздуха, 1 см³ серной кислоты упаривают в 1—2 мин. Вся операция сжигания и выпаривание при правильной работе продолжаются около 35—40 мин.

Теперь остаток в колбе заливают приблизительно 2 см³ воды в течение непродолжительного времени кипятят на огне для удаления нитрозных газов, которые образуются при разложении нитрозилсерной кислоты. Бесцветное содержимое колбы с помощью небольшой вороночки количественно переливают в сосуд для электролиза. Троекратной промывкой горячей водой (каждый раз по 1—2 см³) содержимое колбы Кьельдаля целиком переводится в сосуд для

электролиза. Этот раствор подвергают электролизу, не обращая внимания на незначительную суспензию кристаллической кремневой кислоты и гипса. Этим избавляются от всякого фильтрования и после вторичного электролиза в слабо подкисленной серной кислотой воде получают для меди правильные значения.

Старший инспектор д-р Пола испытал применимость выработанного способа при исследовании содержания меди в овощных консервах на Испытательной станции пищевых веществ в Инсбруке и доказал правильность его.

Во-первых, им были исследованы два различных вида продажных консервов как микроэлектроаналитическим путем, так и по методу, предписываемому в Codex alimentarius austriacus, т. е. озолением в присутствии соды, растворенном в азотной кислоте, осаждением и взвешиванием меди в виде полусернистой меди:

Бобовые консервы

Медь в виде полусернистой меди 37,1; 36,0 мг Си в 1 кг консервов
 . определенная микроэлектроаналитически. . 37,3; 37,9 , Си в 1 . . .

Консервы из шпината

Медь в виде полусернистой меди 230,9; 228,3 мг Си в 1 кг консервов
 . определенная микроэлектроаналитически 224,8; 226,2 , в 1 . . .

Во-вторых, приготовленная в лаборатории свежая кашница из гороха была смешана с определенным количеством сернистой меди.

Микроэлектроанализ дал

Проба I: прибавлено	44,4 мг Си на 1 кг консервов
найденно	44,0 , Си . 1 . . .
Проба II: прибавлено	78,6 , Си . 1 . . .
найденно 78,9; 78,4	78,8 , Си . 1 . . .
Проба III: прибавлено	100,0 , Си . 1 . . .
найденно 99,0; 99,8	99,0 , Си . 1 . . .

В-третьих, после этих благоприятных результатов при помощи микроэлектроанализа была определена медь в большем количестве образцов продажных овощных консервов:

Горох (I. R. & C ^o , Bozen)	39,9; 40,4 мг Си в 1 кг консервов
Фасоль (K. & Söhne, Aussig)	39,8; 40,8 , Си . 1 . . .
Бобы (W. H., Graz)	113,0; 113,2 , Си . 1 . . .
Козлобородник ¹ (W. H., Graz)	227,5; 226,2 , Си . 1 . . .
Шпинат (R. B. & C ^o , Bregenz)	224,0; 245,3 , Си . 1 . . .
Шпинат (R. B. & C ^o , Bregenz)	171,2; 170,5 , Си . 1 . . .
Горох (K. & Söhne, Aussig)	33,8; 33,5 , Си . 1 . . .
Шпинат (Ig. E., Wien)	107,2; 106,8 , Си . 1 . . .
Шпинат (R. B. & C ^o , Aussig)	229,5; 230,5 , Си . 1 . . .
Шпинат (R. B. & C ^o , Bregenz)	316,5; 318,0 , Си . 1 . . .
Бобы (I. G. H., Krems)	31,1; 30,4 , Си . 1 . . .
Горох (R. B. & C ^o , Bregenz)	33,7; 33,2 , Си . 1 . . .
Горох (P. & G., Pilcante)	64,0; 64,2 , Си . 1 . . .
Шпинат (I. G. H., Krems)	32,8; 33,9 , Си . 1 . . .
Горох (R. B. & C ^o , Bregenz)	55,8; 54,8 , Си . 1 . . .
Горох (R. B. & C ^o , Bregenz)	50,0; 50,5 , Си . 1 . . .
Шпинат (Ig. E., Wien)	47,0; 47,2 , Си . 1 . . .
Горох (Ldw. Gen., Mödling)	52,5; 53,0 , Си . 1 . . .
Горох (K. & Söhne, Aussig)	29,5; 30,5 , Си . 1 . . .

Приведенные здесь двойные определения показывают совпадения по большей части в пределах 1 мг меди на 1 кг консервов. Такая точность вполне достаточна для практики исследования пищевых веществ. Во всяком случае

¹ В немецком оригинале Bocksbart. Прим. переводч.

метод озоления, рекомендованный в *Codex alimentarius austriacus*, дает определенно не лучшие совпадения двойных определений. Если подвергнуть мокрому сжиганию приблизительно 20—25 г гидролизованных азотной кислотой консервов, то медь определяется с точностью $\pm 0,01$ мг, т. е. с расхождением двух определений гидролизата в 0,02 мг, несмотря на то, что взвешивание гидролизата производилось с точностью в 0,01 г; это происходит потому, что мы не в состоянии вполне равномерно измельчить менее поддающиеся измельчению разбухшие массы.

Из этих соображений вытекает, что расхождения двух параллельных определений, выраженные в количестве миллиграммов меди на 1 кг консервов, должны составлять 1 мг на 1 кг, что находится в полном согласии с вышеприведенными определениями.

Упомянутые выше исследования продажных консервов перечислены в хронологическом порядке так, как они подвергались исследованию за время между 1912—1915 гг.

Интересно то, что в то время как консервы, доставленные фабрикам за первые годы, были «пересыщены» медью — некоторые из них содержали даже значительные количества ее, — в более поздние годы пересыщенные образцы встречались редко.

Как бы то ни было, устранение этого недостатка, по крайней мере для большинства случаев, является следствием введенного тщательного контроля и более частых вмешательств со стороны Испытательной станции, потому что фабриканты были вынуждены вследствие повторных рекламаций и штрафов соблюдать предписания закона.

Этому успеху не мало содействовало быстрое и точное определение меди с помощью микроэлектроанализа.

В заключение необходимо добавить, что определение меди в овощных консервах указанным микроэлектроаналитическим методом может быть выполнено вплоть до получения готового результата всяким мало-мальски опытным аналитиком едва ли более, чем за один час; точность этих определений даже превышает точность тех обычных методов, рекомендуемых в *Codex alimentarius austriacus*, к которым прибегали в течение продолжительного времени.

Х. Микроаналитическое определение карбоксильных групп

Наиболее существенное требование для правильного выполнения такого определения — это правильно установленная 0,01*N* соляная кислота и едкий натр. Их готовят так, как это уже описано на стр. 99, с тою лишь разницей, что для микроаналитического определения карбоксильных групп в качестве индикатора применяется исключительно фенолфталеин как при установке раствора, так и при выполнении определения. Равным образом при установке раствора пользуются тщательно пропаренными колбочками Эрленмейера емкостью в 50 или 100 см³ или, что гораздо лучше, кварцевыми той же величины, чтобы быть вполне независимым от ошибок, вызываемых применением стекла.

Для выполнения определения вещество в количестве 4—8 мг отвешивают в кварцевой колбочке, пользуясь маленькой трубкой для взвешивания, как раз такой же, как при определении азота. Так как соли слабо диссоциирующих органических кислот при титровании в водном растворе подвергаются гидролизу, что ведет к неверным результатам, титрование должно производиться в 50%-ном винном спирте, взятом в качестве растворителя, в котором гидро-

лиз полностью уничтожается. Но так как винный спирт показывает почти всегда слабую кислую реакцию, то перед серией определений готовят свежий нейтрально реагирующий 50%-ный спирт 10 см^3 чистого абсолютного спирта и 10 см^3 воды смешивают с двумя каплями 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина, нагревают до кипения и титруют $0,01N$ раствором едкой щелочи до появления первых признаков розового окрашивания, затем раствор обесцвечивают прибавлением $0,1 \text{ см}^3$ соляной кислоты, держат полминуты при температуре кипения, после чего кипящий раствор нейтрализуют $0,01N$ раствором едкого натра до появления слабозеленого окрашивания. $2-4 \text{ см}^3$ этого нейтрального 50%-ного спирта выливают на отвешенное в кварцевой колбочке вещество, нагревают, если это необходимо для растворения, титруют $0,01N$ раствором едкого натра до первых признаков розовой окраски, затем туда же прибавляют $0,1 \text{ см}^3$ $0,1N$ соляной кислоты и кипятят в течение полминуты для надежного удаления углекислоты. После этого раствор оттитровывают в один прием $0,01N$ раствором едкого натра до появления первых следов слабозеленого окрашивания, не исчезающего по крайней мере в течение нескольких секунд. Можно убедиться, что $0,01 \text{ см}^3$ $0,01N$ раствора едкого натра дает ясное изменение окраски от бесцветной к неизменяющейся в течение нескольких секунд розовой. Начинаящему, в особенности малочувствительному к окраскам, это определение готовит ряд трудностей. Наоборот, наделенный нормальной чувствительностью к окраскам после нескольких неудачных опытов вполне овладевает правильным выполнением метода.

Вычисление анализа: молекулярный вес COOH -группы ¹ равен 45. Если обозначить число миллиграммов взятого для определения вещества через s , число куб. сантиметров потребленного раствора едкого натра через n , то

$$\lg n + \lg 45 + (1 - \lg s) = \lg \% \text{ содерж. COOH-группы.}$$

Если принять во внимание, что при исследовании кислой соли или кислого эфира можно получить ориентировочные сведения об основности кислоты, то оказывается, что это объемноаналитическое определение карбоксильной группы представляет простейший путь, при помощи которого можно сделать заключение о величине молекулярного веса кислоты. Один пример должен это разъяснить. Пусть для одной органической кислоты найдено содержание карбоксильной группы в 45%. Вследствие этого такой кислоте соответствовал бы эквивалентный вес 100 и молекулярный вес 100, в случае если бы она была одноосновной. Как таковая, она могла бы образовать только один этиловый эфир с молекулярным весом 128. Как двуосновная кислота она имела бы двойной молекулярный вес, и ее кислый этиловый эфир ($M = 228$) должен был бы для процентного содержания карбоксила дать величину 19,7%. Для трех-

¹ Неудачное выражение, так как COOH -группа не существует в виде отдельных молекул. Прим. переводчика.

основной кислоты с молекулярным весом 300 мыслимы два кислых эфира, из которых один при величине молекулярного веса 356 требует для процентного содержания карбоксила значения 12,6%, а другой (с молекулярным весом 328) — 27,4%. Этот же пример можно привести и для четырехосновной кислоты ($M=400$). Ее моноэтиловый эфир требует для процентного содержания карбоксила величины 9,3%, диэтиловый эфир ($M=456$) — 19,75% и триэтиловый эфир ($M=484$) — 31,5% карбоксила. Если однако при титровании было найдено содержание карбоксила, равное 15,4%, то этот результат получил бы полное объяснение при предположении, что в данном случае имеют дело с пятиосновной кислотой молекулярного веса 500, у которой при получении эфира два карбоксила остались незамещенными.

XI. Микроаналитическое определение метоксильных и этоксильных групп¹

Можно сказать, что выполнимость этих определений была создана конструкцией соответствующего приборчика. На рисунке (рис. 35) можно видеть, что колбочка SK (Siedekölbchen) емкостью приблизительно в 3—4 см³ имеет боковой отросток А для загрузки вещества и пропускания углекислого газа во время определения. Для того чтобы избежать выделения паров через отросток во время определения, его просвет уменьшают вставлением свободно сидящей стеклянной палочки или, еще лучше и легче, тонкостенной стеклянной трубки, запаянной с концов. Для того чтобы она не проскакивала внутрь колбочки, я первоначально помещал в этом боковом отростке стеклянный шарик. С недавнего времени я предпочитаю слегка приплюсивать в одном месте эту палочку, изготавливая ее из подходящей стеклянной трубки; этим гораздо проще затруднялось ее проскакивание. Если конец бокового отростка срезать несколько косо, то благодаря этому вполне избегается какое-либо запираание тока газа. Трубка SR, идущая вверх от колбочки SK, вверху изогнута и переходит в промывной шарик (Waschvorrichtung) W; раньше перед каждым определением он наполнялся через нижнюю юлтерстию на $\frac{1}{4}$ своей высоты суспензией промытого красного фосфора в воде, причем весь аппарат поддерживался при этом в наклонном положении. Много лучше, чем суспензия фосфора, сохраняется предложенная Фридрихом смесь равных объемов 5%-ных растворов тиосульфата натрия и сернокислого кадмия. Промывной шарик закрывается

¹ Первым, кто точно определил условия для отщепления алкоксильных групп в форме алкилиодидов при действии кипящей иодистоводородной кислоты и кто благодаря этому создал микрометод для определения метоксильных групп, был венский профессор Цейзель (Zeisel). Поэтому микрометод определения метоксильных групп по аналогии с выражением «микро-Дюма», сделавшимся общеупотребительным, можно назвать микро-Цейзелем.

крохотной корковой пробочкой, входящей в отверстие. При помощи выгнутой вверх дугообразной трубочки промывной шарик соединен с вертикальной газопроводной трубкой (Einleitungsgohr) *E*. Дугообразно выгнутую кверху трубку лучше всего за-

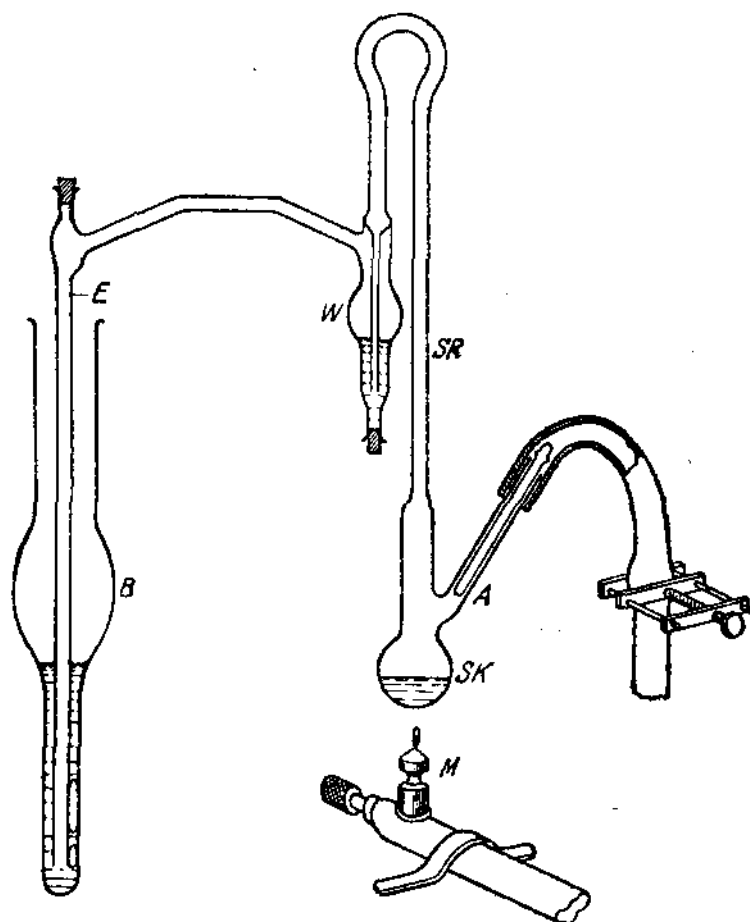


Рис. 35. Прибор для микроаналитического определения метоксильных групп (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

M — микрогорелка, *SK* — колбочка для кипячения, *A* — боковой отросток, *W* — промывной шарик, *SR* — трубка, соединяющая колбочку *SK* с *W*, *E* — газопроводная трубка, *B* — поглотительная пробирка.

ключить в просверленную пробку, предварительно разрезанную пополам и соединенную вновь после вставления трубки; это делается для того, чтобы в данном месте аппарат можно было укрепить зажимом. Если отверстие пробки сделать несколько более широким, чем внешний диаметр трубочки, то аппарат сохраняет небольшую подвижность во всех направлениях, благодаря чему он оказывается в значительной степени защищенным от поломки.

Длинная и прямая нижняя часть газопроводной трубки *Е* оканчивается отверстием. Короткая часть газопроводной трубки, находящаяся над местом припая изогнутой трубочки, имеет одно или два утолщения, переходящие в узкое горлышко. Перед употреблением аппарата в эту трубочку вводят через горлышко капельку воды, а затем верхнее отверстие закрывают корковой пробочкой. С помощью такого «водяного затвора» мне удалось достигнуть абсолютно безупречной и надежной непроницаемости для паров иодистого метила и тому подобных соединений, не прибегая к помощи сложных вспомогательных средств. В качестве приемника служит стоящая в подставке поглотительная пробирка (*bauchige Ergreiffette*) *В* с спиртовым раствором азотнокислого серебра.

Опыт учит, что иодистый метил количественно поглощается уже в узкой нижней части поглотительной пробирки, если только эта часть, как это обозначено на рисунке, обладает диаметром в 7—8 мм при длине в 50 мм, так как раствор азотнокислого серебра во втором приемнике, присоединенном к первому, никогда не мутнеет.

А. Фридрих¹ обнаружил явление другого порядка, установив, что обменное разложение иодакила с азотнокислым серебром в спиртовом растворе протекает тем менее полно, чем больше было взято этого раствора. Эта погрешность достигает 0,06—0,07 мг AgJ на каждый куб. сантиметр спиртового раствора азотнокислого серебра. Поэтому Фридрих предлагает наливать в приемник, т. е. в поглотительную пробирку, точно 2 см³ спиртового раствора азотнокислого серебра, и к найденному количеству иодистого серебра в виде поправки прибавлять 0,12 мг AgJ . Им же был сделан ценный почин применения смеси растворов тиосульфата и серно-кислого кадмия вместо суспензии фосфора.

Так как для полного отщепления метоксильных групп необходимо совершенное растворение вещества, Фридрих прессует его в лепешечки, которые он сначала, т. е. перед прибавлением иодистоводородной кислоты, растворяет в колбочке *SK* в феноле или в уксусном ангидриде, смотря по растворимости вещества. Для предотвращения задержки кипения он прибавляет скомканный в шарик листок станиоля весом приблизительно в 20 мг.

Перед каждым определением аппарат опоражнивают, вынимают обе корковые пробочки и промывают прибор сначала под водопроводной струей и в конце концов — дистиллированной водою. Оказалось необходимым также просушивать колбочку для кипячения перед каждым определением; лучше всего это делать путем присоединения к ее боковому отростку каучуковой трубки от водоструйного насоса при слабом подогревании и просасывании сильной струи воздуха. В интересах полного извлечения осадка иодистого серебра важно обезжирить и сделать совершенно чистыми все поверхности стекла, с которыми осадок позже будет соприкасаться. Ради этого поглотительную пробирку после промывания

¹ A. Friedrich, Über die Mikromethoxylbestimmung, Hoppe-Seylers Z., 163, 141 (1927).

наполняют доверху хромовой смесью и вставляют в нее газопроводную трубку аппарата. По истечении нескольких минут газопроводную трубку смывают начисто дистиллированной водой как снаружи, так и внутри через верхний короткий отросток трубки. В промывной шарик помещают 3—4 капли 5%-ного раствора тиосульфата натрия и такое же количество 5%-ного раствора сернокислого кадмия; при этом аппарат держат почти горизонтально, а растворы вносят с помощью оттянутой стеклянной трубки. Газопроводную трубку, промытую перед этим начисто дистиллированной водою, в заключение еще раз ополаскивают, и снаружи и внутри, винным спиртом — мероприятие, оказавшееся достойным всяческой рекомендации. Затем из промывалки или с помощью стеклянной палочки наносят капельку дистиллированной воды на верхнее отверстие и тотчас же закрывают его соответствующей корковой пробочкой для получения упомянутого выше водяного затвора. После этого аппарат укрепляют на штативе с помощью корковой пробки и зажима, поглотительную пробирку тщательно ополаскивают водою и, для удаления последней, спиртом, а затем наполняют спиртовым раствором азотнокислого серебра настолько, чтоб уровень его был несколько выше суженной части пробирки. При правильных размерах пробирки для этого требуется как раз 2 см³. Опусканием зажима газопроводную трубку доводит до дна поглотительной пробирки, укрепляемой лучше всего в подставке. Поднимающиеся пузырьки сплющиваются здесь вследствие недостатка места, благодаря чему увеличивается поверхностное соприкосновение их со спиртовым раствором азотнокислого серебра; этим объясняется полнота поглощения.

После этого в аппарат помещают через боковой отросток сначала около 1,5 см³ чистой «иодистоводородной кислоты для определения метоксильнов» уд. в. 1,70, затем или 2 капли уксусного ангидрида, или несколько кристалликов фенола¹, а иногда и то и другое, так как это оказывается весьма полезным, и наконец отвешенное вещество. Введением в боковой отросток приплюсненной и запаянной с обеих концов трубочки аппарат закрывают. Затем с помощью каучуковой трубки, надеваемой на боковой отросток выступающего конца вышеупомянутой приплюсненной трубочки, прибор соединяют с аппаратом Киппа, служащим для получения углекислого газа. В другой конец каучуковой трубки при помощи проволоки помещают клочок ваты или несколько мягких кусочков шнура. На это место надевают винтовой зажим. Благодаря этому приему становится возможным исключительно точное регулирование тока газа и этим легко достигается то, что в растворе азотнокислого серебра во всякий момент находится не более двух поднимающихся пузырьков.

Теперь подводят под колбочку — на расстояние около 15 мм — совсем маленькое бесцветное пламя микрогорелки. Само собою разумеется, что с разогреванием ток газа усиливается, но было бы

¹ F. Weishut, Monatshefte f. Chemie, 33, 1165 (1912); 34, 1549 (1913).

ошибкой оперировать в этот момент винтовым зажимом, ибо после закипания первоначальный темп выделения пузырьков восстанавливается сам собою. По истечении самое большее 3 мин. замечают первые признаки образования осадка у нижнего конца газопроводной трубки.

Как правило, через 8—10 мин. уже не замечают дальнейшего увеличения осадка, который за это время становится кристаллическим и собирается в большие хлопья. Тем не менее жидкости дают кипеть 20 мин. для перевода последних остатков иодистого метила в приемник.

Для окончания опыта горелку удаляют, а аппарат с помощью зажима поднимают настолько, чтобы нижний конец газопроводной трубки оказался в незанятой части шарика поглотительной пробирки. Затем удаляют пробочку у «водяного затвора» и смывают газопроводную трубку водой сначала снаружи, а потом непродолжительной резкой струйкой из промывалки через верх — внутри. Если, несмотря на это, отдельные частички иодистого серебра остаются приставшими, то повторяют ополаскивание, пользуясь несколькими каплями винного спирта и тотчас же вслед за этим — водой, как это было указано несколько выше. Благодаря попеременному применению спирта и воды в качестве промывных жидкостей даже прочно приставшие частички осадка легко отстают в результате известного феномена с поверхностным натяжением, если только поверхность стекла была первоначально чистой и обезжиренной. Если, несмотря на все предосторожности, где-либо осталась неудаленной заметная частичка, то ее с успехом снимают, применяя «перышко». Содержимое поглотительной пробирки при ополаскивании настолько увеличивается, что уровень поднимается несколько выше середины раздутия пробирки. Прибавив 5 капель концентрированной азотной кислоты, не содержащей галоидов, пробирку помещают в слабокипящую водяную баню до появления первых признаков начинающегося кипения. Необходимо избегать применения большого количества азотной кислоты, потому что иначе происходит образование глиоксали, трудная растворимость которого может служить причиной слишком высоких значений для иетоксила. Здесь необходимо определенно отметить, что упаривание спирта так, как это предписывается макроанализом, оказалось совершенно излишним и что двойное соединение галоидного серебра нацело разрушается после непродолжительного нагревания (1—2 мин.). По охлаждении полученной массы струей воды или погружением в стакан с холодной водой иодистое серебро отсасывают известным способом в фильтровальной трубке и по истечении соответствующего времени высушивают.

Подготовка вещества к определению метоксильных групп

Первое время я производил взвешивание вещества, пользуясь капилляром в 1 мм шириною и 12 мм длиною. Сначала я взвешивал

пустой капилляр; после вертикального броска в надлежаще высушенное вещество я взвешивал его вновь. При этом способе наполнения — втыканием капилляра в помещенное на часовом стекле вещество — удавалось захватить 3—5 мг вещества. После тщательного вытирания капилляр помещался для взвешивания на чашке весом таким образом, что наполненный конец его выступал за края чашки. Ради избежания потерь при последующих манипуляциях, на тетрадь для записи анализов помещался квадратный кусочек станиоля размером 6×6 мм; капилляр переносился на него в горизонтальном положении таким образом, что наполненный конец его оказывался в середине квадрата. Всякие дальнейшие потери предотвращались складыванием и свертыванием этого листочка станиоля. Уже эти первые опыты познакомили с преимуществами, которые представляет применение небольших количеств олова при выполнении определения метоксильных: столь склонная в иных условиях к кипению с толчками иодистоводородная кислота в данном случае благодаря выпадающему из раствора иодистому олову кипит спокойно и без толчков в течение продолжительного промежутка времени. Благодаря этому при выполнении определения метоксильных групп стало совершенно излишним прибавление кусочков пористой глины и других подобных средств, предотвращающих задержки кипения.

С 1913 г. я применяю для отвешивания вещества уже не стеклянные капилляры, а станиолевые колпачки. Квадратному листочку станиоля размером 16×16 мм обрезыванием углов придают вид правильного восьмиугольника. С помощью конца стеклянной палочки диаметром в 5 мм, края которой оплавлены, его формируют в виде чашечки, скатывая между пальцев и обжимая на тетради для анализов. Повертывая в ту и другую сторону, его легко удаляют с палочки, после чего его взвешивают. С некоторого времени под названием станиоля в продаже появились препараты, представляющие собою алюминий, а не чистое олово. Применение колпачка из такого фабриката не предотвращает задержек в кипении иодистоводородной кислоты. Оказалось, что значения, получаемые при определениях метоксильных, падают в тех случаях, когда этот станиолевый колпачок является слишком большим и тяжелым. Это вполне понятно, так как благодаря наличию больших количеств олова концентрация иодистоводородной кислоты заметно снижается.

С тех пор как мы стали регулярно заботиться о том, чтобы колпачок весил не более 20 мг и чтобы колбочка тщательнейшим образом высушивалась перед каждым определением, никаких неудач при определении метоксильных более не оказывалось.

Взвешенный колпачок переносят с весов на тетрадь для анализов; с помощью конца перочинного ножа в чашку помещают потребные для определения 3—5 мг вещества, после чего его скатывают тремя пальцами правой руки в маленький ролик. Обождав немного, последний взвешивают и на медной пластинке переносят в эксикаторе к аппарату.

Красный фосфор. Продажный препарат непригоден без соответствующей обработки для определения метоксильных групп. Для очищения его выдерживают в течение получаса на кипящей водяной бане в водно-аммиачной среде, содержащей значительное количество аммиака, отсасывают и тщательно промывают водой и в конце концов винным спиртом. Подготовленный таким образом препарат сохраняется до употребления под водой в длинногорлой колбе с притертой пробкой. Перед каждым определением воду сливают с фосфора, заменяют ее новой и встряхивают фосфорный шлам. Я определенно замечаю, что препараты фосфора, у которых вода ежедневно сменялась таким образом в течение почти года, на следующий день всегда обладают отчетливым запахом фосфористого водорода.

5%-ные растворы серноватистокислого натрия и сернокислого кадмия. Для улавливания элементарного иода и сернистых соединений в настоящее время мы применяем вместо красного фосфора смесь 5%-ных растворов серноватистокислого натрия и сернокислого кадмия. В зависимости от емкости промывного шарика аппарата и длины капилляра для зарядки требуется по крайней мере по 3 капли того и другого раствора.

Иодистоводородная кислота¹. Так как иодистоводородную кислоту уд. в. 1,7 для определения метоксильных групп, приготовленную с особой тщательностью, в настоящее время можно получить от фирм Е. Мерк (E. Merk, Дармштадт) и Кальбаум (Kahlbaum, Берлин), приготовление и очистка этого реактива собственными силами излишни. Необходимо отметить, что тщательным образом должны быть удалены все влияния, ведущие к разрушению иодистоводородной кислоты и выделению иода, вроде стояния на свету и в особенности плохого закрывания. Опытным путем мы узнали, что препарат, сделавшийся по истечении двух лет уже совсем темнокоричневым и непрозрачным, дает слишком низкие значения для метоксильных групп, вероятно потому, что концентрация неразложившейся иодистоводородной кислоты падает ниже величины, соответствующей уд. в. 1,7. Только в очень редких случаях оказывается необходимым применение иодистоводородной кислоты уд. в. 1,9.

Ради предотвращения порчи чистой иодистоводородной кислоты мы заказываем ее в настоящее время исключительно в упаковке по 25 г. Для тех, кто не делает очень частых определений метоксильных групп, рекомендуется запаивать свежевскрытую иодистоводородную кислоту в ампулки емкостью по 5 см³, из которых в случае нужды отбирают 1 см³.

Спиртовой раствор азотнокислого серебра: 20 г азотнокислого серебра растворяют в 500 г 95%-ного винного спирта и кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 3—4 час. При этом вследствие восстановления выделяется серебро в чрезвычайно тонкораздробленном состоянии. После одно-двухдневного стояния раствор сливают с осадка серебра в большую темную запасную склянку.

¹ См. Friedrich, Mikrochemie, новая серия, 1 (год изд. 7-й), 191.

Объемное микроаналитическое определение метоксильных групп.

Проф. д-р Г. Либ произвел испытание изменения, предложенного Кирпалом и Бюном (Kirpal и Bühn, Прага), для микроаналитического определения метоксильных групп. При этом оказалось, что количество пиридина, равное количеству применяемого в описанном способе раствора серебра, является недостаточным для полного поглощения образовавшегося иодистого метила. Поэтому к первой поглотительной пробирке припаивалась сбоку вторая газопроводная трубка, погружаемая во вторую такую же поглотительную пробирку до дна ее. С помощью плотно входящей корковой пробки первая поглотительная пробирка надевается на газопроводную трубку аппарата (рис. 36). Только при таком устройстве происходит полное поглощение образовавшегося иодистого метила. Оба приемника количественно опоражнивают в стеклянную выпарительную чашку с плоским дном, ополаскивая их винным спиртом. К осадку, полученному после упаривания раствора на водяной бане и растворенному в воде, прибавляют — лучше всего с помощью тонкого, как волос, стеклянного капилляра — минимальное количество хромовокислого калия. Затем полученный раствор титруют 0,01N раствором азотнокислого серебра до появления первых следов слабокоричневой окраски. После некоторого упреждения это изменение окрасок хорошо улавливается при дневном освещении и несколько труднее — при искусственном освещении. Хотя результаты исключительно удовлетворительны и хотя сверх того пиридиновый метод оказывается применимым без возражений в случае серусодержащих веществ, все же более рекомендуется весовой метод определения метоксильных.

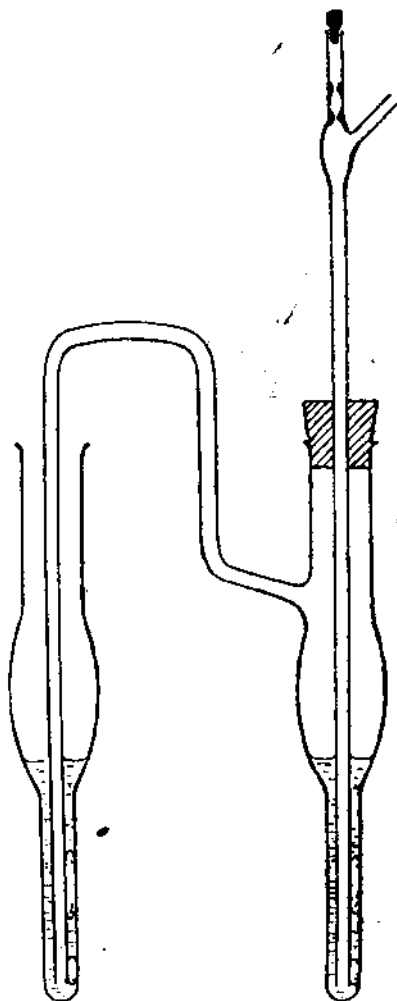


Рис. 36. Поглотительный прибор, применяемый при определении метоксильных и метилимидных групп с пиридином в качестве поглотителя (в $1/2$ натуральной величины).

Вычисление анализа: $\lg \%$ содержания $\text{OCH}_3 = \lg \text{AgJ} +$
 $+ \lg \text{фактора} + 1 - \lg \text{навески вещества}$

Примеры определения метоксильных групп

а) Весовым путем в отсутствии серы.

Ванилин $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$:

3,750 мг: 5,78 мг AgJ. Найдено: OCH_3 20,37%

Вычислено: OCH_3 20,40%

Вератровая кислота $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$:

3,210 мг: 8,24 мг AgJ. Найдено: OCH_3 33,92%

Вычислено OCH_3 34,07%

б) Весовым путем в присутствии серы.

5%-ный раствор сернокислого кадмия в промывном шарике аппарата в качестве вещества, поглощающего сероводород.

Ванилин (с добавкой сернокислого калия):

4,030 мг (+ 3,71 мг K_2SO_4): 6,23 мг AgJ. Найдено: OCH_3 20,43%

Вычислено: OCH_3 20,40%

в) Объемноаналитическим путем в отсутствии и в присутствии серы. В качестве поглотителя для иодистого метила — по Кирпалу — пиридин:

Ванилин (без серы):

5,750 мг: 3,73 см³ 0,001 N AgNO_3 . Найдено: OCH_3 — 20,13%

Вычислено: OCH_3 20,40%

Ванилин (с добавкой сернокислого калия):

6,084 мг (+ 2,167 мг K_2SO_4) 3,94 см³ 0,01 N AgNO_3

Найдено: OCH_3 20,10%

Вычислено: OCH_3 20,40%

Интересующихся историей развития метода, критикой и относящейся к данному вопросу литературой я отсылаю к исключительно основательной статье И. Герцинга¹ (Вена).

Для определения глицерина и винного спирта М. Риппер (M. Ripper) и Ф. Вогак (F. Wohack) описали методику микроаналитического определения метоксила, скопированную со способа А. Клемана (A. Klemenec)².

Здесь должно быть упомянуто также определение метоксидов вместе с этоксилами по В. Кюстеру и В. Маагу³. Они использовали найденную Вильштеттером (Willstätter) и Утцингером (Utzinger) реакцию, по которой иодистый метил при пропускании в спиртовой раствор триметиламина дает почти нерастворимый иодистый тетраметиламмоний, в то время как иодистый этил образует иодистый триметилазламмоний, легко растворимый в спирте даже на холоду. В основном они пользовались уже описанным мною аппаратом для определения метоксидов с некоторыми несущественными изменениями.

¹ I. Herzig, Über die Methoxyl-und Methylimidbestimmung (статья в Abderaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, 1921, 509—534; см. также добавление к ней — ibid, стр. 917—919).

² Подробнее об этом см.: Zeitschr. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich, 19, 372; 20, 102; Monatshefte f. Chemie 34, 6; Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, 1921, I, ³/₈, 547—552.

³ W. Küster u. W. Maag, Hoppe-Seylers Z., 127, 190 (1923).

XII. Микроаналитическое определение метилимидных групп¹

После разработки методики микроаналитического определения метоксислов оказалась возможной и выработка методики определения метильных групп, связанных с азотом. Действительно уже в 1915 г. в Инсбруке были предприняты попытки в этом направлении, впрочем с весьма умеренным успехом, так как при тогдашних приемах выполнения определения колбочка ломалась уже после одного или, самое большее, после двух определений. Обратное засасывание иодистоводородной кислоты также не могло еще выполняться со всюю точностью и удобством.

Зимой в 1915 г. это дело было возобновлено мною совместно с проф. д-ром Либом. Из многочисленных форм аппарата, первоначально испытывавшихся, безупречной оказалась описываемая ниже.

Было выяснено, что трубка SR (рис. 37), идущая вверх под небольшим углом к вертикали от колбочки SK, имеющей диаметр около 20 мм, должна иметь в длину 150—160 мм и внешний диаметр 6—7 мм. Более короткие и толстые трубки делают необходимыми повторные перегонки, в то время как при указанных размерах уже после первой перегонки получают почти полное значение для метильных групп, связанных с азотом. Трубочка, служащая для ввода в аппарат вещества и тока углекислого газа, в данном случае также обладает — в отличие от аппарата для определения метоксислов — большей длиной, по крайней мере в 100—140 мм. Ее лучше припаивать выше шарообразной части колбочки, а не к самому шару, потому что благодаря этому срок службы колбочки несравненно удлиняется. Трубка SR, изгибаясь, далее идет на протяжении 60 мм под небольшим углом к горизонтали, а затем, спускаясь вертикально вниз, переходит в приемник V. Почти горизонтальный участок трубки (длиною в 60 мм) заключают, как и у аппарата для определения метоксислов, в просверленную и разрезанную пополам корковую пробку с тем, чтобы в этом месте аппарат можно было укрепить в зажиме.

Приемник V для отогнанной иодистоводородной кислоты первоначально состоял из единственного вертикального цилиндрического сосуда; однако оказалось более удобным расчленить его на два меньших, соединенных друг с другом наклонной трубкой, для того чтобы полностью избежать разбрызгивания булькающей иодистоводородной кислоты. Присоединенный к приемнику промыватель W имеет сверху — в отличие от промывного шарика у аппарата для определения метоксислов — два раздутия; последние обла-

¹ Первым, кто нашел условия отщепления метильных групп, связанных с азотом, и кто выработал безупречную методику определения метилимидных групп, были Герциг и Мейер в Вене. И если можно говорить о способах, называемых «микро-Дюма» и «микро-Цейзель», то микроопределения метилимидных групп можно назвать «микро-Герциг-Мейер».

При первых опытах в Инсбруке мы осуществляли нагревание в бане из железных опилок подобно тому, как это делали при микроанализе Герциг и Мейер, пользовавшиеся песочной баней. Следствием такого нагревания было то, что колбочки едва ли переживали две подобных операции.

С тех пор как прибор начали делать из иенского посудного стекла, он стал выдерживать длинный ряд определений, не ломаясь. Мы осуществляем нагревание в штампованном медном стаканчике К высотой и диаметром по 50 мм, наполненном измельченной отбросной окисью меди из старых трубок для сжигания. Помещенный вместе с колбочкой термометр Th позволяет точно отсчитывать температуру внутри стаканчика.

Для выполнения определения заряжают промыватель, поступая так, как это было подробно изложено в описании определения метоксилов. Первоначально мы брали для этого суспензию фосфора; в настоящее время мы применяем смесь равных объемов 5%-ных растворов серноватистокислого натрия и сернокислого кадмия. Последние помещают в наклонно поддерживаемый прибор с помощью оттянутой стеклянной трубочки, после чего отверстие промывателя закрывают хорошо подогнанной корковой пробочкой. В колбочку вносят небольшое количество иодистого аммония (два раза на кончике ножа, что является 10—20-кратным количеством по сравнению с количеством вещества, взятого для определения). Затем туда же прибавляют 1,5 см³ иодистоводородной кислоты уд. в. 1,70 и наконец скатанный в ролик станиоловый колпачок с навеской вещества, а также фенол и уксусный ангидрид, как при определении метоксилов. Прибор закрывают с помощью палочки и соединяют с аппаратом Киппа, служащим для получения углекислого газа, надевая каучуковую трубку сверх головки палочки. В газопроводной трубке, предварительно вымытой обычным образом хромовой смесью, водою и спиртом, создают водяной затвор¹, после чего ее вводят, погружая до дна, в поглотитель, наполненный спиртовым раствором азотнокислого серебра.

Если отрегулировать нагревание так, чтоб температура поддерживалась на уровне, как раз достаточном для кипения иодистоводородной кислоты, то в таких условиях при наличии веществ, содержащих метоксильные группы, можно выполнить определение одних только метоксилов. Для этого опыт прерывают, смывая газопроводную трубку и подвергая полученный осадок дальнейшей обработке по способу, подробно изложенному при описании определения метоксилов. Если теперь продолжать опыт со вновь наполненным приемником, постепенно повышая температуру, то по достижении известной точки, разной для различных соединений и лежащей выше 220°, а для большинства соединений — ниже 300°, происходит отщепление метильных групп в виде иодистого метила. В то время как отщепление метоксильных групп нацело заканчивается в 20 мин., отщепле-

¹ См. стр. 156. Прим. переводчика.

ние метильных групп, связанных с азотом, как правило, продолжается 1 час и даже несколько больше. Для того чтобы прервать опыт, пламя гасят, охлаждают баню до 150° , пропуская все время через прибор ток углекислого газа, опускают поглотитель и смыывают газопроводную трубку ради удаления последних частиц осадка. Затем содержимое поглотителя подвергают дальнейшей обработке точно таким же способом, как при определении метоксидов. Как и при макроанализе, при микроаналитическом определении метильных групп расщепление и перегонку необходимо повторить. Для этого на трубочку, служащую для впуска в прибор углекислого газа, надевают каучуковую трубку и осторожно засасывают собравшуюся в приемнике V иодистоводородную кислоту обратно в колбочку. Раздутия, имеющиеся в верхней части промывателя, не позволяют промывной жидкости перейти в приемник V, предназначенный исключительно для иодистоводородной кислоты. Теперь опыт начинают снова; действительно, по достижении температуры расщепления получают вторичное образование осадка двойного соединения иодистого серебра. При некоторых соединениях необходима и третья перегонка для достижения конца реакции, что имеет место лишь в том случае, если количество иодистого серебра будет менее 0,5% ¹.

Проф. д-р Либ испытал поглощение в пиридине и при определении метильных групп, связанных с азотом. В данном случае оно производилось так же, как это было описано для определения метоксидов; для данного определения это поглощение имело однако большее значение, чем для определения метоксидов. Ибо согласно опытам только иодистый метил легко и полностью поглощается пиридином, в то время как иодиды остальных алкилов или вовсе не поглощаются или поглощаются ненацело. Таким образом, исходя из различия в числах, полученных весовым и титриметрическим путем, мы оказываемся в состоянии решить, все ли метильные группы, открытые весовым путем, являются действительно таковыми или нет.

Вычисление анализа: $\lg\%$ содерж. $\text{CH}_3 = \lg \text{Ag J} + \lg \text{фактора} + 1 - \lg \text{навески вещества}$.

Некоторые примеры микроаналитического определения метилимидных групп

а) Весовым путем:

Теобромин $\text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$

1. 3,780 мг: 1-я перегонка	8,45 мг Ag J = 14,30% CH_3
2-я „	0,74 „ Ag J = 1,25% CH_3

9,19 мг Ag J = 15,55% CH_3

Вычислено для $2\text{CH}_3 = 16,68\%$ CH_3

¹ См. примеры в конце этой главы. *Прим. переводчика.*

2. 4,005 мг: 1-я перегонка	4,22 мг Ag J = 6,74% CH ₃
2-я "	3,64 " Ag J = 5,82% CH ₃
3-я "	1,66 " Ag J = 2,62% CH ₃
4-я "	0,73 " Ag J = 1,19% CH ₃

10,25 мг Ag J = 16,37% CH₃

Вычислено для 2CH₃ = 16,68% CH₃

Атропия C₁₇H₂₃NO₃

5,740 мг: 1-я перегонка	4,16 мг Ag J = 4,64% CH ₃
2-я "	0,54 " Ag J = 0,60% CH ₃

4,70 мг Ag J = 5,24% CH₃

Вычислено для 1CH₃ = 5,20% CH₃

Солянокислый кокаин $\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_{10} \begin{cases} \text{O} \\ \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOCH}_3 \end{cases}$

4,633 мг: 3,20 мг Ag J = 4,42% CH₃, связанного с кислородом
3,13 " Ag J = 4,34% CH₃ " " азотом

Вычислено для 1CH₃ = 4,42%

6) Объемноаналитическим путем;

Теобромин C₇H₈(CH₃)₂N₄O₂

5,628 мг: 1-я перегонка	5,76 см ³ 0,01N AgNO ₃ = 15,37% CH ₃
2-я "	0,64 " 0,01N AgNO ₃ = 1,71% CH ₃

6,40 см³ 0,01N AgNO₃ = 17,08% CH₃

Вычислено для 2CH₃ = 16,68% CH₃

Весьма ценными успехами в определении метилимидных групп мы обязаны Э. Эдльбахеру¹. Для этой цели он применяет аппарат, отличающийся от описанного ранее прежде всего тем, что колбочка для разложения вещества сделана из кварца и с помощью двух пружинящих скоб (Federklammer) на шлифе соединена с остальной стеклянной частью прибора². Это значительно уменьшает опасность растрескивания колбы. Судя по нашим опытам, горлышку кварцевой колбочки выгоднее придавать вид сужающегося вверх конуса со шлифом снаружи, а не наоборот — расширяющегося со шлифом внутри. В противном случае при сильном расширении стеклянного конуса от действия высоких температур почти не расширяющийся кварцевый конус со шлифом внутри может лопнуть, что и случалось у нас. Напротив, при обратном расположении шлифа нечего опасаться ни растрескивания, ни того, что шлиф будет неплотным, так как пружинные скобы представляют против этого достаточную защиту. Далее Эдльбахер приделал вместо одного два поглотителя к такому же во всем остальном аппарату; и тот и другой он наполняет 5%-ным раствором сернокислого кадмия. Это оказывается достаточным для полного поглощения и диоксида азота и сероводорода,

¹ S. Edlbacher, Hoppe-Seyler's Z., 101, 278—287 (1918).

² Приборы с кварцевой колбочкой для определения метилимидных групп изготовляются фирмой Хергеус (Hergeus) в Ханау и фирмой Хаак (Haack) в Вене.

который по его опытам в настоящее время содержится в значительных количествах в продажной иодистоводородной кислоте. Проникновение иода по его наблюдениям нацело предотвращалось перегонявшейся иодистоводородной кислотой, которую он брал в больших количествах, так что применение суспензии фосфора казалось ему тогда излишним. Это не должно однако удерживать от прибавления раствора тиосульфата натрия к раствору сернокислого кадмия. Наконец Эдльбахер полагал, что самый существенный успех был достигнут тем, что в прибавлении 1—2 капель раствора

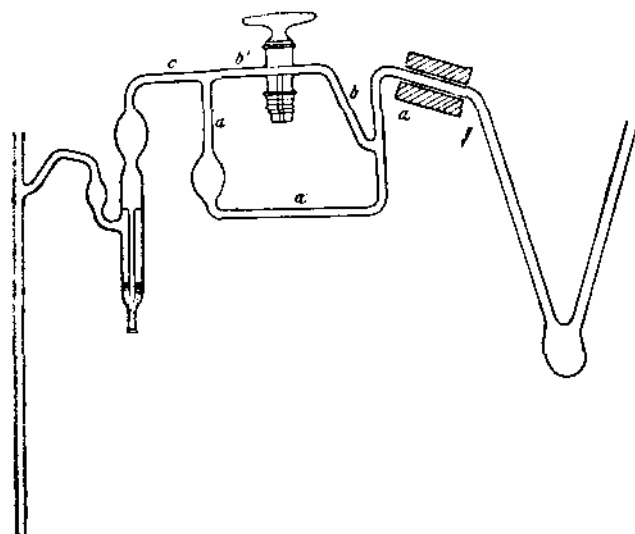


Рис. 38. Прибор для определения метилимидных групп по Фридриху (пояснения в тексте).

хлорного золота, подкисленного соляной кислотой, было найдено средство, каталитически ускоряющее отщепление алкильных групп и притом настолько, что, пользуясь иодистоводородной кислотой уд. в. 1,7, можно было в течение 30 мин. отщепить весь алкил при однократной перегонке и температуре 300—360°. Будущее покажет, будет ли это каталитическое ускорение при помощи хлорного золота действительным по отношению к

самым различным классам соединений. Впрочем, в остальном метод Эдльбахера полностью совпадает с описанным ранее.

Недавно А. Фридрих удачно видоизменил аппарат для микроаналитического определения алкилов (рис. 38), связанных с азотом, поскольку в его аппарате конденсирующаяся иодистоводородная кислота не затрудняет движения тока газов и паров. Вначале для тока газа открыт как путь *a*, так и путь *b* — через кран. Позже, когда конденсирующаяся иодистоводородная кислота соберется в *a*, газ идет главным образом через *b*. На время определения часть *a* помещают в кристаллизатор с теплой водой. Кроме нормального отверстия, кран имеет вертикально направленный канал, дающий возможность части *c* сообщаться с внешним пространством. При таком положении крана иодистоводородную кислоту засасывают по охлаждению содержимого колбочки обратно, совершенно не опасаясь, что упомянутый выше раствор серебра или содержимое промывателя могут быть засосаны вместе. Ранее Фридрих присоединял кварцевую колбочку к остальной части прибора на

шлифе; теперь он рекомендует делать весь аппарат, который можно получать от фирмы Н. Хаак (Вена), из иенского посудного стекла в виде одного целого.

И в данном случае Фридрих сообщает¹, что для некоторых веществ перед прибавлением иодистоводородной кислоты необходимо предварительное полное растворение в подходящем растворителе (фенол, уксусный ангидрид). Основываясь на точных исследованиях тех опытов П. Гааза², которые привели последнего к неудовлетворительной оценке микроаналитического определения метилимидных групп, Фридрих приходит к заключению, что такая оценка обусловлена частично применением нечистых реактивов, частью — ненадлежащим выполнением определения.

ХIII. Микроаналитическое определение ацетильных групп

Ф. Прэгль и А. Золтис³

Уже в инсбрукский период моей деятельности мне сделалось ясным, что для выяснения природы вещества с помощью микроанализа имеется настоятельная потребность в микроаналитических определениях ацетильных групп. Поэтому, начиная с того времени, не было недостатка в периодически ставившихся опытах, действительно имевших целью разработку такого способа. Первые опыты были предприняты мною совместно с Г. Либом. В существенном они сводились к применению так называемого общеприменимого способа Венцеля в несколько измененном виде. К сожалению, полученные результаты оказались неудовлетворительными. Много позже в этой области д-ром Золтис было точно установлено, что при наличии стеклянного или кварцевого холодильника и при применении фенолфталеина в качестве индикатора получаются безусловно ложные значения и что только серебряный холодильник не дает никаких вредных примесей в дистиллат. Уже тогда же сделалось известным, что титрование нагретых до закипания жидкостей лучше всего выполнять в кварцевой посуде.

Осенью 1924 г. мною, совместно с д-ром М. Балтаджиевой (Milka Baltadschiewa), эти систематически ставившиеся опыты были возобновлены, вначале опять по принципу способа Венцеля. Для целей омыления и перегонки применялась двугорлая колбочка так, как это удержалось и в способе, который будет описан ниже. Через одно горлышко тогда пропускался водород; другое закрывалось маленькой капельной воронкой с краном. Мы думали тогда обойтись без второй применяемой Венцелем колбы со стеклянными шариками, наполняя до горлышка чисто вымытыми бусами колбочку для омыления после внесения в нее омыляемого

¹ A. Friedrich, *Mikrochemie*, нов. серия, 7, 195 (1929).

² P. Haas, *Mikrochemie*, нов. серия, 7, 69 (1929).

³ Взято из статьи F. Pregl и A. Soltys, *Mikrochemie*, нов. серия, 7, 1 (1929).

вещества (около 3 мг) и 0,3 см³ серной кислоты (2 : 1). Поднимающаяся вверх трубка соединялась с серебряным холодильником с помощью кусочка чистой резиновой трубочки, а введенная внутрь поднимающейся вверх трубки толстая серебряная проволока предотвращала конденсацию паров.

Определение производилось таким образом, что в первую очередь мы разлагали вещество, погружая всю колбочку на $\frac{1}{4}$ часа в стаканчик с кипящей водой. Затем, создавая вакуум, мы приливали через капельную воронку раствор фосфорнокислых солей (по Венцелю) и всю жидкость перегоняли в приемник, где уже находилось 5 см³ 0,01N раствора едкого натра. После повторного прибавления внутрь колбочки через делительную воронку 1 см³ воды остатки летучих составных частей могли быть перегнаны в приемник в вакууме. При этом мы полагали, что можно не опасаться неполноты поглощения, если конец холодильника поместить на расстоянии 1,0—1,5 см³ от уровня упомянутого раствора — положение, как оказалось позже, совершенно ошибочное. После впуска воздуха через капельную воронку, разъединения с насосом и смывания серебряного холодильника приемник отнимали от прибора, содержимое его переводили в мерную колбочку емкостью в 50 см³ и разбавляли до метки. В 25 см³ полученного раствора мы определяли увлеченный с потоком сернистый газ, пользуясь 0,01N раствором иода; в оставшейся половине определялась общая кислотность в присутствии фенолфталеина как индикатора.

Правда, таким путем целый ряд веществ мог дать, казалось, вполне приемлемые значения для ацетиллов. Но, к сожалению, выяснилось, что как раз в области углеводов, именно — сахаров, а также в области некоторых других классов соединений этот способ давал совершенно неверные результаты, в большинстве случаев более высокие, в пределах нескольких процентов. Причину этого следовало искать в том обстоятельстве, что при омылении серной кислотой, впрочем несколько разбавленной, могли получаться и другие летучие кислоты, особенно из сахаров. Поэтому были поставлены опыты омыления с *n*-толуолсульфокислотой, впервые предложенной и примененной ради достижения этой цели Фрейденбергом¹. Для навески около 3 мг вполне достаточно 0,25 г *n*-толуолсульфокислоты. Мы предпочитаем получать *n*-толуолсульфокислоту и очищать ее до получения указанной в литературе температуры плавления собственными средствами, потому что некоторые продажные препараты не вполне соответствуют назначению. В остальном поступают так, как было описано ранее. В этом случае содержимое приемника также разбавляют в колбочке точно до 50 см³ и одну половину раствора оттитровывают раствором иода для определения сернистого ангидрида, а другую — 0,01N раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина для определения общей кислотности. Уже в этих опытах выявилось превосход-

¹ Freudenberg, Z. angew. Chem., 38, 280 (1925); здесь же указана дальнейшая литература.

ство *n*-толуолсульфокислоты над серной кислотой, потому что как раз в области сахаров теперь получались в большинстве случаев правильные значения.

Встречавшиеся трудности мы относили тогда исключительно за счет внезапно появляющихся ошибок, обусловленных применением стекла.

При омылении *n*-толуолсульфокислотой точно так же наблюдается образование сернистого газа. Поэтому и здесь необходимо определять количества последнего, которые впрочем оказываются значительно меньшими, чем при омылении серной кислотой. Эти обстоятельства все еще делали необходимым перемещение содержимого приемника в мерную колбу и деление его на две равные половины, что не было ни удобным, ни надежным с точки зрения точности. Поэтому приходится расценивать как существенный успех открытие того обстоятельства, что образовавшийся сернистый газ можно полностью поглотить, применяя промежуточно включенную U-образную трубку с стеклянными шариками, смоченными концентрированным раствором однометаллической фосфорнокалиевой соли (по Зеренсену). Впрочем в этом случае появляется необходимость принятия мер против того, чтобы фосфорнокалиевая соль не попала путем разбрызгивания или распыления в дистиллят. С этой целью U-образная трубка со стороны, обращенной к серебряному холодильнику, содержит, как это видно из последующего описания и рисунка, 3-сантиметровый слой плотно набитой стеклянной ваты.

Несомненно еще имевшиеся неточности потребовали от одного из нас (Золтис) изучения условий количественной перегонки определенных количеств уксусной кислоты в предварительно загружаемый 0,01*N* раствор едкого натра. С этой целью мы пытались перегонять уксусную кислоту — каждый раз 1 см³ 0,05*N* раствора ее — из дестилляционной колбочки через U-образную трубку в приемник. При этом оказалось следующее:

1. Конец трубки холодильника должен по крайней мере соприкасаться с поверхностью предварительно загружаемого 0,01*N* раствора едкой щелочи. Глубокое погружение не рекомендуется, потому что могут иметь место потери, может быть, из-за слишком сильного разбрызгивания.

2. В слепых опытах с приемниками из иенского тугоплавкого стекла всегда получают более или менее значительные величины для щелочности; это является результатом длительного соприкосновения их с жидкостью и ее парами и наблюдается даже после тщательнейшего пропаривания приемника. Всем требованиям отвечает только приемник из кварцевого стекла.

3. Перед концом титрования, после прибавления избыточного количества (1,0 см³) 0,01*N* соляной кислоты, необходимо удалять даже последние остатки углекислоты энергичным кипячением. Продолжительность кипячения в 20 сек. оказывается достаточной для этого. При более длительном кипячении имела бы опасность потери уксусной кислоты.

Благодаря этим фактам становится ясным, что упоминавшиеся ранее сносные результаты определений могут быть объяснены только наличием следующих взаимно компенсирующих друг друга обстоятельств: потерей уксусной кислоты из-за непогружения холодильника, с одной стороны, и тем обстоятельством, что углекислота не была удалена, несмотря на очистку тока воздуха и водорода едкой щелочью, с другой.

Этими наблюдениями было устранено последнее препятствие с пути и определены элементарные условия для метода определения ацетильных групп. Данный метод своей применимостью значительно превзошел способ определения ацетильных групп Венцеля, считавшийся ранее общеприменимым. Он дает значения, отличающиеся от вычисленных теоретических величин не более, чем на $\pm 0,5\%$; после некоторых упражнений они подходят к теоретическим значительно ближе.

Теперь мы должны сделать описание потребных аппаратов и выполнения анализа, сопроводив его в заключение сообщением некоторых примерных анализов.

Описание отдельных частей прибора

Перегонная колбочка и принадлежность к ней. За горлышком, имеющим 8 см в длину с наружным диаметром в 12 мм и внутренним — в 10 мм, следует оливкообразное расширение в 5 см длиной, обладающее в самом широком месте диаметром в 35 мм (рис. 39). К этому расширению — под углом к горлышку приблизительно в 20° — припаяна газопроводная трубка в 7 мм диаметром и в 9 см длиной так, что оба гладко оплавленных, но не развернутых отверстия находятся на одной высоте. По другую сторону горлышко колбы несет поднимающийся вверх — под углом в 25° к горизонтали — отросток диаметром в 5 мм и длиной в 8 см.

Многочисленные обычные опыты показали, что дистилляционные колбочки из мягкого тюрингенского стекла имеют весьма короткий срок жизни. Поэтому по настоящее время как дистилляционные колбочки, так и U-образные трубки, которые будут описаны ниже, стали выделять только из иенского посудного стекла; с тех пор эти части прибора выдерживают значительное количество определений. Для закрывания газопроводной трубки пользуются трубкой с натронной известью и счетчиком пузырьков. Первую делают из трубки в 8 см длиной и 11 мм внешнего диаметра, к которой припаивают термометрическую капиллярную трубку длиной в 10 см. Свободный конец последней оттягивают в виде тонкого конуса так, чтобы конец его обладал диаметром не более 1,5 мм, а просвет в этом месте имел бы диаметр не более $\frac{1}{3}$ мм. Эту трубку наполняют натронной известью; крюкообразный конец ее соединяют с помощью кусочка каучуковой трубки с газопроводной

трубкой дестилляционной колбы. В широкий конец трубки с натронной известью на каучуковой пробке входит стеклянная трубочка; при помощи каучуковой трубки, надетой на конец стеклянной трубочки и несущей на себе винтовой зажим, трубка с натронной известью соединена со счетчиком пузырьков. Последний позволяет во время перегонки в вакууме судить о скорости тока газа и регулировать его. В большинстве случаев пропускают только комнатный воздух, но при особенно чувствительных соединениях,

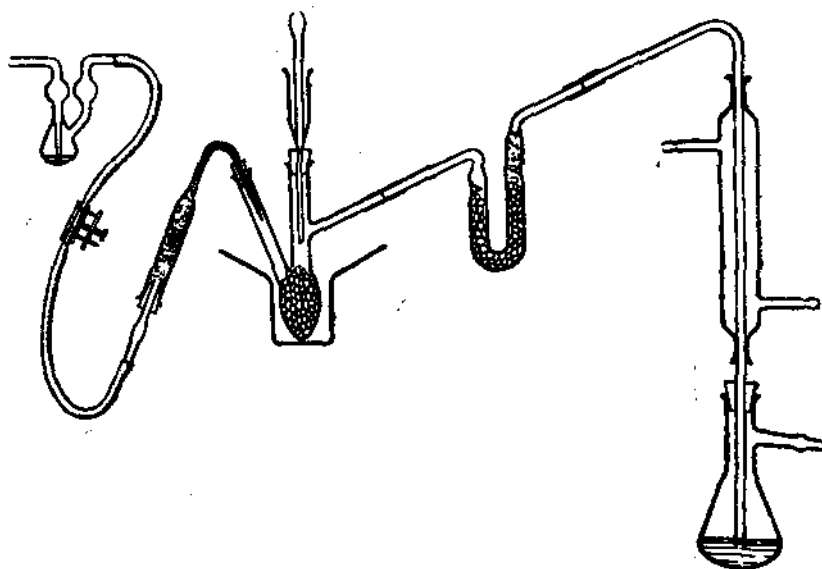


Рис. 39. Прибор для микроаналитического определения ацетильных групп.

быть может, следует предпочитать перегонку в атмосфере водорода, что легко достигается присоединением счетчика пузырьков к аппарату, в котором получается водород. И во время омыления и во время перегонки колбочку нагревают в кипящей воде. Так как это нагревание, производившееся в начальных опытах в стеклянных стаканах, постоянно приводило к неудачам и даже к повреждению колбочки, мы осуществляем его по сей день в медном сосуде, сделанном в виде шляпы. Такой сосуд удовлетворяет нас во всех отношениях.

Воронка с внутренним шлифом, служащая для закрывания горлышка колбы, представляет собою трубку длиною в 4,5 см и диаметром в 12 мм, которая конически сужаясь, переходит в трубочку длиною в 7 см и диаметром в 4 мм. В месте конического перехода широкой трубки в более узкую конически же пришлифована стеклянная палочка длиною в 8 см, служащая запором. Эта форма запора должна безусловно предпочтаться поперечному крану, обычно имеющемуся у капельных воронок, как вследствие ненадобно-

сти какого бы то ни было питания при помощи крана, так и из-за абсолютной плотности по отношению к вакууму.

У-образная трубка. У-образная трубка с неравными коленами, из которых одно имеет в длину 8 см, другое — 11 см, переходит у обоих концов в отростки диаметром в 5—6 мм. В широкой части того и другого колена она наполнена до высоты 6 см стеклянными шариками. В более длинном колене над ними находится плотно набитая стеклянная вата, отделенная от шариков внутренним выступом. В коротком колене такой же выступ не дает случайному стеклянному шарiku закрывать отверстие отростка. Оба отростка имеют в длину 6 см и согнуты так, что и ведущий к короткому колену и отходящий от длинного поднимаются под углом в 25° к горизонтали.

Серебряный холодильник. У серебряной трубки, имеющей в длину 65 см и внешний диаметр 5,5—6,0 мм, отгибают в виде крючка конец длиной в 10 см таким образом, чтобы длинное вертикальное колено образовывало с короткой отогнутой частью угол приблизительно в 65° . На участок трубки длиной в 20 см, идущий вниз от места изгиба, надевают обыкновенный стеклянный кожух от холодильника, укрепляемый на трубке с помощью двух каучуковых пробок. Выступающая из кожуха часть серебряной трубки должна иметь длину по меньшей мере 15—20 см.

Кварцевая колбочка. Для предварительной загрузки едкой щелочи и улавливания дистиллата, а также для конечного титрования годится только приемник из плавленого кварца. В основном он имеет форму колбочки Эрленмейера емкостью на 50 см³, горлышко которой у отверстия лишь гладко оплавлено и имеет длину в 5,5 см. По середине горлышка имеется отросток в 5 см длиной для присоединения каучуковой трубки от насоса. Дно у колбочки не плоское, а слабо выгнутое¹.

Производство определения ацетильных групп

Основным условием успешности производства определения ацетильных групп является наибольшая чистота.

Дестилляционная колбочка, воронка с внутренним шлифом, У-образная трубка и кварцевая колбочка должны быть тщательно вымыты дестиллированной водой и высушены с помощью насоса. Оба соединительных кусочка каучуковой трубки должны быть 3—4 раза прокипячены в дестиллированной воде, причем оказывается полезным подсинить последнюю несколькими каплями лакмусовой настойки. Вываривание должно продолжаться до тех пор, пока жидкость не перестанет окрашиваться от каучука в красный цвет. После этих предварительных приготовлений отвешивают в дестилляционной колбочке 3—5 мг вещества, лучше всего спрессованного в форме палочки, и наполняют колбочку до бокового отростка стеклянными шариками, многократно прокипяченными и вы-

¹ Описанные здесь приборы можно получать у фирмы П. Хаак (Вена).

сушенными на водяной бане. С помощью вываренных кусочков каучуковой трубки колбочку соединяют с U-образной трубкой, шарики которой предварительно смачиваются насыщенным раствором кислой фосфорнокалиевой соли (KH_2PO_4). Избыток раствора фосфорнокалиевой соли должен быть удален продуванием или, лучше, отсасыванием с помощью насоса, однако таким образом, чтобы стеклянная вата в U-образной трубке оставалась абсолютно сухой, потому что в противном случае фосфорнокислый калий может быть увлечен в приемник. С помощью второго вываренного отрезка каучуковой трубки U-образную трубку соединяют с серебряным холодильником. Колбочка и U-образная трубка, а также U-образная трубка и холодильник должны соединяться каучуком впритык. Затем присоединяют кварцевую колбочку, в которую, как и в приемник, наливают 0,01N раствор едкого натра¹. Рекомендуется прибавлять фенолфталеин к едкой щелочи с самого начала, чтобы при перегонке знать во всякий момент, достаточно ли взято щелочи. В случае обесцвечивания анализ считается потерянным. В начале определения при омылении серебряный холодильник не должен соприкасаться с поверхностью едкой щелочи, потому что в противном случае при последующем охлаждении колбочки может легко произойти обратное засасывание щелочи. Наконец дестилляционную колбочку соединяют с трубкой, содержащей натронную известь, а эту последнюю с помощью длинного отрезка кварцевой трубки — со счетчиком пузырьков, содержащим раствор едкого натра. Между счетчиком пузырьков и трубкой с натронной известью каучуковую трубку наглухо зажимают. Теперь присоединяют воронку, смачивают каучуковую пробку каплей воды.

Для выполнения омыления через воронку прибавляют 1 см³ 25%-ного раствора *п*-толуолсульфокислоты, смачивают внутренний шлиф каплей воды и нагревают колбочку в водяной бане до 100° в продолжение 20 мин., если ацетил связан с кислородом; при N-ацетильных соединениях требуется 40-минутная продолжительность омыления.

По истечении этого срока колбочку охлаждают погружением в холодную воду; серебряную трубку вдвигают в кварцевую колбочку настолько, чтоб она как раз касалась поверхности щелочи. По охлаждении колбочки, закрыв винтовой зажим, медленно пускают насос. Чрезвычайно важно, чтобы насос создавал разрежение по крайней мере в 15 мм ртутного столба, так как залог успеха кроется только в абсолютной непроницаемости в местах соединения каучуковой трубкой. Теперь винтовой зажим открывают лишь настолько, чтобы через счетчик для пузырьков могло проходить около двух пузырьков в секунду. Приблизительно через 10 мин. содержимое колбочки оказывается выпаренным досуха. Колбочку снова охлаждают, по охлаждении прибавляют через капельную воронку 1 см³ воды, не нарушая вакуума, и вновь отго-

¹ См. Прага, „Способ приближения“ при приготовлении нормальных растворов, Z. anal. Chem., 69, 23 (1925).

няют досуха, что опять отнимает около 10 мин. После этого часть уксусной кислоты еще находится в U-образной трубке. Ее необходимо полностью перевести при помощи перегонки в приемник. Это совершается путем осторожного погружения U-образной трубки в стакан, наполненный горячей водою. Вначале U-образную трубку вводят в соприкосновение только с поверхностью горячей воды; ее погружают глубже только тогда, когда раствор полностью испарится в самой нижней части U-образной трубки, потому что при слишком быстром погружении фосфорнокислая соль может проскочить через стеклянную вату. После 10-минутного пребывания U-образной трубки в горячей воде перегонка оканчивается законченной. Теперь вакуум нарушают, осторожно открывая прибор в месте внутреннего шлифа капельной воронки. Затем как можно быстрее снимают с приемника вакуумную резиновую трубку.

Отъединив U-образную трубку и каучуковую трубку от насоса, серебряный холодильник ставят наклонно и промывают дистиллированной водою; отняв приемник, смывают снаружи входившую в него часть серебряной трубки. Загруженный раствор едкого натра оттитровывают 0,01N соляной кислотой. Затем прибавляют еще 1 см³ 0,01N соляной кислоты, кипятят в течение 20 сек. и еще горячий раствор оттитровывают едким натром. Если после кипячения жидкость окрасится в красный цвет, то процедуру с прибавлением 1 см³ соляной кислоты повторяют вновь. Конец титрования едкой щелочью узнают по появлению первых следов исчезающего после 30-секундного взбалтывания розового окрашивания.

Вычисление анализа: $lg \text{ колич. израсходов. см}^3 0,01N + \lg NaOH + lg \text{ фактора} + 1 - lg \text{ навески вещества} = lg \% \text{ содерж. ацетила.}$

Фактор = 0,43023, $lg \text{ фактора} = 63\ 370.$

Анализы

Гептаацетил- α -метилгенциобиозид: вычислено 46,3³/₁₀ ОС · СН₃.

Количество мг вещества	Количество израсходованных см ³ 0,01N NaOH	Найдено % ОС · СН ₃
2,275	5,64	46,0
5,193	5,58	46,2

Октаацетилгенциобиоза: вычислено 50,7⁰/₁₀ ОС · СН₃.

Количество мг вещества	Количество израсходованных см ³ 0,01N NaOH	Найдено % ОС · СН ₃
2,996	3,51	50,4
3,600	4,25	50,8

Пентаацетилкатехин: вычислено 43,0⁰/₁₀ ОС · СН₃.

Количество мг вещества	Количество израсходованных см ³ 0,01N NaOH	Найдено % ОС · СН ₃
8,418	8,36	42,7
4,773	4,75	42,8

Мы должны выразить здесь глубокую благодарность нашим коллегам — Гельфериху (Helferich, Грейфсвальд) и Фрейденбергу (Гейдельберг) за предоставление ценных ацетильных производных.

XIV. Определение молекулярного веса с малыми количествами органических веществ

Определение по принципу повышения температуры кипения

Блестящими достижениями фирмы Зиберт и Кюн (Siebert & Kühn в Касселе) было создано столь замечательное вспомогательное средство для определения температур малых количеств жидкости — новый бекмановский термометр, — что уже в 1912 г. мне казалось заманчивым приступить к определению молекулярного веса с малыми количествами вещества. Если иметь в виду вычисление его по повышению температуры кипения, то оказывается, что с уменьшением количества растворителя можно пропорционально уменьшить и количество исследуемого вещества. Помимо превосходных термометров вышеуказанная фирма изготовила для меня соответственно уменьшенный сосуд для кипячения с внутренним холодильником. При условии применения приблизительно 3 г мелких платиновых тетраэдров этот сосуд требовал $1,5 \text{ см}^3$ жидкости для того, чтобы окружить со всех сторон маленький ртутный шарик термометра. Опыты, в которых применялись известные до настоящего времени принципы кипячения жидкостей, выявили невозможность получения постоянства точек кипения. И только после того как мы отказались от принципа нагревания покоящейся массы воздуха и выбрали такие условия опыта, при которых нагреванию подвергался равномерно движущийся ток его, омывающий сосуд для кипячения, мы смогли достигнуть устойчивости отсчитываемых температур на протяжении многих минут. Этим было создано основание для конструирования аппарата, позволявшего предпринять определение молекулярного веса с применением за один раз 7—10 мг вещества и $1,5 \text{ см}^3$ растворителя.

Уже в первых удачных ориентировочных опытах, при выполнении которых я уже пользовался сотрудничеством проф. д-ра Г. Либба, мы применяли вставленные друг в друга стеклянные трубки и цилиндры для того, чтобы затруднить конвекцию воздуха и придать току воздуха определенное направление.

Применяемый мною в настоящее время аппарат, общий вид которого и внутреннее устройство представлены на рис. 40 и 41, в основном представляет собою штатив, штанга которого может двигаться и быть закрепленной в вертикальном направлении. На штативе имеются два зажима; из них нижний держит сосуд для кипячения, а верхний — помещенный в сосуд бекмановский термометр. Такое устройство позволяет вводить в нагревательное пространство и выводить из него обе эти существенные части прибора, не нарушая их взаимного расположения.

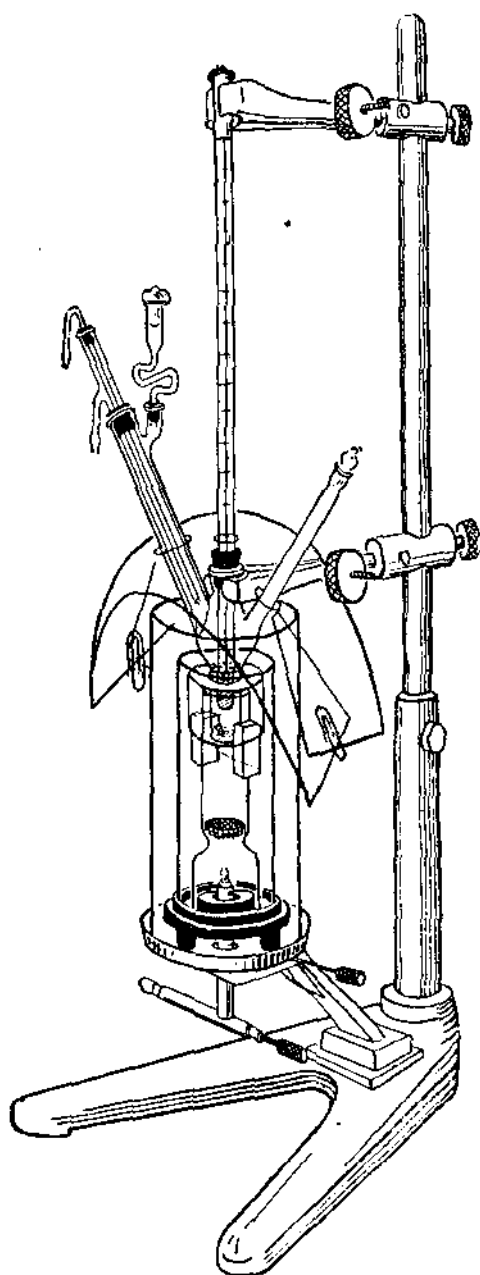


Рис. 40. Прибор для определения молекулярного веса с малыми количествами вещества эбуллиоскопическим путем (в $\frac{1}{4}$ натуральной величины).

Нагревательное приспособление сконструировано на продырявленной в центре бронзовой тарелке T , имеющей диаметр в 90 мм и покоящейся на стойке, приделанной к ножке штатива. К этой металлической тарелке привинчен стоящий на трех ножках и тоже продырявленный по середине концентрически выточенный кусок эбонита, имеющий три обращенных вверх желобка. Последние имеют назначение удерживать стеклянные цилиндры, Su_2 и Su_3 , концентрически расположенными один по отношению к другому; третий, самый большой, внешний цилиндр Su_1 покоится на упоминаемой выше большой металлической тарелке.

Положение этих трех цилиндров ясно видно без дальнейших пояснений из помещаемого здесь рисунка. Их размеры таковы: внешний цилиндр имеет высоту 140 мм и диаметр 84 мм, второй — высоту 120 мм и диаметр 48 мм; третий внутренний, представляет собою обрезанное сверху ламповое стекло от лампы с круглой тарелкой и имеет высоту 110 мм, а диаметр — 36 мм у основания и 26 мм в верхней цилиндрической части.

В его суженной части помещена вырезанная в виде круга медная или латунная проволочная сетка Dr с целью равномерного обогрева поднимающегося здесь тока воздуха по всему поперечному сечению. На верхний конец этого цилиндра с помощью трех проложенных полосок асбестового картона надвинут четвертый простой цилиндр Su_4 в 26 мм высотой и в 36 мм диаметром. К верхнему ранту этого цилиндра с помощью растворимого стекла

прочно приклеена слюдяная пластинка. Посреди ее с помощью подходящего сверла для корковых пробок сделано отверстие диаметром в 16 мм, в которое точно входит обогреваемая часть сосуда для кипячения.

Через центральное отверстие металлической тарелки и эбонитового куса можно ввести снизу точно регулируемую микрогорелку с бесцветным пламенем на расстояние до 15 мм от проволочной сети.

При собирании аппарата в первую очередь надевают на внутренний ламповый цилиндр короткий четвертый цилиндр Cy_4 с помощью трех, как было указано ранее, асбестовых полосок так, чтобы слюдяная пластинка отстояла от верхнего ранта лампового цилиндра приблизительно на 8—10 мм. После установки всех цилиндров на соответствующие места полезно тотчас же зажечь пламя для своевременного обогрева стеклянных цилиндров; в

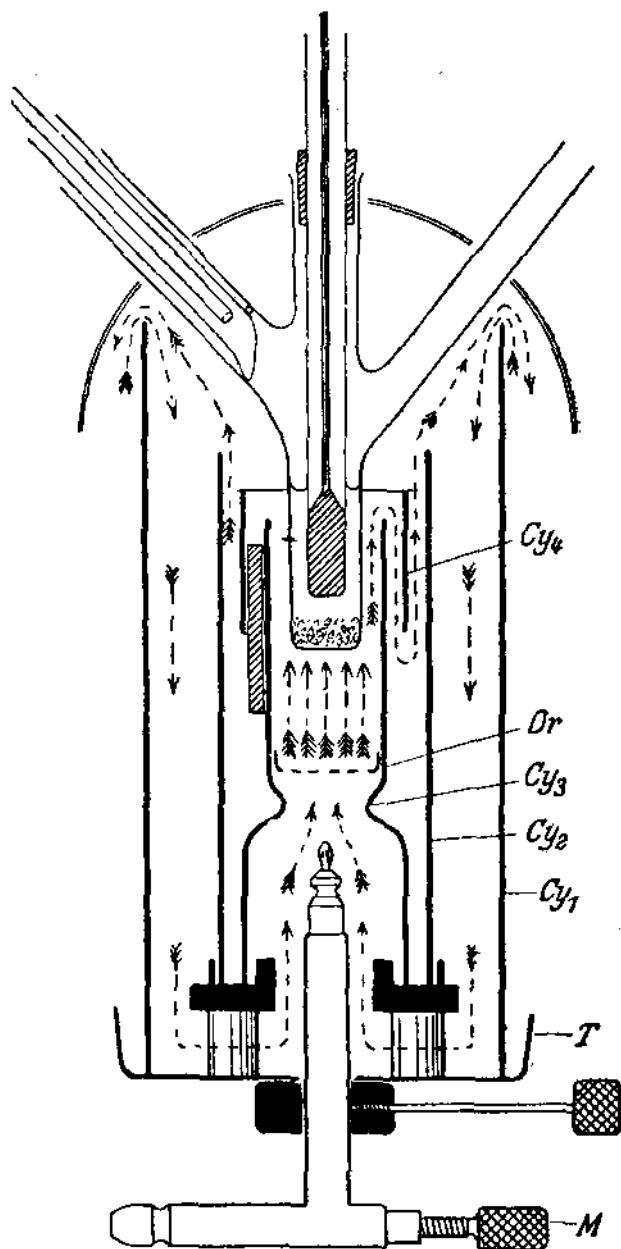


Рис. 41. Прибор для определения молекулярного веса с малыми количествами вещества эмбуллископическим путем (разрез; в $\frac{2}{3}$ натуральной величины).

T — бронзовая тарелка, M — микрогорелка, Cy_1 , Cy_2 , Cy_3 и Cy_4 — стеклянные цилиндры, Dr — проволочная сетка.

это время занимаются приготовлением штабиков (Pastillen) и вещества и их взвешиванием. Для выполнения определения в нижнем зажиме укрепляют сосуд для кипячения, предварительно промытый хромовой смесью, водой и винным спиртом, а затем высушенный током теплого воздуха. В сосуд помещают прокаленные непосредственно перед определением платиновые тетраэдры, вставляют с помощью хорошо пригнанной корковой пробки бекмановский термометр и укрепляют верхний конец последнего в верхнем зажиме. При этом необходимо позаботиться о том, чтоб расстояние между тетраэдрами и шариком термометра было совсем ничтожным, но чтоб они однако не соприкасались. Затем опять поднимают верхний зажим, вынимают бекмановский термометр, чтоб прибавить к платиновым тетраэдрам 1,5 см³ растворителя из взвешенной пипетки, тотчас закрывают прибор, вставляя термометр, и приводят холодильник в действие. Теперь, передвигая штангу с обоими зажимами, помещают обогреваемую часть сосуда для кипячения, который до этого был несколько выше и в стороне от поднимающегося вверх тока горячего воздуха, над центральным отверстием слюдяной шайбы. Сосуд вводят в отверстие настолько, чтобы он оказался вплотную окруженным слюдяной пластинкой на высоте уровня жидкости. При дальнейшем погружении сосуда четвертый цилиндр сдвигается несколько вниз по отношению к третьему.

Путь, который воздух проделывает в аппарате вследствие нагревания, становится ясным из рассмотрения рис. 41. Отсюда становится понятным также и то обстоятельство, что весь прибор в совершенстве защищен от воздушных течений снизу и с боков и что он нуждался бы в защите сверху, если бы он не имел ее в виде прозрачной целлулоидной пластинки. Последняя представляет собою прямоугольник в 200 мм длиною и 130 мм шириной. По продольной средней линии пластинки с помощью сверла для корковых пробок сделаны 3 круглых отверстия на расстоянии 35 мм одно от другого. Они служат для вывода трех выступающих вверх частей сосуда для кипячения. Для того чтобы этой целлулоидной пластинкой можно было накрыть прибор, от середины ее узкой стороны и до обоих крайних отверстий делают разрезы; третий разрез делают от середины длинной стороны до среднего отверстия. После того как это оказывается выполненным, края обоих боковых разрезов накладывают один на другой и скрепляют с помощью обычных канцелярских скрепок так, как это видно на рисунке.

Для получения равномерного кипения необходимо соблюдать ряд условий. Регулирование пламени всегда осуществляют следующим образом: при максимально открытом кране микрогоорелки настолько подвертывают главный кран, через который поступает газ, чтобы микропламя заметно уменьшилось. Во-вторых, полезно устроить регулирование с помощью винтового зажима на каучуковой трубке, подводящей газ, для чего лучше всего поместить в тот отрезок каучуковой трубки, на который надет винтовой зажим, кусочек ваты или несколько кусочков шнура. Этот винтовой зажим подвертывают настолько, что микропламя, уже уменьшенное при

помощи главного крана, также заметно уменьшается еще дальше. И, в заключение, только теперь пользуются точным регулирующим винтом *M* у самой микрорегулки для того, чтоб достигнуть дальнейшего, также заметного уменьшения пламени. Кроме этого на протяжении газопроводки я включал еще небольшой регулятор давления по типу регулятора давления, применяемого при определении углерода и водорода, с тою впрочем разницей, что у этого регулятора отсутствовала длинная осевая трубочка внутри.

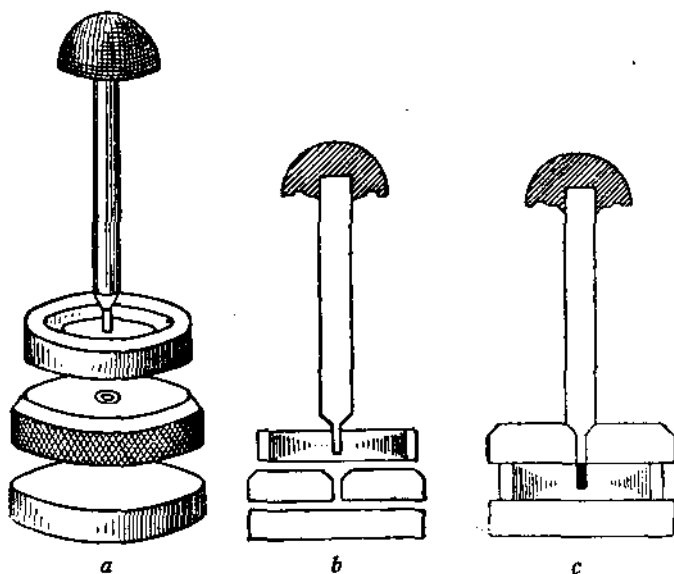


Рис. 42. Пресс для изготовления штабиков: *a* — внешний вид, *b* — разрез, *c* — выдавливание готового штабика (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).

Для достижения постоянства кипения большое значение имеет внутренний холодильник. Именно если конденсирующийся растворитель стекает обратно по каплям, то это безусловно влечет за собою понижение температуры после каждой капли. Это явление естественно становится особенно заметным и неудобным при пользовании высококипящими растворителями. Поэтому если острый конец внутреннего холодильника обладает значительной свободой движения внутри прибора, то каждое соприкосновение с прибором может вызвать изменение положения этого острого конца и вместе с этим — разрыв струйки стекающей жидкости. Наплавляя на острый конец холодильника стеклянную капельку или, еще лучше, вплавляя отрезок платиновой проволоки, мы можем избежать разрыва непрерывно стекающей струи.

Защита прибора от воздушных течений оказывается настолько совершенной, что энергичное махание платком в непосредственной близости от прибора не вызывает никакого изменения в показаниях

термометра. Наоборот, освещение солнечными лучами влияет на них, в особенности, если оно является перемежающимся.

От начала кипения и до момента останковки уровня ртутного столбика, за которым наблюдают с помощью лупы, — подобно тому как это делалось при работе с микроазотометром, — протекает, как правило, 15 мин., потому что стекло цилиндра успевает равномерно прогреться только по истечении этого времени. Опыт показал, что при сильном кипении не только быстрее устанавливается температура, но и значения получаются более удачными. Перед каждым отсчетом

инерцию ртути преодолевают легким постукиванием стеклянной палочкой, на которую надет кусочек каучуковой трубки, или поочередно двумя пальцами. Если по истечении нескольких минут уровень ртути находят совпадающим с точностью до $0,002^\circ$, то приступают к внесению вещества, взвешенного перед этим в виде штабиков.

Для получения штабиков пришлось сконструировать соответствующий пресс (рис. 42 а, б, с), выполненный, по моему заданию университетским механиком в Инсбруке, Ф. Эйгнером.

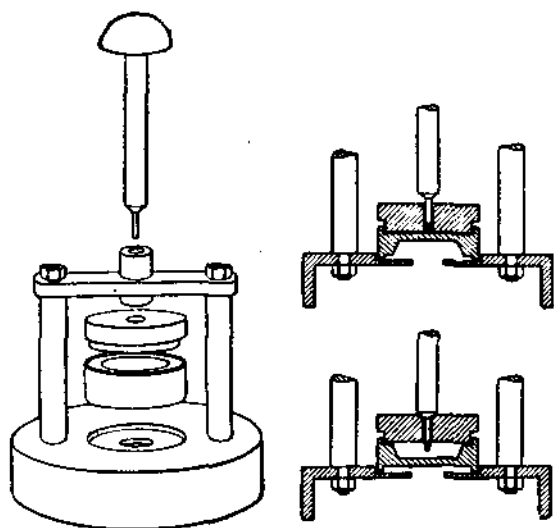


Рис. 43. Новый пресс для изготовления штабиков с направляющим отверстием для трамбовки.

Он состоит из трех частей: во-первых, из круглой полированной сверху пластинки диаметром в 45 мм, служащей основанием; во-вторых, из стальной пластинки такого же размера в 9 мм толщиной с высверленным в центре отверстием в 2 мм диаметром, имеющим гладкую поверхность и расширяющимся кверху в виде воронки. Если положить эту пластинку на пластинку, служащую основанием, воронкообразным расширением вверх, то осевое отверстие первой пластинки оказывается закрытым снизу вторую. Если насыпать теперь вещество в воронкообразное расширение отверстия и один раз обжать точно пригнанной к отверстию втулкой трамбовки, имеющей ручку, то сравнительно легким нажимом руки удастся спрессовать прочно держащийся штабик. Для того чтобы удалить его из прессовочного отверстия, между пластинкой, служащей основанием, и пластинкой, в которой находится штабик, вставляют металлическое кольцо, ширина которого — 8 мм; коротким ударом по трамбовке штабик проталкивают насквозь, вследствие чего он падает внутрь

кольца на пластинку, служащую основанием. В настоящее время последняя пластинка и кольцо выполняются в виде одной детали таким образом, что при прессовании обращенной вверх оказывается ровная поверхность ее, а при выталкивании штабिला — поверхность, имеющая бортик.

Оказалось, что начинающий при пользовании только что описанным прессом применяет излишнее усилие, нажимая вследствие этого не по оси и притом так, что в большинстве случаев втулка трамбовки отламывается. С целью устранения этого недостатка механик А. Ортофер (Orthofer) изготовил для меня пресс, устройство которого понятно без дальнейших пояснений из помещенного здесь рис. 43; он имеет направляющее отверстие для трамбовки, которое не позволяет ей отклоняться в сторону.

Для того чтобы штабик не застревал в боковом отростке сосуда, рекомендуется, взвесив, перенести его в трубочку в 3—4 мм диаметром и 15 мм длиною, около запаянного конца которой имеется маленькое боковое раздутие; кроме этого к трубке припаяна стеклянная нить длиною в 150 мм и толщиною в 1 мм (рис. 44). Трубочку вводят возможно глубже в боковой отросток и вращением ее заставляют штабик выпасть.

Исходя из опытных данных, рекомендуется изготовлять таким образом штабик весом в 7 или самое большее в 10 мг. Они взвешиваются с точностью только до 0,01 мг в «трубочке для вещества», подобной той, которая применяется при определении азота. Первый из них вносят в прибор тотчас после того, как точка кипения делается постоянной. По растворении точка кипения повышается сначала медленно, а затем быстро и вновь становится неподвижной, на что требуется 2—3 мин. После этого вносят второй штабик. Таким образом само определение молекулярного веса вещества заканчивается самое большее в 5—6 мин., если все условия опыта правильно соблюдены. Так как обратное получение растворенного вещества после такого определения в настоящее время больше не представляет никаких затруднений, то в большинстве случаев оказывается возможным после повторной перекристаллизации добытого продукта получить в свое распоряжение еще свыше 12—15 мг вещества, в котором можно определить все элементы. Каково научное значение достигнутой этим возможности определения — для незначительных количеств некоторых чрезвычайно ценных веществ — не только элементарного состава, но и величины молекулярного веса, — это не требует пожалуй никаких дальнейших комментариев.

Вычисление молекулярного веса — см. стр. 190.

Рис. 44. Трубочка для перенесения штабиков (в натуральную величину).



Определение молекулярного веса

I. Растворитель — этиловый спирт.¹

$$L = 1,175 \text{ г} \quad k = 11,5$$

Нафталин, мол. в. 128

$$\begin{array}{ll} s_1 = 14,44 \text{ мг} & s_2 = 28,42 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,112 & \Delta_2 = 0,211 \\ M_1 = 126 & M_2 = 132 \end{array}$$

Диэтиловый эфир билиановой кислоты, мол. в. 506

$$\begin{array}{ll} s_1 = 14,00 \text{ мг} & s_2 = 22,31 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,028 & \Delta_2 = 0,044 \\ M_1 = 489 & M_2 = 496 \end{array}$$

II. Растворитель — бензол.

$$L = 1,34 \text{ г} \quad k = 26,7$$

Азобензол, мол. в. 182

$$\begin{array}{ll} s_1 = 9,67 \text{ мг} & s_2 = 22,57 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,102 & \Delta_2 = 0,245 \\ M_1 = 189 & M_2 = 184 \end{array}$$

Метилбензантрахинон, мол. в. 272

$$\begin{array}{ll} s_1 = 10,28 \text{ мг} & s_2 = 17,71 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,079 & \Delta_2 = 0,128 \\ M_1 = 259 & M_2 = 276 \end{array}$$

III. Растворитель — уксусная кислота.

$$L = 1,598 \text{ г} \quad k = 30,0$$

Антрахинон, мол. в. 208

$$\begin{array}{ll} s_1 = 11,68 \text{ мг} & s_2 = 20,46 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,107 & \Delta_2 = 0,191 \\ M_1 = 205 & M_2 = 201 \end{array}$$

Дифталонил-о-нафтилендиамин, мол. в. 418

$$\begin{array}{ll} s_1 = 12,43 \text{ мг} & s_2 = 19,83 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,055 & \Delta_2 = 0,091 \\ M_1 = 424 & M_2 = 409 \end{array}$$

IV. Растворитель — ацетон.

$$L = 1,20 \text{ г} \quad k = 16,7$$

Азобензол, мол. в. 182

$$\begin{array}{ll} s_1 = 8,30 \text{ мг} & s_2 = 15,50 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,063 & \Delta_2 = 0,110 \\ M_1 = 183 & M_2 = 196 \end{array}$$

Соединение $C_{18}H_{16}N_2O$, мол. в. 276

$$\begin{array}{ll} s_1 = 13,11 \text{ мг} & s_2 = 23,94 \text{ мг} \\ \Delta_1 = 0,066 & \Delta_2 = 0,113 \\ M_1 = 276 & M_2 = 295 \end{array}$$

¹ L — количество взятого растворителя в граммах, k — константа молекулярного повышения температуры кипения растворителя для 100 г последнего, s — вес первого штабика, s_2 — вес двух прибавленных штабиков, Δ_1 и Δ_2 — наблюдаемые повышения температуры кипения (в °C). M_1 и M_2 — найденные значения для молекулярного веса. Прим. переводчика.

Определение молекулярного веса по А. Рихе¹

В то время как описанный перед этим способ заслуживает предпочтения в случае применения низкокипящих растворителей — эфира, ацетона, этилового алкоголя, для высококипящих растворителей — бензола, воды, пиридина и уксусной кислоты — особенно годится прибор А. Рихе (рис. 45), хотя он требует применения 4 см³ растворителя и вследствие этого 15—25 мг вещества. В нем почти исключен случающийся иногда перегрев бекмановского термометра, потому что он все время омывается смесью кипящей жидкости и ее паров. Кипящий в колбочке *K* растворитель все время разбрызгивается вместе с парами через отверстие *D*, расположенное против термометра. В то время как пар конденсируется в холодильнике, жидкая часть устремляется обратно в колбочку через отводную трубку *F*. В последней находится небольшой тормозящий конус *B*, затрудняющий обратное движение жидкости. Нагревание совершается с помощью микророгорелки через асбестованную сетку. Для предотвращения задержек в кипении пользуются платиновыми тетраэдрами (0,3 г); защиту от воздушных течений осуществляют с помощью простого цилиндра из картона. Так как в этом приборе известная часть растворителя находится все время вне колбочки, найденные значения оказываются несколько низкими, но не ниже чем на 5%.

Для выполнения определения в вычищенный и промытый прибор вносят платиновые тетраэдры, вставляют на место тормозящий конус и с помощью плотно пригнанной корковой пробки — термометр; последний центрируют таким образом, чтоб его ртутный шарик оказался во внутренней цилиндрической трубке *R*, причем самая низкая точка его должна отстоять от верхнего края прибора приблизительно на 5 см. Все это прочно зажимают в штативе над асбестовой сеткой и окружают стоячим картонным цилиндром. С помощью взвешенной пипетки вносят через тубус *S* 4 см³ растворителя, закрывая тубус корковой пробкой. Второй тубус закрывают хлоркальциевой трубочкой; совершенно сухой снаружи холодильник ставят на место таким обра-

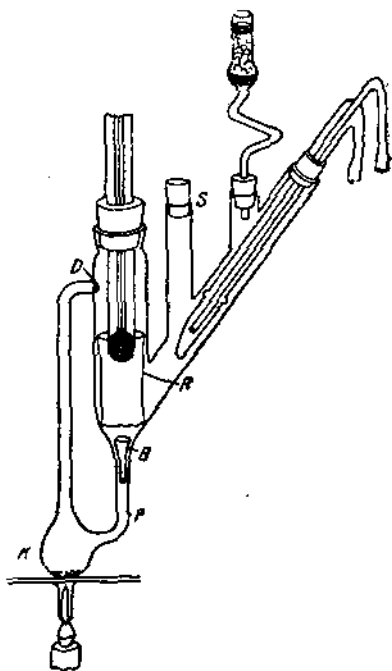


Рис. 45. Прибор Рихе для определения молекулярного веса.

K — колбочка для кипячения, *D* — отверстие для выхода паров растворителя, *F* — отводная трубка, *B* — тормозящий конус, *R* — стеклянный цилиндр, *S* — тубус для внесения веществ.

¹ A. Rieche, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 59, 2186 (1926).

зом, чтоб он нигде не соприкасался со стенкой. Как раз под серединой покоящейся на проволочной сетке колбочки, на расстоянии 1—3 см, находится микрогорелка, коптящее пламя которой как раз слабо соприкасается с проволочной сеткой. Если нагрев слишком сильный, то, оказывается, кипящая жидкость устремляется вверх только через отводную трубку, не разбрызгиваясь через отверстие D. При этом термометр не обнаруживает никакого постоянства. Это обстоятельство устраняют уменьшением пламени и передвижением его ближе к проволочной сетке. Если температура остается в течение 5 мин. постоянной в пределах $0,002^{\circ}$, то через тубус S бросают первый штабик весом в 15—25 мг. При взвешивании его требуется точность только до 0,1 мг. Через 2—3 мин. делают второй отсчет температуры. Если последняя остается в течение двух дальнейших минут постоянной, вносят второй штабик и затем делают третий отсчет температуры, если она опять 2—3 мин. остается постоянной.

Для того чтобы избежать попадания брызг кипящей жидкости, выбрасываемой иногда через отводную трубку вверх, на шарик термометра, что особенно часто случается при применении пиридина и уксусной кислоты, термометр поднимают вверх настолько, чтоб ртутный шарик был только на 1—2 см ниже отверстия D.

Определение молекулярного веса в приборе для определения температуры плавления по К. Расту¹

Незабываемой заслугой К. Ра с т а является то обстоятельство, что он показал превосходство камфоры перед другими растворителями, с одной стороны, благодаря исключительно большой молекулярной депрессии, с другой, — благодаря отличной для большинства случаев растворяющей способности. В то время как понижение температуры плавления для 1 моля вещества составляет на 1 кг бензола — 5° , уксусной кислоты — $3,9^{\circ}$, воды — $1,86^{\circ}$, при применении камфоры в качестве растворителя молекулярное понижение температуры плавления достигает величины 40° . Поэтому Ра с т оказался в состоянии выработать способ определения молекулярного веса, превосходящий по простоте средств и по незначительности потребных количеств вещества все другие, подобные ему; ибо для этого не нужно ни особенного прибора, ни бекмановского термометра. Обыкновенный прибор для определения точки плавления оказывается вполне достаточным для определения температуры в этом случае. Единственная роскошь, которую мы себе позволяем при этом, это разделенный на $\frac{1}{10}^{\circ}$ термометр для интервала 120— 180° . Потребные количества вещества составляют от 0,2 мг до, самое большое, 0,3 мг и дают озадачивающе точные значения для молекулярного веса.

Для веществ, которые, в виде исключения, не растворяются в камфоре или при 170° уже разлагаются, само собою разумеется, этот способ оказывается неприменимым.

¹ K. Rast, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 55, 1051 и 3727 (1922).

Необходимые условия

1. Хороший, не имеющий пороков кусок натуральной или синтетической камфоры растирают в ступке в однообразный порошок, спрыскивая его небольшим количеством эфира. Эфир полностью испаряется, если порошок разложить тонким слоем на бумаге, защитить его от пыли и оставить лежать на несколько часов. Таким образом камфору получают в виде гомогенного порошка (*Camphora trita*), для которого один раз на все время определяют температуру плавления и молекулярную депрессию температуры замерзания, пользуясь для этого безукоризненно чистыми известными веществами. Один применяемый нами в настоящее время препарат показывает например т. пл. $176,4^{\circ}$ и молекулярное понижение температуры замерзания в 38° .

2. Капилляры для определения температуры плавления готовят из старых, предварительно очищенных пробирок, оттягивая их на конус в пламени паяльной горелки. При длине капилляров в 4 см более узкий конец их, оплаваемый в первую очередь, должен иметь просвет около 2 мм, более широкий — около 3 мм (рис. 46, I). При оплавлении узкого конца стараяются получить возможно лучше образованную полусферическую поверхность, без образования острого конца или толстой стеклянной капли.

Рекомендуется держать в запасе большие количества таких капилляров и отдельно запастись еще стеклянные палочки и вспомогательные капилляры, служащие для описываемого ниже наполнения твердым веществом. Для наполнения веществом пользуются обыкновенным капилляром для определения температуры плавления с просветом в 0,5 мм или в крайнем случае в 1 мм при длине в 5 см. Для этой цели требуются стеклянные палочки в 6 см длиной, могущие сравнительно легко проходить через просвет вспомогательного капилляра. Для наполнения камфорой служат капилляры с просветом в 1,0—1,5 мм и длиной также в 5 см; требующиеся для этого стеклянные палочки должны иметь в длину по крайней мере 6 см и также легко проходить через капилляр.

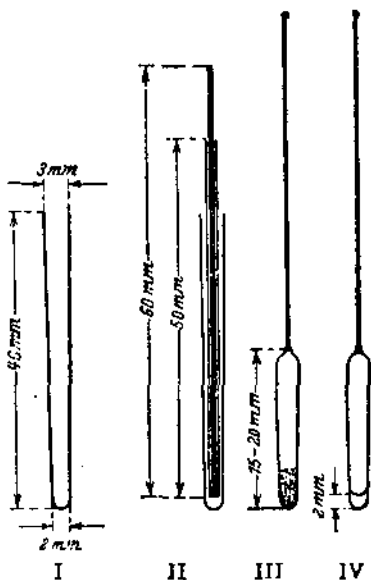


Рис. 46. Капилляры для определения молекулярного веса по Рау. I — капилляр в натуральную величину, II — наполовненое капилляр, III — запаянный капилляр, IV — запаянный капилляр с расплавленным веществом.

Выполнение определения

Предварительно взвешенный тщательнейшим образом капилляр ставят вертикально в отверстие корковой пробки или в тарирован-

ную скляночку; 0,2 — самое большое — 0,3 мг соединения, молекулярный вес которого должен быть определен, вносят в капилляр, предоставляя веществу возможность свободно падать на дно капилляра и не давая ему задерживаться на стенках. Эти условия оказываются более легко выполнимыми, если постукиванием на часовом стекле набить вещество в описанный выше капилляр для определения точки плавления, имеющий просвет в 0,5 мм, слоем в 1—2 мм. Этот капилляр тщательно обтирают снаружи и вводят в конический капилляр до дна, чтобы вытолкнуть затем содержимое первого капилляра с помощью соответствующей стеклянной палочки (рис. 46, II). Теперь следует второе взвешивание. На вещество, находящееся на дне, помещают приблизительно десятикратное количество камфоры. И в этом случае рекомендуется находящуюся на часовом стекле камфору набивать слоем приблизительно в 3—4 мм при помощи постукивания более широкого капилляра; ее переносят в конический капилляр так, как это описано выше. В известных условиях иногда бывают вынуждены после повторного контроля на весах еще второй раз наполнять капилляр камфорой уже описанным способом, чтобы достигнуть десятикратной навески ее от веса взвешенного вещества. Во всех случаях при выталкивании камфоры стеклянной палочкой избегают проталкивать последнюю до дна, во взвешенное вещество, потому что благодаря этому могут получиться грубые ошибки. Потом следует третье взвешивание, из которого узнают точное количество отвешенной камфоры. После этого над маленьким пламенем запаивают конический капилляр в середине, оттягивая не слишком тонкую нить в 4 см длиной. Полная часть с навеской должна иметь длину около 15 мм (рис. 46, III).

В маленькой колбочке нагревают концентрированную серную кислоту на несколько градусов выше точки плавления камфоры. Запаанный капилляр берут за оттянутую стеклянную нить, погружают его полую часть в кислоту и, энергично взбалтывая, доводят вещество под контролем лупы до полного растворения (рис. 46, IV). По охлаждении капилляр с стеклянной нитью прикрепляют к термометру для определения температуры плавления, помещают все это в прибор для определения точки плавления и, все время оперируя лупой, начинают следить за поведением вещества, подвергаемого плавлению. Температура бани должна повышаться не более чем на 2° в 1 мин.; поэтому лучше всего нагревать умеренным пламенем бунзеновской горелки. За несколько градусов до точки плавления содержимое капилляра превращается в мутную жидкость, в которой с помощью лупы заметен кристаллический скелет. В то время как вначале кристаллы перемешаны со всей жидкостью, при повышении температуры они исчезают, начиная сверху; последние, лежащие на дне, исчезают, как правило, с небольшим вихреобразным движением. В это мгновение отсчитывают температуру с точностью до 0,5°. Затем охлаждают прибор и повторяют наблюдение, контролируя первый отсчет.

Определение молекулярного веса жидких соединений по А. Золтису

В самое последнее время д-р А. Золтис распространил усовер-

шенствованный метод Раста для определения молекулярного веса также и на жидкости. До него уже Губен¹ применил к жидкостям первый описанный Растом способ, при котором требовались большие количества вещества и камфоры. Золтис избегает прилипания даже ничтожнейших следов жидкости к внутренним стенкам взвешенного капилляра тем, что он вводит жидкость, которую в нем будут взвешивать, с помощью стеклянной трубочки, резко переходящей на конце в вытянутый толщиной в волос капилляр, который имеет в длину 1,5—2,0 мм. Эти наполнительные трубки готовят проще всего вытягиванием обыкновенной стеклянной трубки подходящего размера, потому что приготовление их из тонкостенных капилляров представляет трудности. Волосный капилляр наполняют погружением в соответствующую жидкость, вытирают его снаружи, вводят в капилляр для определения точки плавления до дна его так, чтоб выпускное острое наполнительной трубки нигде не соприкасалось с боковыми стенками, и выдувают на дно содержимое трубки; последнее должно быть отмерено в количестве 0,2—0,3 мг (рис. 47). После быстро выполняемого второго взвешивания

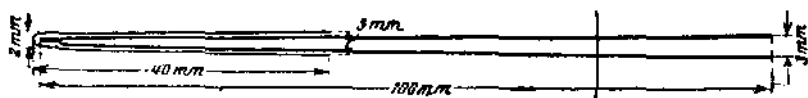


Рис. 47. Введение жидкости в капилляр (по А. Золтису).

вносят потребное количество камфоры и далее поступают так, как это уже было описано ранее для твердых тел, с тою лишь разницей, что вещество подвергают перемешиванию взбалтыванием в предварительной бане (Vorbade), потому что в противном случае следы жидкости легко могут пристать к верхнему концу запаянного капилляра и будет получена неверная депрессия. Благодаря тому что камфора целиком поглощается жидкостью, смешение оказывается с самого начала настолько хорошим, что точка плавления уже после первого плавления и последующего затвердевания в приборе оказывается постоянной.

Молекулярный вес очень легко летучих веществ — таких, как бензол или этиловый алкоголь, или же таких веществ, которые обладают свойством расплзаться по стенкам, как например уксусная кислота, — не может быть определен этим путем, потому что нельзя быть уверенным в избежании потерь, в особенности при запаивании капилляра.

Анализы

Вещество	Навеска вещества в мг	Навеска камфоры в мг	Депрессия	Молекуляр- ный вес (найденный)	Молекуляр- ный вес (вы- численный)
Анилин	0,320	3,479	37,6	94	93
	0,388	5,944	26,6	93	93
Нитробензол .	0,531	4,703	33,8	127	123
	0,237	4,599	15,7	125	123

¹ Нонбен, Journ. f. prakt. Chemie, 105, 27 (1922/23).

Вычисление производят по обыкновенной формуле:

$$M = \frac{1000 \cdot s \cdot k}{L \cdot \Delta},$$

где s обозначает количество отвешенного вещества в mg , k — молекулярное понижение точки замерзания для взятого препарата камфоры, L — количество отвешенной камфоры в mg , Δ — наблюдаемое понижение точки замерзания.

XV. Микрополяризация по Э. Фишеру¹

Первые опыты определения оптической вращательной способности с самыми малыми количествами вещества были выполнены в лаборатории Ф. Эмиха².

Э. Фишер впервые придал способу форму, делающую его легким и общеприменимым. В склянке с безукоризненно притертой

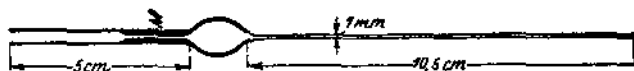


Рис. 48. Наполнительный пикнометр.

пробкой отвешивают 5—10 mg исследуемого вещества. Затем прибавляют потребное количество растворителя и вновь взвешивают. Отсюда сразу получают процентное содержание взвешенного раствора. Чтобы определить его концентрацию, нужно знать еще удельный вес. Для определения последнего Э. Фишер пользовался маленьким пикнометром. Поляризационные трубки имеют внутренний диаметр 1,5 mm и целиком заключены в эбонитовую оболочку ради задержания бокового света. С недавнего времени фирма Шмидт и Гениш (Schmidt и Haenisch, Берлин) по предложению Г. Наумана³ поставляет также поляризационные микротрубки из черного матового стекла, благодаря чему отпадают мешающие отсчету отражения в трубках, часто появлявшиеся у прежних бесцветных трубок. При длине в 5 cm они имеют емкость в 0,1 cm^3 , при длине трубки в 10 cm — 0,2 cm^3 . Для наполнения этих поляризационных трубок без образования пузырьков необходимо переносить раствор с помощью тонкого длинно оттянутого капилляра, который следует вводить в вертикально помещенную трубку до дна ее. Некоторое упрощение, введенное мною, заключается в том, что над капиллярной частью делают расширение и над ним — второе капиллярное сужение, снабженное кольцевой меткой, чем превращают этот наполнительный капилляр в наполнительный пикнометр. С по-

¹ E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 44, 129 (1911).

² Донау, Monatshefte f. Chemie, 29, 333 (1908).

³ H. Naumann, Mikropolarisationsröhren mit mattierter Wandung (статья в Blochem. Z., 211, 238 [1929]).

мощью последнего сначала определяют на весах удельный вес, а затем, не пользуясь другим сосудом, предпринимают наполнение (рис. 48).

Наполненную трубку кладут в микрополяризационный аппарат Шмидта и Гениша, где слегка мутные жидкости по истечении некоторого времени проясняются благодаря охлаждению. Это — полутеневого аппарат с тройным полем зрения и постоянным освещением. Последнее заключается в лампе Нернста, из лучка лучей которой после спектрального разложения выбирают желаемый вид лучей, как правило — лучи с фраунгоферовской линией *D*. К сожалению, в настоящее время лампы Нернста не досылаются дополнительно; мы пользуемся пока лампой накаливания с линейной нитью. Новые аппараты будут снабжаться новым источником света. При надлежащей установке отдельных частей отсчеты возможны с точностью до $0,01^\circ$, но даже в 10-сантиметровой трубке они еще настолько резки, что средняя погрешность составляет только $0,02^\circ$.

XVI. Замечания относительно очистки малых количеств органических веществ

Довольно часто микроаналитики оказываются вынужденными выполнять операции очистки малых количеств веществ. Если вещество имеется в количестве нескольких сантиграммов, то для этих случаев способы всюду известны и везде применяются. Но если речь идет о необходимости удовлетвориться еще меньшими количествами, то в таком случае требуется еще большая осторожность и более целесообразный выбор избираемого пути, чтобы ограничить неизбежные потери наименьшими размерами. В мои намерения не входит дать здесь исчерпывающие сведения в этом направлении. Наоборот, с самого начала этих заметок я ссылаюсь на учебник Эмиха¹, где эти вопросы обстоятельно изложены. Здесь должны быть описаны только те способы, которые нами применяются регулярно или часто с исключительным успехом.

Для перекристаллизации столь ничтожных количеств, как, скажем, остатков после микроопределения молекулярного веса, оказалось выгодным в качестве сосудов применять отрезанные нижние части обыкновенных пробирок, имеющие в длину 40—50 мм, а диаметр около 14 мм. При оплавлении их краев можно легко сделать носик; припаявая стеклянную палочку, получают удобную ручку.

В таких сосудах можно готовить раствор над небольшим бесцветным пламенем микрогорелки, не опасаясь выбрасываний из узкого стаканчика (вследствие задержки в кипении), потому что в наклонно поддерживаемом сосуде все время помешивают небольшой стеклянной мешалкой.

¹ Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2-ое изд., изд-во I. F. Bergman, Мюнхен 1926.

Последнюю изготавливают из вытянутой над пламенем стеклянной палочки толщиной в 1 мм и длиной приблизительно в 120 мм. Один из ее концов утолщают над пламенем в виде косо держащейся стеклянной капли диаметром в 2—3 мм, в то время как другой остается цилиндрическим, чтоб его можно было вращать при применении между большим и указательным пальцем в ту и другую сторону.



Рис. 49.
Микро-
воронка и ми-
кростакан-
чик (в на-
туральную
величину).

Фильтрование горячих растворов, которые в этом случае лучше готовить не вполне насыщенными, проще всего производить через вату или асбест в качестве фильтрующих материалов; их закладывают сухими в так называемую микроворонку и слегка утрамбовывают. Воронку (рис. 49) готовят из верхних частей обыкновенных пробирок, которые на расстоянии 40 мм от края сужают на пламени в трубочку длиной в 40—50 мм и шириной в 1,5—2,0 мм. В месте крутого перехода широкой части в узкую трубочку делают небольшое шарообразное расширение диаметром в 5 мм для помещения туда фильтрующего материала.

Фильтровальный раствор собирают в одну из применявшихся ранее коротких и широких пробирок, где его при желании упаривают над микрогорелкой, все время размешивая. Размешиванием охлажденного после этого раствора удастся закристаллизовать даже те вещества, которые кристаллизуются очень лениво.

Для отсасывания полученных таким образом кристаллических осадков весом всего в несколько миллиграммов особенно пригоден микронутч, изготовленный по Э. Швингеру и напоминающий по своей конструкции бумажный фильтр Хаусгофера (рис. 50). Он представляет собою толстостенную стеклянную трубку длиной в 100 мм, имеющую внешний диаметр 10 мм и внутренний 2,0—2,5 мм. Ее верхний конец плоско отшлифован и отполирован в плоскости, перпендикулярной к продольной оси; нижний конец для облегчения стока отшлифован, напротив, косо по отношению к продольной оси. Из трубочки такого же внешнего диаметра, просвет которой может быть больше, в крайнем случае, только на 1 мм, делают расширяющуюся кверху в виде воронки верхнюю часть. Она имеет в длину 45 мм и на расстоянии 35 мм от верхнего края расширяется внутри до 10 мм. Нерасширенный нижний конец точно так же шлифуют и полируют перпендикулярно к оси так, что он достаточно хорошо подходит к шлифованной поверхности упомянутой выше трубки. Обе стеклянные части соединяются друг с другом при помощи соответствующего кусочка каучуковой трубки, половинки которого надвигаются на обе части после закладывания между шлифованными плоскостями кружка плотного фильтра, вырезанного с помощью сверла для корковых пробок. Для отсасывания кристаллического осадка нижнюю цилиндрическую часть этого микронутча укрепляют с помощью просверленной

каучуковой пробки в обыкновенной маленькой колбе для отсасывания или, если дело идет также о количественном собирании маточной жидкости, в среднем тубусе двухгорлового стеклянного колокола, пришлифованного к стеклянной пластинке. Для собирания фильтрата под колокол ставят маленькую выпарительную чашку. Способ применения такого приспособления ясен сам по себе. Здесь необходимо только отметить, что для перемещения кристаллического осадка и его промывания оказалась очень удобной в обращении маленькая промывалка с тонким носиком, изготовляемая из обыкновенной пробирки. После отфильтровывания всей жидкости соединительную каучуковую трубочку сдвигают всю на нижнюю часть микронутча и освободившуюся верхнюю переносят вместе с бумажным фильтром на часовое стекло. Кристаллы выталкивают из узкого просвета верхней части микронутча над часовым стеклом с помощью довольно плотно входящей обрезанной поперек стеклянной палочки с острыми краями.

Той же цели достигает предложенный мною «микронутч для центрофугирования» (рис. 51). Так как он более удобен и приятен в обращении, он часто предпочитается нутчу Швингера. Я позволю себе привести данное в свое время описание¹.

«От обыкновенной трубки тюрингенского стекла диаметром в 5—6 мм отрезают кусок длиной приблизительно в 11 см и, предоставляя ей возможность спадаться в пламени, направляют ее внутри на протяжении около 6 мм настолько, чтоб оставался лишь капиллярный просвет в 0,2—0,5 мм. При этом легко случается, что

просвет с одного конца капиллярного сужения спадается более резко, а с другого — сужается постепенно, в виде конуса. На расстоянии около 20 мм, считая от места и со стороны конического сужения, трубку отрезают, несколько развертывая в пламени отверстие. Считая от другой стороны капилляра, трубку также разрезают на расстоянии 50 мм и гладко оплавливают на пламени края.

Перед употреблением длинный конец трубки закрывают плотно пригнанной корковой пробкой, не имеющей пор, а со стороны короткого конца в капиллярное сужение трубки вводят маленький клочок ваты, прижимая его лучше всего с помощью стеклянной тонкой палочки соответствующего размера. В воронкообразное отверстие перед употреблением вводят несколько капель растворителя, который был применен при перекристаллизации. Снаряженный таким



Рис. 50.
Микронутч
Швингера (в $\frac{1}{2}$ натуральной величины).



Рис. 51.
Микронутч
для центрофугирования.

¹ F. Pregl, Mikrochemie, 2, 76 (1924).

образом микронутч вставляют в пробирочку ручной центрофуги, помещая на дно пробирки комочек ваты. Приготовив соответствующий противовес, взятый растворитель переводят центрофугированием в нижнюю часть трубки, собирая его над корковой пробкой. После этой промывки аппарата удаляют корковую пробку и вытряхивают рукой собравшийся в нижней части растворитель. Теперь нижнее отверстие вновь закрывают корковой пробкой и устанавливают прибор в центрофуге. Затем через воронкообразное отверстие загружают кристаллическую массу вместе с маточным раствором из маленькой чашечки, в которой эта масса находилась, пользуясь при этом маленьким шпателем и перышком. Центрофугируя вновь, отделяют маточный раствор от кристаллической массы, причем он собирается в пространстве над запирающей корковой пробкой. Пользуясь перышком, присоединяют при помощи нескольких капель растворителя последние остатки из чашечки к кристаллической массе, собранной на фильтре, и на непродолжительное время все оставляют в покое для того, чтобы эта новая порция растворителя могла смочить осадок и чтобы новым центрофугированием можно было отбросить вниз последние остатки маточной жидкости. Если теперь удалить корковую пробку, то маточный раствор остается в нижней части трубки, не вытекая. И только постукивая слегка рукой, в которой находится трубка, о стол, можно заставить маточную жидкость почти нацело вытечь в находящуюся под трубкой чашечку при соприкосновении трубки с дном чашечки. Таким образом получают возможность применить маточную жидкость для второй кристаллизации. Дальнейшим центрофугированием закрытого снизу нутча удастся почти совершенно высушить все еще находящийся в нем кристаллический осадок. Последний удаляют из нутча, выталкивая снизу через воронкообразное отверстие пробку из ваты вместе с находящимся на ней кристаллическим осадком с помощью стальной проволоки или стеклянной нити соответствующих размеров на подставленное часовое стекло. Если пробка из ваты была хорошо утампована в коническом углублении, то осадок легко отделяется, не оставляя волокон в кристаллах».

Стржижовским¹ и особенно Эмихом² уже применялись и описаны приборы, с помощью которых можно уверенно отфильтровывать очень малые количества осадка. По сравнению с ними прибор, описанный здесь, представляется лишь несколько увеличенным, но он казался мне достойным опубликования именно потому, что он оказывается особенно применимым для кристаллических осадков с такой величиной кристаллов, с которой имеет дело как раз органик, когда он под конец имеет в виду выполнить с изолированным веществом еще один микроанализ; далее — потому, что с ним легко обращаться и потому, что для этого требуется лишь один отрезок стеклянной трубки, который можно найти всегда и всюду.

¹ Strzyzowski, Österr. Chem.-Ztg. за 1913 г., стр. 123.

² F. Emich, Lehrbuch. der Mikrochemie, Висбаден 1911.

Для очистки самых малых количеств вещества с помощью возгонки весьма приемлемым оказался так называемый регенерирующий блок, уже описанный в одной из предыдущих глав. Если возгонка производится при обыкновенном давлении, то в большинстве случаев оказывается достаточным поместить очищаемое вещество в запаянную с одного конца стеклянную трубку длиной около 200 мм и внешнего диаметра в 7 мм, запаянный конец которой вкладывается в регенерирующий блок. Возможность контроля температуры последнего позволяет выполнить эту операцию с большой тщательностью и без превышения как раз той температуры, которая является необходимой. Если для возгонки требуется область более высоких температур, чем те, которые можно получить с помощью микрогорелки регенерирующего блока, то она может быть легко достигнута с помощью косо поставленной бунзеновской горелки. Если одновременно оказывается необходимым пропускать индифферентный газ, то пользуются несколько более длинной трубкой с капиллярным сужением в ее первой трети, перед которым помещают сначала слой асбеста, а за ним — очищаемое вещество. Короткий конец трубки, выдающийся из регенерирующего блока, присоединяют к соответствующему аппарату для получения газа. При возгонке в вакууме пользуются, естественно, уже упомянутой запаянной с одного конца трубкой, открытый конец которой соединен с помощью надетой на него резиновой трубки с насосом. Во всех случаях после возгонки очищенное вещество извлекают, отрезая ту часть трубки, в которой собрался возгон, с тем чтобы легче было вытолкнуть оттуда с помощью чистой стеклянной палочки с острыми краями.

В отношении ряда других способов возгонки и особенно перегонки и фракционирования жидкостей следует еще раз сослаться на учебник Эмиха.

XVII. Вычисление выполненных микроанализов

В настоящее время вычисления производят почти исключительно логарифмическим путем, пользуясь точными атомными весами и применяя «Таблицы логарифмов для химиков» Ф. В. Кюстера (F. W. Küster). В данном случае я решительно ссылаюсь на пояснения, которыми Тиль (Thiel) сопровождает табл. 5 в 35—40-м изданиях этой книжечки (стр. 120—125)¹. Я хотел бы особенно подчеркнуть, что при вычислении процентного содержания какой-либо группы атомов² не нужно избегать соответствующих вычислений и для входящих в них элементов, не исключая и кислорода — даже в тех случаях, когда речь идет лишь об одном или двух элементах,

¹ Здесь имеются в виду немецкие издания «Таблиц логарифмов для химиков» проф. Ф. В. Кюстера, вышедшие в свет в обработке д-ра А. Тиль; ср. соответствующий русский перевод инж. П. И. Красникова, 3-е изд. ОНТИ, Ленинград 1933 г., 110—114. *Прим. переводчика.*

² Например процентное содержание CN_2 , $\text{CN}_2 \cdot \text{CO}$, COOH -группы и т. д. *Примеч. переводчика.*

	CH ₃	(lg)		COOH	(lg)
1.	15,02(34)	17 677	1.	45,008	65 329
2.	30,05	47 781	2.	90,016	95 431
3.	45,07	65 391	3.	135,024	13 039
4.	60,10	77 884	4.	180,032	25 534
5.	75,12	87 576	5.	225,040	35 226
6.	90,14	95 494	6.	270,048	45 144

Вычисление молекулярного веса:

$$M = K \frac{100 \cdot s}{L \cdot \Delta_t} = 100 \cdot \frac{K}{L} \cdot \frac{s}{\Delta_t},$$

где M — искомый молекулярный вес, K — молекулярное повышение температуры кипения, s — навеска взятого вещества, L — навеска растворителя, Δ_t — наблюдаемое повышение температуры кипения (приводимые в таблице значения для K , $\frac{K}{L}$ и $\lg \frac{K}{L}$ вычислены точно для 1,50 см³ взятого растворителя. Прим. ред.).

Наименование растворителя	Т. кип. раствори- теля	Уд. вес раствори- теля при 20°	L	K °C	$\frac{K}{L}$	$\lg \frac{K}{L}$
Этиловый эфир . . .	36,4	0,714	1,071	21,6	20,17	30 466
Ацетон	56,1	0,792	1,188	17,3	14,56	16 323
Хлороформ	61,2	1,483	2,22	38,8	17,44	24 160
Этиловый алкоголь .	78,3	0,789	1,183	12,0	10,14	00 602
Бензол	80,5	0,879	1,318	25,7	19,49	28 985
Вода	100	0,998	1,497	5,15	3,440	53 65-
Уксусная кислота . .	118,1	1,049	1,573	30,70	19, 1	29 028

XVIII. Заклучительные замечания

При составлении этой книги я стремился дать изложение всех деталей и необходимые наставления, потребные для получения безукоризненных микроанализов; местами я тратил быть может слишком много труда над пространным и исчерпывающим изложением тех, казалось бы, само собою разумеющихся мелочей, которые как еще не обучавшемуся, так и уже работающему экспериментатору могли бы показаться недостойными упоминания.

Является ли мое изложение достаточным для того, чтобы талантливый и способный молодой химик мог успешно работать по моим указаниям без персональных наставлений? Такой опыт ставился с успехом уже много раз. Необходимыми предпосылками для этого являются большая выдержка и приложенная «химическая асептика». Но эти качества являются редкими и во всяком случае

при помощи систематизированного преподавания и персональных наставлений обучение большего количества желающих методом количественного микроанализа является делом более легким. Исходя из этого, а также и потому, что я придаю самое большое значение тому факту, что обучающиеся непосредственно у нас работают в самых различных химических лабораториях и распространяют свои знания и навыки, я уже несколько лет назад организовал в нашем Институте курсы, функционирующие четыре раза в год. Занятия начинаются, как правило, 1 сентября, 1 декабря, 1 марта и 1 июня. Количество слушателей, естественно, ограничивается имеющейся в нашем распоряжении площадью и весами; поэтому рекомендуется все запросы и заявления направлять мне заблаговременно за несколько месяцев.

Ход учебного процесса, практиковавшийся до сих пор на таких курсах, в общем согласован с относительной трудностью материала, причем впрочем, имея в виду находящиеся в моем распоряжении площадь и приборы, я должен нагружать отдельных слушателей всегда различными заданиями. В общем однако ход обучения приблизительно таков:

После того как начинающий ознакомится с весами и взвешиванием, он переходит сначала к выполнению определения золы (*Rückstandbestimmung*) и вслед за этим или к микро-Дюма или к микро-Кьельдалю или к микроаналитическому определению карбосильных групп. При этом вначале применяются вещества, не создающие никаких особенных трудностей и подвохов; в заключение всегда применяются такие вещества, которые по какой-либо причине являются особенно интересными.

Для этого требуется в среднем 8 дней серьезной работы. По окончании этого задания и преодолении связанных с ним трудностей одни занимаются определением метоксильных групп, другие — определением галогенов и серы, а третьи уже приступают к определению углерода и водорода, что отнимает по меньшей мере 1—2 недели. Небольшая невнимательность зачастую является источником неправильных результатов и служит поводом к выяснению их причин. То, что при этом начинающий часто идет не по кратчайшему пути размышления и опыта, считается в порядке вещей. Но именно такие происшествия мы считаем особенно ценными в педагогическом отношении и поэтому везде, где это возможно, мы предоставляем учащегося, по крайней мере — вначале, собственным силам, потому что только таким путем он приобретает необходимые гарантии и уверенность в себе для будущих серьезных испытаний.

При изменении программы и распространении ее на остальные описанные в этой книге методы способному ученику требовалось всегда по крайней мере 4 недели серьезной работы; однако, как правило, время обучения нужно считать равным 5 или 6 неделям.

Для лучшего запоминания всех особенностей я всегда рекомендую выполнить в конце периода обучения какое-либо определение азота, водорода и углерода.

XIX. Источники получения приборов для микроанализа

При выработке моих методов я пользовался в течение ряда лет содействием различных фирм, некоторые из которых уже были упомянуты ранее в соответствующих местах. Некоторые из них, судя по моему личному опыту, заслуживают особенной рекомендации, как проявившие себя — в полном согласии с требованиями микроанализа — добросовестным изготовлением предметов микроаналитического обихода; таковы, например:

1. Д-р В. Г. Ф. Кульман¹ поставляет микрохимические весы и разновесы, тарные скляночки и дробь для тарирования. Большой опыт д-ра Кульмана является причиной того, что он поставляет, начиная с настоящего времени, свои приборы только специалистам, минуя каких-либо торговых посредников.

2. П. Хаак² изготовляет все стеклянные предметы микроаналитического обихода для определения углерода и водорода, затем — прекрасно калиброванные точные микроазотометры, дистилляционные приборы для выполнения микро-Кьельдаля, приборы для выполнения определения метоксильных и метилимидных групп. Кроме того от этой фирмы можно получать все прочие стеклянные приборы, необходимые для органического микроанализа и описанные в этой книге, все металлические приборы, платиновые лодочки, платиновые тигли, а также все необходимые реактивы.

3. Д-р Зиберт и Кюн (в Касселе) изготовляет маленькие бекмановские термометры, маленькие приборы для эмбуллиоскопии; фирма доставляет также маленькие платиновые тетраэдры.

4. А. Ортгофер, механик университетского Медико-химического института в Граце, изготовляет все металлические приборы.

¹ Фабрика точных весов, Гамбург, 33, Stellhoppersstrasse, 103.

² Вена, IX, Garellgasse, 4.

Авторский указатель

Абдергальден Э. 16, 17

Балтаджиева М. 169

Банг И. 95, 100

Бёк Ф. 27, 56, 77

Бенедетти-Пихлер 14, 98, 147

Биркенбах 12, 36

Блюмер Ф. 47

Бобинья 117

Бунге 15

Божур К. 27, 56, 77

Брегант 12

Бригль 12

Бруннер К. 12, 46, 73, 86

Бюн 161

Вагнер Р. 95

Вейсгут Ф. 157

Вердино А. 7, 14, 70, 148

Вилленберг 51

Вилльштеттер 162

Винтерштейнер О. 14, 122, 133, 136, 137

Виргин 13

Вогак Ф. 162

Восталл Г. 100

Гааз П. 169

Галла 77

Гансгирг Ф. 12

Геллер К. 108

Гельферих 177

Гернлер 77, 86

Герциг И. 71, 162, 163, 165

Гольдшмидт Г. 12, 74

Гофман 15

Грасснер Ф. 14, 77

Губен 189

Де-Кринис М. 12, 127

Дитерле 117

Донау 15, 126, 190

Дубский И. 12, 25, 36, 37, 139

Зейдль Г. 5

Зёренсен 99, 171

Золтис А. 7, 14, 104, 169, 171, 188, 189

Ильнер 13

Кершбаум Э. 138

Кирпал 161, 162

Клеман А. 162

Колиско 12

Копфер 32, 35

Корнюбер 13

Коссель А. 12

Красников П. И. 195

Краус Г. 6

Крёккер Ф. 14, 77, 142, 149

Кульман В. Г. Ф. 14, 15, 16, 17, 18, 199

Кун Р. 130, 132, 134

Кюстер В. 162

Кюстер Ф. В. 195

Лейперт Т. 115

Либ Г. 5, 7, 12, 14, 103, 128, 133, 135, 161, 163, 166, 169

Лукас Р. 14, 77

Людвиг Э. 74

Люккер 132

Мааг В. 162

Майр К. 138

Мейер К. 108

Мейкснер А. 14, 77, 142, 149

Мозер 152

Мункерт А. 17

Мюллер 51

Науман Г. 190

Небер 12

Нейбауер 132

Ортгофер 183

Парнас И. К. 95

Петридис Г. 65

Пильх 95

Пода Г. 12, 143, 151

Полляк 116

Грэгль Ф. 169, 175, 193

Раст К. 186

Риппер М. 13, 162

Рихе А. 185

Сернаджотто 13, 140
Стржижовский 194

Тиль А. 198

Утцингер 162

Филиппи Е. 12
Фишер Г. 40, 77
Фишер Э. 134, 190
Фляшентрегер Б. 32, 48
фон-Лоранц 128, 129
Францен 13
Фрейденберг 170, 177
Фридрих А. 27, 125, 154, 156, 160, 168
169
Фридрихс 84
Хейн 80
Цейзель 154
Цима 39
Цинке 70

Чироши Номура 117

Шаванн 152
Шварц-Бергкамп 21
Швингер Э. 12, 101, 193
Шеллер А. 37, 53, 77
Шилов Е. 98
Шолль 101
Шрадер 13, 51
Шранц 12
Штраус Ф. 12, 39
Штребингер 116

Эдльбахер З. 167
Эйгенбергер Э. 124
Эйгнер Ф. К. 38, 40, 127, 182
Эккерт 12
Эмих Ф. 11, 15, 16, 21, 35, 36, 108, 126,
190, 191, 194, 195

Юнкихи Мураи 117

Предметный указатель.

- Азот, см. Определение азота
 Аскарит 43
 Ацетильные группы, см. Определение ацетидных групп
 Бюретки для микроанализа 98
 Водород, см. Определение углерода и водорода
 Вычисление анализов, общие замечания 195—197
 Галоиды, см. Определение галоидов
 Граната, см. Определение углерода и водорода
 Держатели для поглотительных приборов, см. Определение углерода и водорода
 Замазка Кренига 42
 Капилляры для определения молекулярного веса по Расту 187
 Карбоксильные группы, см. Определение карбоксильных групп
 Каучуковые трубки, искусственное старение 27
 Медь, см. Определение меди
 Металлы, см. Определение металлов
 Метилимидные группы, см. Определение метилимидных групп
 Метоксильные группы, см. Определение метоксильных групп
 Микроазотометр 83—85
 Микровесы, взвешивание на них 18—19
 —, изменения нулевого положения 19—20
 —, тарирующие грузы 23
 —, трубки для взвешивания 61, 86, 87
 —, установка их 19
 —, чистка их 21
 —, чувствительность их 22
 Микро-Герциг-Мейер, см. Определение метилимидных групп
 Микро-Дюма, см. Определение азота
 Микро-Кариус, см. Определение галоидов и серы
 Микро-Кьельдаля, см. Определение азота по Кьельдалю
 Микромуфель 140, 141
 Микронутч для центрифугирования 193
 Микронутч Швингера 193
 Микротигель Нейбауера 119
 Микрополяризация 190—191
 Микро-Цейзель, см. Определение метоксильных и этоксильных групп
 Микрооксикатор 62
 Микроэлектролиз 143—152
 Молекулярный вес, см. Определение молекулярного веса
 Мышьяк, см. Определение мышьяка
 Наполнительный пикнометр 190
 Натронный асбест 44
 Определение азота, аппарат Киппа для получения углекислоты 78
 — — —, аппарат Киппа по Хейну 80
 — — — в жидких веществах 92
 — — —, источники ошибок 93—94
 — — —, наполнение сожигательной трубки 81—83
 — — —, наполнительная воронка 82
 — — —, наполняющийся 50%-ный раствор едкого кали 85—86
 — — —, платиновые, контактные звезды 104
 — — — по Кьельдалю 94—101
 — — —, приготовление вещества для анализа 86—87
 — — —, производство сжигания 88—91
 — — —, трубка с бусами 103
 — — —, установка для определения 79
 Определение ацетильных групп 169—176
 Определение галоидов 101—110, 110—117
 — — —, одновременное определение галоидов при совместном их присутствии 116
 — — —, реактивы 108—110
 Определение галоидов и серы по Кариусу 126—128
 Определение иода по Лейперту 115
 Определение карбоксильных групп 152—154
 Определение меди в овощных консервах 150—152
 — — — электролитическое 143—148
 Определение металлов в солях 136—142

- Определение метилимидных групп 163—169
 Определение метоксильных и этоксильных групп 154—162
 Определение метоксильных групп, объемноаналитическое 161—162
 Определение молекулярного веса 177—191
 — — — по Расту 186—190
 — — — по Рихе 185—186
 — — —, эбуллиоскопическое 177—184
 Определение мышьяка, весовое 135—139
 — — —, объемное 136—137
 Определение ртути, электролитическое 148—150
 Определение серы 101—110, 117—124
 — — —, весовое 117—124
 — — —, объемное 125—126
 Определение углерода и водорода 25—72
 — — — — в солях 70
 — — — —, граната 37—41
 — — — —, держатель для поглотительных приборов 45
 — — — —, капилляры для отвешивания жидкостей 65
 — — — —, кислород и воздух для сжигания 26, 27
 — — — —, наполнение сожигательной трубки 33—37
 — — — —, U-образная трубка 29—30
 — — — —, поглотительные аппараты и влажность воздуха 44
 — — — —, подготовка вещества для анализа 60—66
 — — — —, производство анализа 67—71
 — — — —, соединительные резиновые трубки 49—51
 — — — —, регулятор давления 27
 — — — —, сжигание взрывчатых и трудносожигаемых соединений 70
 — — — —, соотношения между давлением и скоростью газа при сжигании 51—55
 — — — —, счетчик пузырьков 29
 — — — —, тормозящая пробка в сожигательной трубке 33
 — — — —, требования к перекиси свинца 31
 — — — —, установка для сжигания 28
 Определение фосфора 128—135
 — — —, мокрое сжигание 133
 — — —, объемноаналитическое 134
 Очистка малых количеств органических веществ 191
 Перышко 121
 Поглотительные аппараты для определения углерода и водорода 41—48
 — — —, очистка их 44—45
 — — — по Фляшентрегеру 48
 Пресс для изготовления штабиков из анализируемого вещества 181—182
 Прецизионная пипетка 101
 Прибор для микроэлектролиза 145
 — для определения ацетильных групп 173
 — для определения метилимидных групп 164, 168
 — для определения метоксильных и этоксильных групп 155
 — для определения молекулярного веса эбуллиоскопическим путем 178—179
 — Рихе для определения молекулярного веса 185
 — для отгонки аммиака из жидкостей 96
 — для отсасывания галонидного серебра 111
 — для отсасывания сернокислого бария 119, 123
 Раствор едкого натра по Зёренсену, приготовление его 99
 Регенерирующий блок 41, 63—64
 Ртутный газометр 71—72
 Ртуть, см. Определение ртути
 Сера, см. Определение серы
 Склянка Мариотта 48—49, 52—54
 Сушильный блок 62
 Трубки для фильтрования осадков 105—108
 Углерод, см. Определение углерода
 Фильтровальные трубки Эмиха 108
 Фосфор, см. Определение фосфора
 Фосфорный фактор 129
 Этоксильные группы, см. Определение метоксильных и этоксильных групп

Редактор В. Матвеев.

Сдано в производство 14/II 1934 г.

Формат 62×94/16.

Индекс X-15-5-2.

Уполномоч. Главлита № В-79714.

Технич. редактор Ф. Закатов.

Подписано к печати 31/V 1934 г.

Печ. зн. в 1 бум. л. 102.816.

Бум. листов 6³/₈.

Заказ № 2273.

ГХТИ № 498.

Тираж 5000—авт. л. 16³/₄.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ
к книге Ф. Прэглъ „Количественный органический микроанализ“

Стр.	Строка	Напечатано	Следует
1	аянотация	Строка 2-я должна быть помещена после строки 4-й	
9	13 сверху	73	78
"	27 снизу	108	104
"	28 "	104	103
10	26 сверху	—	166
34	21 "	выдвигают	вдвигают
38	24 "	можно,	можно
56	3 снизу	на	и
57	14 сверху	частотой	чистотой
61	рис. 12	Ручка трубки на рис. показана снабженной несуществующим на деле придатком	
96	4 снизу	менять	применять
106	17 сверху	аппарат изготавливается из стеклянной трубки	На примыкающей сюда части широкой трубки
"	15 и 16 сл.	микроскопических	микрохимических
108	19 снизу	тем большая	тем более
117	4 сверху	микроопределения	макроопределения
126	23 снизу	46,65%	26,65%
134	11 сверху	gehärtetes	gehärtetes
137	10 сл. (уравн.)	2 J J ₂	2 J J ₂
143	2 снизу	проволока	проволока длиною
144	8 "	обезвреживания	обезжиривания
178 и 179	подпись под рис. 40 и 41	эмбуллиоскопическим	эбуллиоскопическим
182	9 снизу	вторую	вторую
183	5 сверху	штабила	штабика
192	рис. 40	Рисунок перевернут	
193	17 снизу	направляют	наплавляют
199	6 и 7 снизу	эмбуллиоскопии	эбуллиоскопии