

Б. И. БЕРЕЗИН

МАТЕРИАЛЫ
ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА

ГИЗЛЕГПРОМ
1941

Б. И. БЕРЕЗИН

Депозитарий

МАТЕРИАЛЫ ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

ЛИТОГРАФИКИ И ОФСЕТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ, ФОТОЦИНКОГРАФИКИ
МАТЕРИАЛЫ, ПРОДУКТЫ ОСНОВНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Под редакцией
В. В. Пускова

Утверждено
Управлением учебными заведениями
Огиза РСФСР в качестве учебника
для полиграфических техникумов



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва — 1941 — Ленинград

Это учебное пособие содержит описание материалов, применяемых главным образом в репродукционной технике (в цинкографии, литографии, офсетной и глубокой ракельной печати), а также продуктов основной химической промышленности, применяемых для различных целей в полиграфии (кислоты, основания и соли).

| Книга предназначена для студентов полиграфических техникумов, а также для практических работников полиграфии.

Автор выражает свою глубокую
привязанность В. В. Пуськову,
Ю. И. Золотницкому и Б. А. Во-
робьеву за ценные указания, исполь-
зованные им в процессе работы над
этой книгой.

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

В 1939 г. Государственное издательство легкой промышленности выпустило в свет учебник по материаловедению полиграфического производства, составленный тт. Березиным, Париловым и Спасским. В соответствии с программами школ ФЗУ полиграфической промышленности, учебник содержит сведения о бумаге, красках, типографских сплавах, вальцовых массах, клеях и переплетных материалах. Поскольку сведения об этих материалах даны в учебнике в объеме, значительно большем, чем то требуется программами школ ФЗУ, он был принят в качестве пособия при прохождении курса материаловедения в техникумах. Учитывая это, издательство при выпуске настоящего пособия «Материалы полиграфического производства», предназначенного для техникумов полиграфической промышленности, не сочло нужным повторять вышеупомянутые разделы (о бумаге, краске и т. д.) и ограничилось изложением сведений об обширной номенклатуре либо-офсетных и фотоцинкографических материалов, а также о продуктах основной химической промышленности, используемых в полиграфии.

Глава первая

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЛЛЮСТРАЦИОННЫХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ

I. ЛИТОГРАФСКИЕ КАМНИ

1. Состав, свойства и сорта

Литографский камень — однородный, мелкозернистый, весьма прочный известняк. Основная масса литографского камня — до 99% — состоит из углекислого кальция CaCO_3 и небольших количеств кремнезема SiO_2 и окиси алюминия Al_2O_3 . В качестве примесей могут содержаться окислы и соли железа, магния, фосфора, натрия, калия и др. Эти примеси, как правило, содержатся в камне в ничтожных количествах и поэтому не оказывают существенного влияния на его качество, но примеси придают камню ту или иную окраску.

Основное свойство литографского камня, обеспечивающее возможность печати, состоит в том, что ровная и гладкая или равномерно шероховатая зернистая (корнованная) поверхность его способна воспринимать иочно удерживать тонкие слои жира. В то же время эта поверхность после соответствующей химической обработки приобретает способность прочно удерживать воду и отталкивать жиры, в том числе и связующие вещества красок.

Сорта известняков, пригодные для выработки литографских камней, встречаются в земной коре в виде залежей. Крупные, имеющие промышленное значение залежи подобных известняков расположены в СССР, Германии, Америке и Франции. Несмотря на наличие залежей первоклассных литографских камней, в царской России камни импортировались из Германии (Зольнгофена). Промышленная разработка литографских камней была осуществлена лишь советской властью. В настоящее время полиграфия снабжается исключительно литографскими камнями, добытыми в Советском Союзе. Импорт литографских камней прекращен.

В СССР залежи известняка, пригодного для изготовления литографских камней, расположены в Грузии, на Кавказе, на Украине и в других местах.

Химический состав советских и германских литографских камней показан в табл. 1. Там же указаны печатные свойства этих камней.

Весьма важно, чтобы литографский камень содержал много углекислого кальция и минимальное количество кремнезема. Но печатные свойства камня зависят не только от его химического со-

Таблица 1

Состав литографских камней (по Воробьеву и Суворову)

Наименование месторождения литографского камня	Химический состав (в %)				Печатные свойства литографского камня
	Угле- кислый кальций	крем- незем	окись алюми- ния	прочие веще- ства	
1. Грузия, район Тионети	65,96	24,67	4,20	5,17	Весьма удовлетворительные
2. Грузия, район Алгетки (участок Хеви № 2)	90,78	6,69	0,80	1,73	Удовлетворительные
3. Грузия, район Алгетки (голубоватый известняк)	86,80	9,78	1,12	2,30	Весьма хорошие
4. Абхазия, район Гумиста (верхний пласт)	97,10	1,59	0,33	0,98	Весьма хорошие
5. Абхазия, район Гумиста	95,25	3,46	0,23	1,06	Весьма хорошие
6. Средняя Волга, район Ново-отважное	99,23	0,08	0,02	0,67	Неудовлетворительные
7. Украина, район Могилев-Подольск	97,32	1,46	1,10	0,12	Весьма хорошие
8. Германия, Зольнгофен (сероватая масса)	96,75	1,24	0,46	1,55	Весьма хорошие

става. Например, из табл. 1 мы видим, что камни средневолжского месторождения, содержащие 99,23% углекислого кальция, отличаются неудовлетворительными печатными свойствами. Наоборот, тионетские камни, имеющие небольшое содержание углекислого кальция, обладают veryma хорошими печатными свойствами. Объясняется это тем, что средневолжский камень грубозернист и однороден по структуре, содержит довольно крупные окременные участки, местами обнаруживаются пустоты и слоистость. В противоположность ему, тионетский камень мелкозернист и veryma одно-

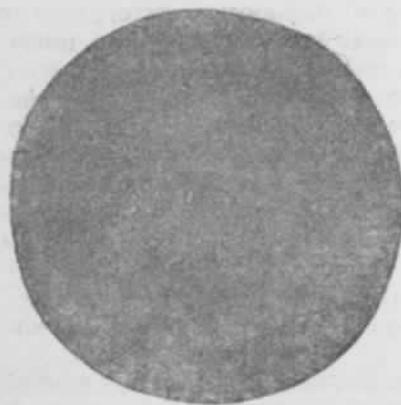


Рис. 1. Микрофотография литографского камня, обладающего хорошими печатными свойствами

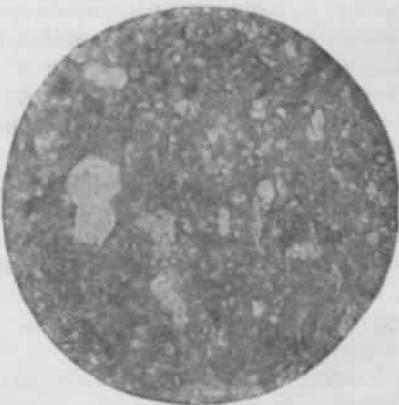


Рис. 2. Микрофотография литографского камня, обладающего плохими печатными свойствами

роден; посторонних включений нет; кремнезем в виде мельчайших частичек равномерно распределен по всей массе камня и не нарушает его однородности и печатных свойств. Приводимые здесь микрофотографии литографских камней изображают: одна (рис. 1) — камень с хорошими печатными свойствами, другая (рис. 2) — камень с плохими печатными свойствами.

2. Технические условия на литографские камни

Добротаственные литографские камни должны удовлетворять следующим техническим условиям¹.

1. Камни должны иметь форму прямоугольных плит равномерной толщины, шлифованных с двух сторон. Края камня с одной стороны слегка закруглены (запилены). Допускается склейка двух более тонких плит.

2. Камни должны иметь размеры (в см): $96 \times 124 \times 10,5$; $74 \times 112 \times 9,5$; и $64 \times 96 \times 8,5$ (по соглашению с заказчиком допускается изменение размеров камней).

3. Камни могут быть окрашены в различные светлые тона.

4. Камни должны иметь тонкое, равномерно зернистое строение. Допустимо наличие зерен и агрегатов кальцита величиной до 0,15 мм.

5. Химический состав (в %):

Углекислого кальция	не менее 86,5
Кремнезема	более 10,0
Окиси алюминия	1,5
Прочих веществ	2,0

6. Водопоглощаемость (при медленном погружении камня в воду) должна быть в пределе 0,45—2,00%.

7. Пористость «кажущаяся» — 1,2—5,0%.

8. Твердость (по Макензену — см. «Методы испытания литографических камней»):

В сухом состоянии	450—800
В водонасыщенном состоянии	350—700

9. Временное сопротивление сжатию (в кг/см²):

В сухом состоянии	1070—1850
В водонасыщенном состоянии	950—1800

3. Добыча литографских камней

На рис. 3 показано одно из месторождений литографских камней (в Грузии, в районе реки Алгетки). Камни залегают в виде пластов различной толщины. Камень добывается или в виде отдельных плит, или в виде блоков, по 2½—3 г каждый.

Из общего количества добываемого известняка обычно только около 7% можно использовать как литографские камни. Такой небольшой процент объясняется очень жесткими требованиями, предъявляемыми к камням в отношении однородности, отсутствия прожилок, трещин и т. п. Около 23% добываемого известняка приме-

¹ Технические условия разработаны Б. А. Воробьевым и П. И. Суворовым в НИИПИТ Огиза.



Рис. 3. Месторождение литографских камней в районе р. Алгетки (Грузия)

Строгальные станки переделаны из обычновенных шлифовальных литографских машин. Тележка вместе с камнем имеет поступательно-возвратное движение, а передвигающийся по червячному винту стальной резец снимает тонкий слой («стружку») камня (рис. 4). Выравненный таким образом камень переносят на шлифовальную машину, где карборундовым диском, как и при обычной шлифовке в литографии, его окончательно отшлифовывают сухим способом, без воды (рис. 5). После этого у камня отпиливают по угольнику кромки. Отпиливание производят круглой пилой, представляющей собой стальной диск с наращенным наружным карборундо-

м

иляется как строительный материал, а остальные 70% составляют отходы — в виде осколков и обломков плит и глыб.

Добытые камни направляют в специальные мастерские, где их обрабатывают сначала на строгальном станке, в результате чего они приобретают форму плит определенной толщины.

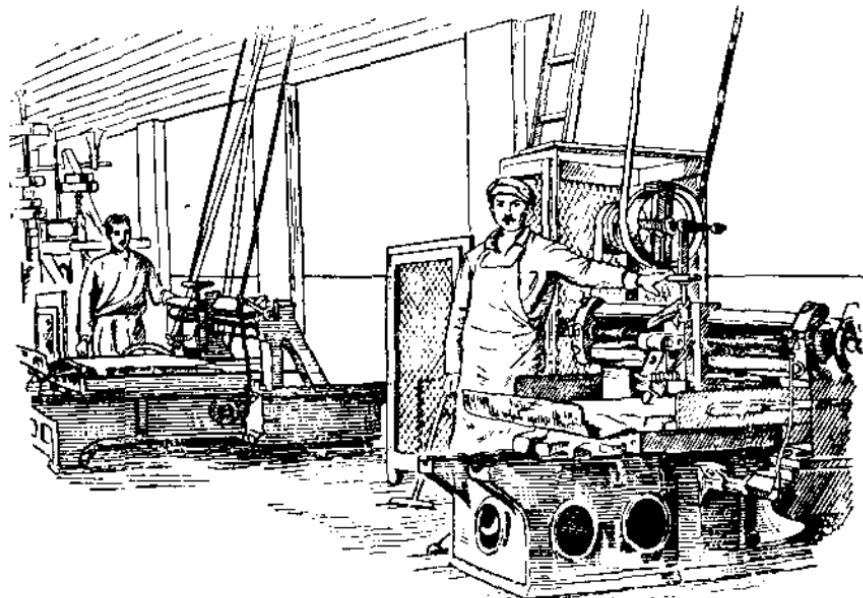


Рис. 4. Обработка литографского камня на строгальном стакне

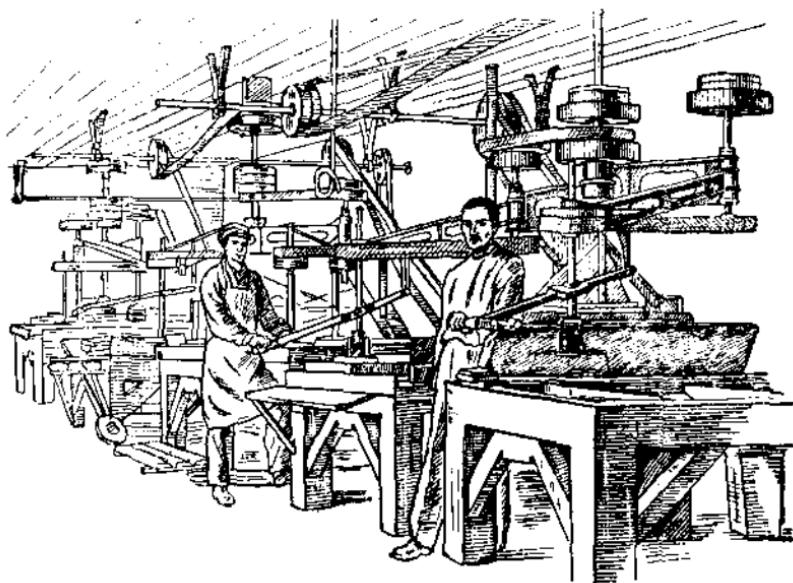


Рис. 5. Шлифование литографского камня

вым слоем (рис. 6). При работе непрерывная струя воды смачивает место распила. Распиливание блоков производят стальными полосами без зубцов, натянутыми на раму. Последняя движется назад и вперед, полосы трутся по камню, посыпаемому песком и смачиваемому водой, и медленно распиливают блок на отдельные плиты (рис. 7). Полученные плиты шлифуют и с них снимают кромки. Готовые плиты упаковывают в деревянные ящики.

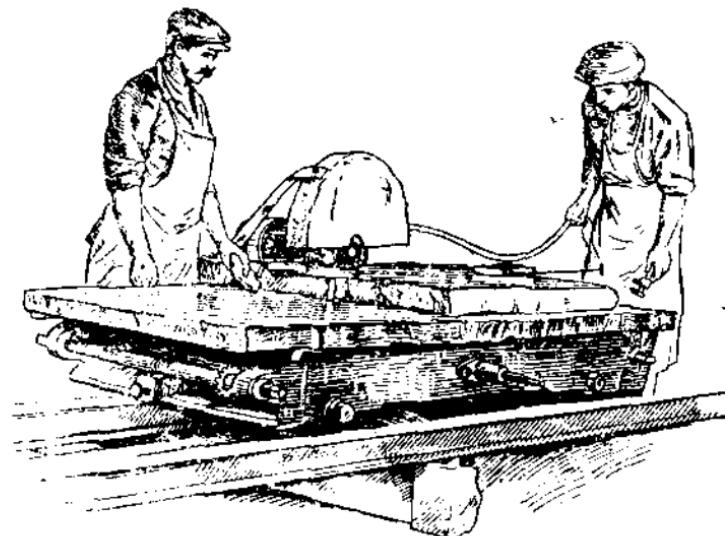


Рис. 6. Отпиливание кромки литографского камня

В Советском Союзе наиболее высокосортные литографские камни добывают на Кавказе, в районе реки Алгетки (алгетские камни). Запасы литографского камня на Алгетке составляют около 170 млн. т. Разработка этого участка началась с 1926 г.

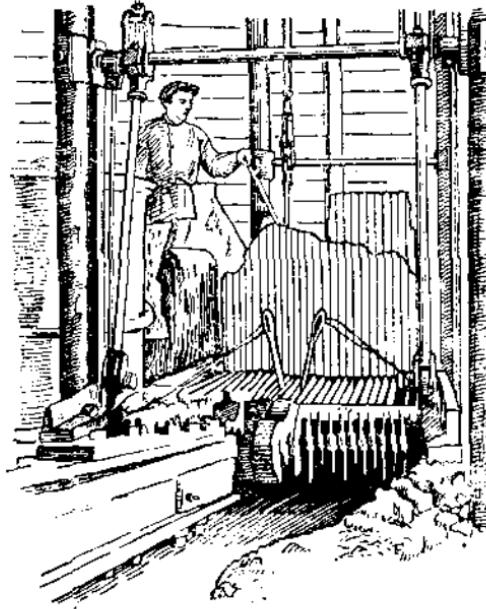


Рис. 7. Распиливание блока литографского камня на отдельные плиты

и гладкой или равномерно шероховатой (корнованной) поверхности.

Нанесение изображения (печатывающих элементов) производят различными веществами, прочно удерживающими камнем при дальнейшей его обработке. Этими веществами являются литографские туши, карандаш и переводная краска, а также слой задубленного хромированного альбумина (обладающий светочувствительностью слой хромированного альбумина позволяет нанести изображение на глянцовую печатную форму фотографическим путем; см. главу V раздел «Применение белковых веществ в копировальных слоях»). Полученные таким образом печатающие элементы плоской печатной формы способны избирательно смачиваться печатной краской, т. е. при одновременном воздействии краски и воды—воспринимать краску и отталкивать воду.

Химическая обработка пробельных мест печатной формы имеет цель придать им устойчивую способность смачиваться водой и отталкивать краску. Для этого литографский камень обрабатывают 2—8%-ным раствором азотной кислоты в 15—20%-ном растворе гуммиарабики или в 25—40%-ном растворе декстрина. Продукты реак-

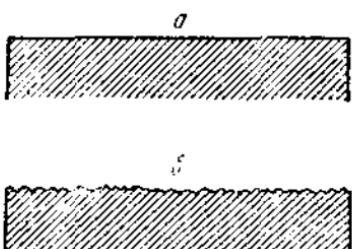


Рис. 8. Поверхность литографского камня до (а) и после (б) обработки азотной кислотой (схема)

ции смывают водой и влажную поверхность формы покрывают тонким слоем чистого 20—25%-ного раствора гуммиарабика или 30—40%-ного раствора декстрина. В результате такой обработки на пробельных местах литографского камня прочно закрепляется незаметная для глаза пленка гуммиарабика или декстрина (коллоида), которая при увлажнении набухает и хорошо удерживает воду, отталкивая краску. Кроме того азотная кислота, реагируя с углекислым кальцием, сильно развивает удельную поверхность литографского камня, что облегчает смачивание водой этой поверхности. Характер поверхности литографского камня до и после обработки азотной кислотой показан в виде схемы на рис. 8.

5. Материалы для склеивания литографских камней

При продолжительном применении литографского камня происходит уменьшение его толщины вследствие систематического сошлифования поверхностных слоев с целью удаления старого рисунка. Печатание на камнях, толщиной меньше 7—8 см крайне затруднительно, потому что такой камень не обладает достаточной прочностью и может лопнуть под давлением печатного цилиндра.

Для удлинения срока службы камней прибегают к склеиванию тонких плит литографского камня. Склейвание камней производят также с целью максимального использования вновь добытых высокосортных литографских камней, так как при разработке месторождения известняка могут быть получены довольно тонкие пластины литографского камня.

Склейвание камней обычно производят гипсом или казеиновым kleem, однако лучших результатов можно достичь, применяя специальную мастику, рецепт которой разработан Б. А. Воробьевым и П. И. Суворовым. Эта мастика представляет собой равномерную смесь тонко измельченного и просеянного через сито (с 180 отверстиями на 1 см²) порошка литографского камня с жидким стеклом. Мастику готовят непосредственно перед склеиванием, так как она быстро твердеет.

Склейвание производят следующим образом. Поверхности камней тщательно очищают от загрязнений и затем наносят на них насечку, обеспечивающую более прочное склеивание. Подготовленные таким образом поверхности протирают денатурированным спиртом для удаления жирных пятен, которые могут образоваться вследствие прикосновения к камню руками. Мастику наносят тонким слоем на обе склеиваемые поверхности камней, накладывают один камень на другой, туго стягивают металлическими обручами и ставят под груз. В таком положении склеиваемые поверхности оставляют в покое на два месяца. По истечении этого срока обручи снимают, и камни могут быть пущены в работу.

Литографские камни, склеенные гипсом или казеиновым kleem, обладают значительно меньшей прочностью по сравнению с камнями, склеенными мастикой.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. И. Золотницкий, С. А. Павлов, В. В. Пуськов, А. П. Сафонов, Технология полиграфического производства. Часть I. Изготовление формы для высокой, плоской и глубокой печати. Гизлэгпром, 1939.
- П. И. Суворов, Краткий курс репродукционных процессов. Издание третье, Гизлэгпром, 1939.
- Ю. И. Золотницкий, П. А. Попрядухин и А. П. Сафонов, Технология плоской печати, Гизлэгпром, 1936.
- П. И. Суворов, Литография и офсет, Гизлэгпром, 1932.
- Б. А. Воробьев и П. И. Суворов, Литографские камни, «Полиграфическое производство», 1934 (II).
- Б. А. Воробьев и П. И. Суворов, О свойствах литографских камней, «Полиграфическое производство», 1935 (I).
- Б. А. Воробьев, О свойствах литографских камней, «Полиграфическое производство», 1935 (11—12).
- Б. А. Воробьев и П. И. Суворов, О литографских камнях, «Полиграфическое производство», 1936 (3).
- Б. А. Воробьев и П. И. Суворов, Литографские камни союзных месторождений, «Полиграфическое производство», 1938 (I).
- Д. Удовиченко, Развитие плоской печати в третьей пятилетке, «Полиграфическое производство», 1937 (11).

II. ЦИНК И АЛЮМИНИЙ

К металлам—цинку и алюминию, применяемым для изготовления высоких (клише) и плоских печатных форм, предъявляют несколько общих требований, основными из которых являются следующие:

- 1) равномерная мелкозернистая структура;
- 2) отсутствие пустот и посторонних включений;
- 3) способность растворяться в травящих растворах, что особенно важно при изготовлении рельефных клише;
- 4) достаточная механическая прочность, обеспечивающая получение соответствующего тиража;
- 5) отсутствие загрязнений.

Кроме того, металлу должна быть придана форма пластины вполне определенной и равномерной толщины. Поверхность пластины должна быть возможно ровнее.

Цинковые пластины, предназначенные для изготовления клише, должны быть тщательно отполированы и иметь зеркальный блеск. На поверхности цинка не должно быть царапин, волн, трещин, пузырьков, посторонних вкраплений и т. п.

Поверхность цинковой или алюминиевой пластины, предназначенной для изготовления форм плоской печати, должна после соответствующей подготовки, т. е. после шлифовки и обработки травяющими растворами, обладать способностью адсорбировать воду и отталкивать краску. В то же время предварительно «зажиренная» не-протравленная поверхность металла должна воспринимать краску и отталкивать воду.

Применение металлических пластин для изготовления плоских печатных форм сделало возможным развитие высокопроизводительного офсетного способа печатания. Тиражность, т. е. устойчивость в печати металлических плоских печатных форм, во много раз выше тиражности литографского камня. Кроме того, металлические пла-

стини значительно дешевле литографского камня и удобнее в обращении и хранении.

В настоящее время для изготовления плоских печатных форм практическое значение имеют цинк и алюминий. Каждый из этих металлов имеет свои преимущества и недостатки.

Цинковая печатная форма требует более грубого зерна, которое отрицательно влияет на четкость и остроту печатающих элементов.

При корновании цинка под мелкий корешок чрезвычайно низка прочность пробельных участков формы (низкая прочность гидрофильного слоя коллоида), что приводит к частому «засаливанию» формы в машине и понижению тиражности. Печатающие элементы на цинковой форме имеют склонность к расширению. При сильном натягивании цинковая пластина удлиняется.

Алюминиевые формы могут изготавливаться на пластинах с мелко-зернистой поверхностью; сошлифование зерна в печати не влечет за собой порчу формы, как это наблюдается при работе с цинком, так как сокобленный участок на алюминии быстро становится на воздухе гидрофильным (восприимчивым к воде) и не воспринимает краску.

По этой же причине корректура, связанная со снятием участка на алюминиевой форме значительно проще, чем на цинке. Основным преимуществом алюминия являются четкость печатающих элементов и отсутствие тенденции у последних к расширению. Это позволяет эффективно применять алюминий для точных работ с мелкой сеткой. Процессы изготовления фотомеханической формы на алюминии протекают быстрее, чем на цинке (короче экспозиция, быстрее проявление и т. д.).

Наконец, алюминий чрезвычайно широко распространен в природе. Его рудные запасы во много раз превышают запасы цинка. Поэтому в перспективе алюминиевая пластина будет гораздо дешевле цинковой.

Кроме цинка и алюминия возможно применение для изготовления плоских печатных форм и других металлов и сплавов (например, железа, дюралюминия и др.).

Однако методы обработки новых металлов еще недостаточно изучены и не внедрены в промышленность.

1. Цинк

Свойства. Цинк — тяжелый металл, имеющий в чистом виде синевато-белый, а при наличии примесей — серовато-белый цвет. Удельный вес цинка колеблется от 6,9 до 7,4, что зависит от степени его прокатки. Чистый цинк плавится при 420°. При температуре 100—130° цинк становится тягучим и может коваться, быть прокатанным в листы и вытянутым в проволоку. При температуре около 270° цинк опять становится хрупким и может быть измельчен в порошок. При температуре 906° чистый цинк возгоняется. Электропроводность цинка составляет около 27% электропроводности меди.

Цинк имеет следующие механические свойства: крепость на разрыв литого цинка — 2—3 кг/мм², катаного — до 18 кг/мм². Твер-

дость по Бринеллю — 40—50 кг/мм². Электролитический цинк имеет несколько более низкие механические свойства. Цинк хорошо отливаются, но имеет большую усадку (около 6,5%).

Из сплавов цинка наибольшим распространением пользуется латунь — сплав цинка с медью.

Прокатный цинк имеет очень мелкозернистое строение и удовлетворительные механические свойства. Однако при нагревании выше 150° происходит изменение структуры цинка вследствие так называемой рекристаллизации. В результате рекристаллизации цинк приобретает грубокристаллическое строение, становится хрупким и не выдерживает больших тиражей. Наибольшую склонность к рекристаллизации имеет цинк, лишенный примесей, например электролитический. Примесь в цинке небольшого количества кадмия (0,2—0,5%) препятствует рекристаллизации.

Разбавленные кислоты растворяют цинк. Растворение происходит особенно быстро в том случае, если цинк содержит примеси кадмия, свинца и некоторых других металлов.

Во влажном воздухе цинк покрывается тонкой плотной пленкой основной углекислой соли $Zn_2(OH)_2 \cdot CO_2$, которая устойчива в обычных условиях и практически нерастворима в воде; эта пленка предохраняет цинк от дальнейшего разрушения. На этом свойстве цинка основано предохранение от коррозии других металлов нанесением на их поверхность тонкого слоя цинка (например, оцинкованное железо). При длительном пребывании цинка в закрытом помещении на поверхности металла образуется устойчивый сульфид цинка. Карбонат и сульфид цинка образуются из углекислого газа и сероводорода, всегда содержащихся в воздухе, особенно в закрытых помещениях.

Сорта. Стандартом предусмотрен выпуск цинка четырех марок (табл. 2).

Состав стандартных сортов цинка

Таблица 2

Обозна- чение	Цинка (в %) не менее	Примесей (в %) не более							Примерное назначение
		кадмия	железа	свинца	алюми- ния	олова	прочих примесей	всего	
Ц1	99,85	0,07	0,04	0,07	Следы ¹	Следы	0,01	0,15	Для высших специальных сортов катаной латуни
Ц2	99,50	0,25	0,01	0,30	“	“	9,02	0,50	Для высших сортов торговой катаной латуни и для прокатки
Ц3	98,75	0,60	0,05	0,80	“	“	0,05	1,25	Для обычной торговой латуни и для мундира
Ц4	98,00	0,75	0,10	1,60	“	“	0,08	2,00	Для цинкования литых сплавов

Получение. Цинк получают переработкой цинковых руд. Промышленное значение имеет производство цинка из руды галмеля.

¹ Под следами подразумевается содержание соответствующего элемента не свыше 0,002%.

представляющей собой смесь углекислых и кремнекислых солей цинка ($ZnCO_3$ и $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) и из цинковообманки, содержащей сернистый цинк (ZnS). В СССР цинковые руды добывают во многих местах, главным образом на Алтае (в Нерчинском округе), на Дальнем Востоке (район Тетюхе) и на Кавказе.

Получение металлического цинка распадается на две стадии. Первоначально цинковую руду переводят в окись цинка. Для этого цинковую обманку прокаливают на воздухе, а галмей обжигают (кальцинируют) в отражательных или муфельных печах. Полученную таким образом окись цинка восстанавливают затем до металлического цинка углем (коксом) в специальных печах. Реакция идет по уравнению:



Помимо восстановления окиси цинка углем для выделения из нее металлического цинка часто пользуются электролизом. В этом случае окись цинка растворяют в серной кислоте. Образующийся раствор сернокислого цинка $ZnSO_4$ и служит электролитом, из которого затем осаждают цинк.

Приготовление цинковых пластин. Цинковые пластины, предназначенные для клише, изготавливаются из цинка, отлитого в чушки. Металлическую чушку сначала охлаждают до температуры 120—150° и пропускают несколько раз через прокатный станок до получения листов толщиной в 5 мм. Полученные таким образом большие листы разрезают обычно на четыре части. Образовавшиеся после резки заусенцы удаляют посредством специального приспособления — цикли. Толщину пластин выравнивают на специальных прессах, снабженных обогревом. После выравнивания пластины обрабатывают на строгальном станке. Обработке, как правило, подвергают ту сторону пластины, которая находилась при отливке чушек снизу, т. е. соприкасалась с поверхностью металлической холодной формы. Эта сторона цинковой пластины имеет меньшее количество примесей.

Волнообразные неровности пластины, которые получились в результате обработки цинка на строгальном станке, удаляют вручную специальным рубанком. После этого следует шабровка пластины стальным шабером, а затем обработка циклей для окончательного удаления всех неровностей поверхности. Поверхность пластины покрывают полировочной пастой и полируют суконным кругом до появления равномерного блеска на всей поверхности. По окончании полировки пластины очищают от полировочной пасты гигроскопической ватой и венской известью и тщательно протирают замшей. Готовые пластины в зависимости от качества поверхности сортируют (на три сорта). Отсортированные пластины складывают отполированными поверхностями одна к другой, прокладывая между ними слой бумаги. Сложенные таким образом две пластины обертывают в бумагу и упаковывают в ящик по 10, 25 и 50 шт.

Производство цинковых пластин, предназначенных для изготовления плоских печатных форм, менее сложно. Оно состоит из:

1) прокатки металлического цинка и 2) очищения и выравнивания поверхности пластины раствором едкой щелочи. Очищение и выравнивание поверхности цинка едкой щелочью производят при помощи металлических щеток и песка.

Применение цинка в цинкографии. Цинк—основной металл для изготовления штиховых и автотипных клише. Листы цинка, применяемые для изготовления клише, имеют обычно толщину от 2 до 2,5 мм (для изготовления газетных клише применяют пластины толщиной в 1 мм).

Совершенно чистый электролитический цинк непригоден для изготовления клише, так как он недостаточно прочен и обладает большой склонностью к рекристаллизации. Кроме того, его растворимость в кислотах, применяемых для травления, недостаточна. Для изготовления клише применяется поэтому цинк, содержащий некоторые примеси. Так, примесь небольших количеств кадмия (0,2—0,5%) препятствует рекристаллизации цинка. Примеси кадмия до 0,5% и свинца до 0,8%, обеспечивают быстрое и более равномерное травление (однако содержание этого количества свинца может быть допущено только при условии равномерного его распределения во всей массе цинка; в противном случае при наличии свинца в каплеобразном состоянии при травлении будут образовываться свинцовые пятна, не поддающиеся травлению).

Цинк, предназначенный для изготовления клише, не должен содержать мышьяка, олова, сурьмы, железа, марганца, серы и угля. Примесь железа образует с цинком химическое соединение $FeZn_7$, не растворимое в кислотах. Примеси олова и сурьмы, наоборот, ускоряют травление (именно в тех местах, где они включены), что также вызывает неравномерно вытравленное клише.

Наша промышленность вырабатывает цинковые листы для полиграфии следующих десяти стандартных размеров (в мм): 1) 250 × 325, 2) 300 × 400, 3) 325 × 500, 4) 325 × 600, 5) 325 × 650, 6) 400 × 500, 7) 400 × 600, 8) 500 × 500, 9) 500 × 600 и 10) 500 × 650. Листы этих размеров могут быть изготовлены различной толщины и веса (табл. 3).

Таблица 3
Характеристика стандартных цинковых листов

Толщина (в м.м.)	Допускаемые отклонения толщины (в м.м.)	Теоретический вес 1 м ² листа (в кг)	Изображение
1,00	± 0,1	7,2	Для газетных клише
1,50	± 0,1	10,8	Для автотипных и сетчатых клише, в том числе и газетных
1,75	± 0,1	12,5	То же
2,00	± 0,1	14,2	То же

Отклонения в длине и ширине листа не должны превышать ± 5 мм, а отклонения толщины в пределах одного листа должны быть не более 0,08 мм.

Применение цинка в литографии и офсете. Для изготовления литографских и офсетных печатных форм пригодны цинковые пластины толщиной в 0,6—0,8 мм. Более толстые пластины трудно без поломки краев «надеть» на печатный цилиндр печатной машины. Примесь свинца более 2% делает цинк совершенно непригодным, так как зерна свинца не воспринимают воду и принимают краску, образуя окрашенные пятна в пробельных местах печатной формы. Цинковая пластина значительно дешевле и прочнее камня, но цинк мягче алюминия. Поэтому корешок цинковой печатной формы под прессом плоской печатной машины быстрее притупляется, чем корешок алюминиевой формы.

Полированная цинковая пластина не может быть применена для изготовления печатной формы, так как обладает сравнительно небольшой удельной поверхностью. Кроме того, цинковая пластина, в отличие от литографского камня, не имеет пор, что также затрудняет образование печатающих и пробельных элементов плоской формы. Цинковая пластина перед изготовлением печатной формы должна быть подвергнута корнованию. Корнование придает цинковой пластине равномерно-шероховатую поверхность, обеспечивающую прочность перевода. По Тритону удельная поверхность цинка в результате корнования увеличивается более чем в 100 раз. Процесс изготовления плоской формы очень похож на процесс образования печатающих и пробельных мест литографского камня. Печатающие элементы наносят на поверхность цинковой пластины либо фотолитографским способом, либо переводным способом, либо нанесением водного раствора литографской туши. Образование рисунка происходит за счет сцепления жировых веществ краски с задубленным светом хромоальбуминовым слоем (фотолито). При непосредственном нанесении печатающих элементов на поверхность цинковой пластины прочность сцепления цинка с краской усиливается химической реакцией между жирными кислотами и металлическим цинком.

Пробельные места печатной формы образуются при травлении цинковой поверхности различными травящими средствами. Наибольшее распространение получило травление цинка раствором фосфорной кислоты в смеси с гуммиарбиком или декстрином (подробнее см. в главе I раздел «Очищающие и травящие растворы»).

2. Алюминий

Свойства. Алюминий—серебристо-белый металл с синеватым оттенком. Удельный вес алюминия в среднем 2,7. Присутствие меди и железа увеличивает удельный вес алюминия прямо пропорционально их содержанию. Температура плавления алюминия 658°. Температура кипения 1800°. Алюминий обладает значительной электропроводностью. По механическим свойствам алюминий близок к цинку; твердость его находится между цинком и оловом; по вязкости он близок к серебру. Алюминий хорошо куется в холодном состоянии и еще лучше при + 100—150°, хорошо прокатывается, но плохо снаряивается. Механические свойства алюминия

в известной степени зависят от предшествующей его обработки, что видно из табл. 4.

Механические свойства алюминия

Таблица 4

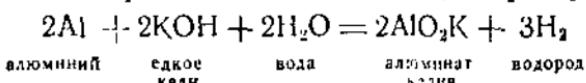
Механические свойства	Литой	После холодной прокатки	Отожженный
Сопротивление на разрыв (в кг/мм ²)	9—12	18—28	7—11
Гвердость по Бринеллю	24—32	45—60	15—25

Таким образом, путем прокатки можно довольно значительно улучшить механические свойства алюминия. Изменение механических свойств алюминия в процессе холодной обработки происходит за счет изменения структуры его кристаллов. Технически чистый алюминий в литом виде состоит из агрегатов равноосных кристаллов, которые после холодной обработки вытягиваются в направлении прокатки или волочения.

При нагревании алюминия до 200° он становится ломким, а при 540° опять начинает размягчаться. При плавке алюминия следует избегать перегревов, при которых он сильно поглощает газы. Эти газы выделяются при охлаждении, образуя в металле пустоты. Расплавленный алюминий хорошо заполняет отливную форму, но при застывании дает большую усадку (6,7%).

Вследствие большого сродства алюминия к кислороду на воздухе его поверхность легко окисляется с образованием тонкой пленки окиси алюминия, предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Оксисная пленка хорошо предохраняет алюминий от действия воды. Азотная кислота на алюминий почти не действует, серная кислота растворяет алюминий очень слабо, соляная кислота его легко растворяет с выделением водорода. Алюминий легко растворяется в щелочи с образованием алюминатов, например:



Сорта. Алюминий вырабатывают трех марок (ОСТ 2028), различающихся степенью чистоты (табл. 5).

Состав стандартных сортов алюминия

Таблица 5

Марка	Алюминия (в %) не менее	Примесей (в %) не более				
		Fe	Si	Fe + S	Cu + Zn	Fe + Si + Cu + Zn
AI	99,5	—	—	0,50	0,05	0,5
AIІ	99,0	—	—	1,00	0,10	1,0
AIІІ	98,0	1,0	1,0	1,75	0,25	2,0

Более чистый металл всегда мягче и пластичнее и более устойчив к коррозии.

Получение. Металлический алюминий получают переработкой руд. Главным источником получения алюминия в настоящее время являются так называемые бокситы, имеющие вид землистого тела, различного цвета — от белого до темнокрасного. По химическому составу боксит представляет двухводный глиноzem¹ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, загрязненный окислами железа, кремнеземом и тому подобными примесями. Залежи бокситов имеются в СССР на Урале и в Тихвинском районе. За границей наиболее мощные и высококачественные залежи бокситов находятся во Франции.

Получение металлического алюминия разделяется на два процесса: 1) получение чистой окиси алюминия (98,5—99% Al_2O_3) из бокситов, обычно путем перевода их в алюминат натрия и последующего разложения, и 2) электролитическое разложение окиси алюминия, растворенной в расплавленном криолите на металлический алюминий и кислород. Криолит представляет собой двойную соль фтористого натрия и фтористого алюминия ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{NaF}$). В Советском Союзе криолит изготавливают синтетическим способом на базе плавикового шпата.

Электролиз окиси алюминия производят в специальных электрических ваннах, представляющих собой клепаные железные ящики, облицованные оgneупорной кладкой (электролиз идет при 900—1000°) и снабженных угольной набойкой, служащей катодом. Анодом служат угольные пластиинки.

Металлический алюминий в расплавленном состоянии выделяется на дно ванны, откуда его время от времени вычернивают, а в электролит добавляют окись алюминия для замены разложившейся под действием тока.

Советская алюминиевая промышленность полностью овладела сложной техникой получения алюминия. В СССР в настоящее время функционируют Волховский, Днепровский и Уральский алюминиевые заводы.

В процессе электролитического получения алюминия его не удается добить в чистом виде. В сплав алюминия всегда входят примеси, которые присутствуют в окиси алюминия, криолите и угле. Из примесей наибольшее значение имеют железо и кремний, меньшее — мель, цинк и кальций.

Применение алюминия в полиграфии. Подобно цинку, алюминий вполне пригоден для изготовления плоских печатных форм. Печатание с алюминиевых плоских печатных форм называют альграфией. Широкое распространение альграфия получила только в последнее время, так как алюминий требует более сложных приемов обработки, чем цинк. Процесс изготовления алюминиевых печатных форм до сих пор еще не вполне изучен.

¹ Теперь боксит рассматривается как сложная горная порода, в состав которой входят в разных пропорциях (в коллоидном состоянии): гидрагиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, коллоидные водные окиси железа и марганца, свободная коллоидная и кристаллическая кремнекислота, известняк и пр.

Обработка алюминиевой пластины состоит прежде всего в шлифовании для удаления сравнительно толстого слоя окиси алюминия и создания равномерно шероховатой (развитой) поверхности. Эта поверхность под влиянием кислорода воздуха и воды покрывается тончайшим слоем гидрата окиси алюминия. Непосредственно перед нанесением на алюминий жирного изображения или светочувствительного хромоальбуминового слоя поверхность обрабатывают специальными очищающими растворами для удаления окисной пленки. Такая обработка повышает восприимчивость алюминия к жировым веществам и способствует закреплению светочувствительного хромоальбуминового слоя. Способность пробельных мест удерживать воду и отталкивать краску приобретается при обработке алюминия растворами фосфорной кислоты (подробнее об этом см. в главе I раздел «Очищающие и травящие растворы»). В последнее время начинают внедрять способ оксидирования алюминиевых пластин с целью получения печатных форм, максимально выносливых в печати. Оксидирование алюминиевой пластины производится в гальванолаборатории после шлифовки.

ЛИТЕРАТУРА

- «Материаловедение полиграфического производства», под редакцией А. Д. Троицкого и др., т. I, гл. VII, Гизлэгпром, 1935.
В. В. Пуськов, Фотомеханика, Гизлэгпром, 1935.
Ю. К. Лауберт, Фотомеханические процессы, Гизлэгпром.
Ю. И. Золотницкий, П. А. Попридухин и А. П. Сафонов, Технология плоской печати, Гизлэгпром, 1936.
П. И. Суворов, Литография и офсет, Гизлэгпром, 1932.
П. К. Линке, Производство полиграфического цинка, Цветметиздат, 1932.
Я. Машков, Советский алюминий, ОНТИ, 1932.
Н. Н. Мурач и М. А. Резков, Стандарты цветных металлов и сплавов, изд-во «Стандартизация и рационализация», 1933.
А. Е. Вол, Цинк и его сплавы, изд-во «Стандартизация и рационализация», 1933.
А. М. Кристалинский, Литографская печать с алюминиевых форм, «Полиграфическое производство» 1940 (10).
М. Зудин, Состав полиграфического цинка для клише, «Цветные металлы», 1933 (1).
М. Зудин, О влиянии цинка на качество клише, «Полиграфическое производство», 1933 (5).
Ю. Бекк, Цинк как материал печатной формы, «Полиграфическое производство», 1933 (2).
Техническая энциклопедия.

III. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ШЛИФОВАНИЯ ПЛОСКИХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ

Для получения доброкачественной печатной формы поверхность литографского камня должна быть или совершенно ровной (полированной), или иметь равномерно зернистый характер с острыми гранями отдельных зерен (корнованной). Отработанная литографская или офсетная печатная форма имеет резко выраженную неоднородную поверхность, она обладает различной восприимчивостью к воде, печатной краске и некоторым другим веществам. Печатающие элементы по сравнению с пробельными местами образуют ощущение

тимый рельеф. Наконец, верхние слои литографского камня пропитаны жировыми веществами (жирными кислотами) и содержат продукты взаимодействия камня с декстрином, гуммиарабиком, азотной кислотой и тому подобными веществами.

Перед переносом на камень нового изображения необходимо удалить отработанный слой и придать поверхности камня ровность и однородность. Для этого камень подвергают шлифованию, при котором происходит удаление небольшого отработанного слоя — толщиной в несколько десятых долей миллиметра.

Отработанная цинковая или алюминиевая офсетная форма должна быть отшлифована, подобно литографскому камню, с той же целью удаления отработанных печатающих элементов и придания поверхности ровности и однородности. Удаление печатающих элементов отработанной офсетной формы требует кропотливой обработки.

Материалами для шлифования камня, цинка и алюминия служат песок, пемза натуральная и пемза искусственная.

1. Песок

Песок — продукт разрушения горных пород — является одним из важнейших строительных материалов. По составу песок представляет собой кварц с различными примесями. Этими примесями являются прежде всего окислы железа, каолин и др. Цвет песка зависит от наличия тех или иных примесей. Кристаллы кварца — это свободная двуокись кремния SiO_2 , называемая иначе кремнеземом или кремневым ангидридом. Чистый кварц образует бесцветные твердые кристаллы, внешний вид которых показан на рис. 9; удельный вес его 2,6—2,7, плавится он при 1710° (температура кипения 2590°).

Полиграфические предприятия применяют для обработки печатных форм песок различных сортов: речной, строительный и так называемый тумбочный. Отнесение песка к тому или иному сорту производят в зависимости от диаметра его частиц. Приводим ниже характеристику каждого сорта (по Е. В. Успенскому и В. С. Болиневич).

Речной песок

Диаметр частиц:

более 2 мм	30%
от 2 до 0,385 мм	91,57%
меньше 0,385 мм	5,43%

Тумбочный песок

Диаметр частиц:

более 0,49 мм	1,50%
от 0,49 до 0,15 мм	96,50%
меньше 0,15 мм	2%

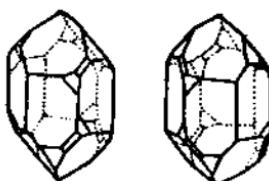


Рис. 9. Кристаллы песка

Строительный песок

Диаметр частиц:

более 0,75 мм	14,14%
от 0,75 до 0,15 мм	78,12%
меньше 0,15 мм	7,74%

Песок, применяемый для шлифования печатных форм, должен:
1) иметь кристаллы вполне определенной одинаковой величины и с остроконечными гранями и 2) содержать наименьшее количество посторонних примесей.

Наиболее пригоден для шлифования и корнования печатных форм люберецкий песок № 0. Береговой (речной) песок лишен острых граней. Частицы его, сточенные водой, имеют иногда сферическую форму. Такой песок не может быть применен для корнования.

Перед употреблением совершенно сухой песок должен быть последовательно просеян через три сита с различными диаметрами отверстий. Прежде всего песок просеивают через сито со сравнительно большим диаметром отверстия (около 500 отверстий на 1 см²) для удаления особо крупных песчинок и комочеков. Затем песок просеивают через сито № 60, имеющее около 1000 отверстий на 1 см², и сито № 165, имеющее около 2000 отверстий на 1 см². Просеиванием через эти сита получают три сорта песка, различающиеся между собой величиной зерен. Песок, задержанный ситом № 60, применяют для получения крупного зерна; песок, задержанный ситом № 165, применяют для получения среднего зерна, и песок, прошедший через сито № 165, применяют для получения мелкого зерна.

Для быстрого удаления с поверхности камня старого рисунка применяют крупный песок. Затем для сошлифования крупного зерна применяют более мелкий песок и наконец пемзу.

2. Пемза природная

Природная пемза — вещество вулканического происхождения (застывшая лава) — представляет собой легкие пористые куски белого и серого цвета, волокнистые в изломе. В состав пемзы входят кремнезем и щелочные металлы, кроме того, пемза содержит от 1 до 2% воды. Поверхность кусков остро-шероховатая на ощупь. В СССР залежи пемзы имеются в Закавказье. Качество пемзы зависит от равномерной ее зернистости твердости кусков, а также от величины этих кусков.

3. Пемза искусственная

Пемза искусственная представляет собой тонко измельченный абразивный порошок однородной зернистости и твердости, связанный в куски определенной формы и величины посредством различных цементирующих материалов.

При правильном изготовлении искусственная пемза по качеству превосходит природную.

Вследствие однородности зерна искусственная пемза не дает нашлифуемой поверхности царапин подобно природной пемзе, в кото-

рой встречаются обычно включения более грубых и более твердых режущих частиц.

Куски искусственной пемзы, которым может быть придан любой размер и форма, удобнее для шлифования машиной или вручную и обеспечивают большую однородность отшлифованной поверхности. Шлифование же мелкими кусками природной пемзы вызывает иногда образование волнистой поверхности.

Вследствие этих преимуществ искусственной пемзы по сравнению с природной она вытесняет природную во всех областях шлифования кусковыми абразивными материалами.

Для ручного шлифования делают куски прямоугольной формы (рис. 10) различных размеров, например $15 \times 7 \times 5$ см, весом около 0,5 кг. Для машинного шлифования производят искусственную пемзу в форме кругов диаметром в 20—30 см и весом в 4—6 кг.

В настоящее время вырабатывают три типа искусственной пемзы, различающихся между собой зернистостью (величина зерна, дисперсность) и твердостью абразивных порошков, а также характером связующего материала: а) пемза-печура, б) пемза кирничная и в) пемза сургучная.

В качестве абразивных материалов для изготовления искусственной пемзы применяют в первую очередь: песок, молотую природную пемзу, полевой шпат, корунд, наждачную пыль, дистен и др.

Качество пемзы прежде всего зависит от зернистости и твердости абразивного порошка, но и связующий материал сильно влияет на твердость искусственной пемзы. Сорта пемзы различаются по величине зерна и по твердости. Величина зерна выражается арабскими цифрами: 1—грубое зерно, 2—среднее зерно, 3—тонкое зерно и 4—тончайшее зерно. Твердость пемзы выражают римскими цифрами: I—абразив ниже средней твердости, II—средней твердости, III—твёрдая и IV—очень твёрдая.

Основные технические требования ко всем типам искусственной пемзы следующие:

1) однородность, отсутствие более крупных или более твердых частиц, вызывающих царапины на шлифуемой поверхности;

2) абразивные свойства (зернистость, твердость и спайность), соответствующие назначению и обеспечивающие достаточно быстрое шлифование и получение отшлифованной поверхности требуемого характера; связующий материал не должен быть тверже, чем абразивные частицы;

3) минимальный износ на единицу обрабатываемой площади;

4) достаточная механическая прочность в условиях применения.

Улучшение качества пемзы может быть достигнуто правильным подбором абразивного материала в отношении зернистости и твердости. Подбор осуществим путем систематического и сравнительного испытания в работе (в данных производственных условиях) партий пемзы, изготовленных из абразивов разных типов. Чистота

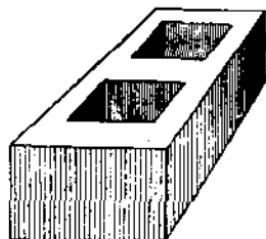


Рис. 10. Бруск искусственной пемзы

и однородность абразивного сырья — основное качественное требование.

Определение абразивных свойств пемзы лабораторным методом довольно сложно. Контроль качества может быть проведен пробным шлифованием. Пемза должна «брать» сильно и равномерно, без образования царапин. Она должна сошлифовывать перевод с 1 м² камня максимум в течение 15—30 мин. Она не должна размокать или крошиться. Ее износ должен быть порядка 0,2 мм (толщины) при шлифовании 1 м² камня (из расчета на шлифование куском пемзы с поверхностью в 1 дм²). Пемза не должна выделять свободной щелочи.

Пемзу получают прокаливанием смеси отмученного песка с измельченной оgneупорной глиной. Смесь с небольшим количеством воды формуют в глиняных формах и обжигают в печи до получения твердой пористой массы («спекание»). Необходимую пористость пемзы обычно получают быстрым испарением воды, а также применением различных материалов, способных быстро испаряться при нагревании (например, нафталин) или выгорать (например, древесные опилки).

Пемзу кирпичною получают несколькими способами (например, формированием из тестообразной смеси окиси магния, углекислого кальция и абразивного материала).

После того как схватывание произошло, куски пемзы погружают в воду для дальнейшего затвердения. Кирпичную пемзу получают также формированием теста, содержащего абразивный материал и магнезиальный цемент¹.

Пемза сургучная представляет собой однородную смесь очень тонкозернистого абразивного материала с канифолью, шеллаком или различными искусственными смолами.

Применение пемзы в полиграфии. Естественную пемзу в порошке применяют в качестве шлифующего материала при обработке алюминиевых пластин.

Пемзу-печуру применяют для шлифования литографского камня; после обработки песком и соответствующей промывки камень шлифуют искусственной пемзой-печурой до полного удаления зерна и царапин.

Сургучная пемза применяется для окончательной тонкой шлифовки литографского камня.

ЛИТЕРАТУРА

Е. В. Успенский и В. С. Боринович, Коркование цинка, изд. НИИ Огиза, 1936.

М. П. Курбатов, Краткое руководство по техническому контролю в литографских и офсетных цехах, изд. НИИ Огиза, 1935.

Техническая энциклопедия.

В. М. Периков и Т. Г. Дойников, Технология изготовления картографических форм на металлических пластинах, Геодезиздат, М., 1940.

¹ Магнезиальный цемент состоит из 25% окиси магния, 25% хлористого магния и 50% гидратационной воды.

IV. ТРАВЯЩИЕ И ОЧИЩАЮЩИЕ РАСТВОРЫ

1. Травящие растворы для изготовления цинковых клише

Способность цинка растворяться в разбавленных минеральных кислотах используют для изготовления клише. Для этого поверхность цинковой пластины с нанесенным на нее рисунком из кислотоупорного материала обрабатывают соответствующим травяющим раствором. В результате такой обработки происходит образование рельефного рисунка за счет растворения металла в пробельных местах клише. Процесс образования рельефного рисунка называют процессом травления клише. Травление осуществляется погружением в раствор азотной кислоты цинковой пластины, печатающие элементы которой, а также обратная сторона и края закрыты кислотоупорным материалом (эмаль, краска, лак). Иногда травление производят в смеси азотной и соляной кислот, что способствует интенсификации травления.

Травление штриховых клише производят в несколько стадий, количество которых в известной степени зависит от характера рисунка. Процесс травления клише еще не нормализован. Рецептура травящих растворов и продолжительность травления на различных предприятиях различны. Характеристика стадий травления (по Пуськову) дана в табл. 6.

Таблица 6
Стадии травления штриховых клише

Наименование стадии травления	Концентрация травящего раствора (в %)		Продолжительность травления (в мин.)	
	Содержание азотной кислоты			
	HNO ₃	уд. веса 1,33		
1. Затравка	1,6	3	3—5	
2. Среднее	5,2	10	5—10	
3. Первое глубокое	13,1	25	25—30	
4. Второе глубокое	13,1	25	8—10	
5. Первое круглое	5,2	10	6—8	
6. Второе круглое	5,2	10	3—5	
7. Чистос	5,2	10	2—3	

Крылов¹ рекомендует применять травящие растворы следующего состава (табл. 7, стр. 24).

Как видно из таблицы, некоторые растворы состоят из смеси азотной и соляной кислот, что способствует интенсификации процесса травления.

В табл. 8 показан состав травящих растворов для изготовления штриховых клише, применяемых на полиграфических предприятиях Москвы.

¹ А. И. Крылов, Цинкография, Гизместиром, 1938.

Таблица 7
Состав травящих растворов

Наименование стадии травления	Концентрация травящих растворов (в %)			
	Содержание азотной кислоты		Содержание соляной кислоты	
	HNO ₃	уд. веса 1,33	HCl	уд. веса 1,19
1. Затравка	2,6	5	—	—
2. Среднее	4,7	9	—	—
3. Первое глубокое	8,3	16	1,5	4
4. Второе глубокое	11,0	21	2,7	7
5. Первое круглое	8,3	16	1,5	4
6. Второе круглое	8,3	16	1,5	4
7. Чистое	2,6	5	—	—

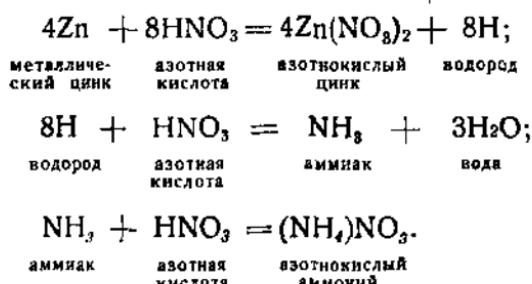
Таблица 8
Состав травящих растворов¹

Стадии травления и составные части травящих растворов	1-я Образцовая типография	1-я типография „Газетная”	Фабрика „Детская книга”
1. Затравка:			
вода	1000	1000	1000
азотная кислота	500—750	67	70
2. Среднее:			
вода	1000	1000	1000
азотная кислота	1000	67	140
соляная кислота	500	67	70
3. Глубокое:			
вода	1000	1000	1000
азотная кислота	2000	167	140
соляная кислота	1500	167	140
4. Первое круглое:			
вода	1000	1000	1000
азотная кислота	1250	100	140
соляная кислота	750	100	70
5. Второе круглое:			
вода	1900	1000	1000
азотная кислота	750	67	140
соляная кислота	500	67	70
6. Чистое:			
вода	1000	1000	1000
азотная кислота	750	33	140
соляная кислота	—	33	70

¹ В миллилитрах азотной кислоты уд. веса 1,33 и соляной—1,19.

Травление растровых клише производят 1,5—2,5%-ным раствором азотной кислоты (30—50 мл азотной кислоты уд. веса 1,33 на 1 л воды). Травление цинка кислотой в общей сложности продолжается около 8 мин.

Химизм процесса травления цинковых клише. При действии на цинк азотной кислоты происходит образование азотнокислого цинка и выделение водорода. Водород в момент выделения является энергичным восстановителем и восстанавливает избыток азотной кислоты до аммиака. Реакция образования аммиака идет с выделением воды. Аммиак в свою очередь реагирует с избыточным количеством азотной кислоты, образуя азотнокислый аммоний. Таким образом, конечными продуктами реакции азотной кислоты и цинка являются азотнокислый цинк, азотнокислый аммоний и вода. Последовательное течение реакций происходит по следующим схемам:



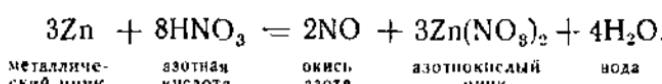
Суммируя эти три уравнения, можно написать реакцию между цинком и азотной кислотой в виде одной схемы:



При действии на цинк азотной кислоты, помимо разобранной выше реакции, происходит также и другая реакция, протекающая с выделением окислов азота. Например, при действии на цинк слабых растворов азотной кислоты происходит образование азотнокислого цинка с выделением закиси азота по схеме:



При энергичном растворении цинка, происходящем в крепких растворах азотной кислоты, вместе с образованием азотнокислого цинка выделяется окись азота, переходящая при соприкосновении с воздухом в двуокись азота. Над раствором кислоты появляются бурые пары ядовитой двуокиси азота. Реакция цинка с азотной кислотой идет по уравнению:



Окислы азота очень ядовиты, поэтому процесс травления нужно производить обязательно в вытяжном шкафу. Травильные помещения должны иметь хорошую вентиляцию.

Растворение цинка в азотной кислоте сопровождается выделением тепла.

Скорость травления цинка (т. е. растворения его в кислоте) зависит от концентрации кислоты и от ее температуры. Чем выше концентрация кислоты и температура травления, тем скорее идет

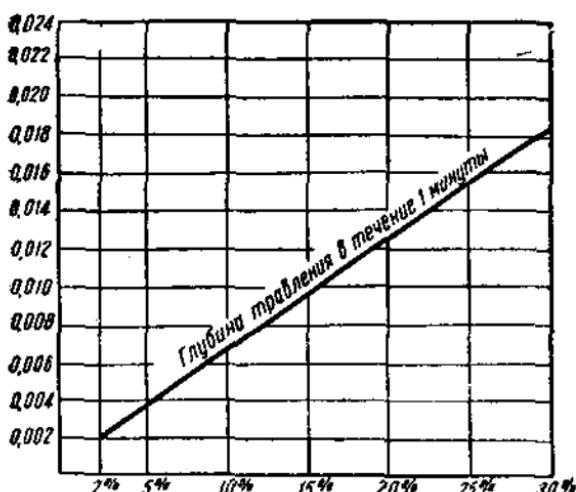


Рис. 11. Зависимость глубины травления цинка от концентрации азотной кислоты

процесс растворения цинка. Зависимость скорости процесса травления от концентрации кислоты показана на диаграмме (рис. 11). Для пользования диаграммой необходимо знать концентрацию травящей жидкости, т. е. знать, сколько в ней содержится безводной азотной кислоты.

Концентрацию раствора азотной кислоты можно определить по ее удельному весу, пользуясь специально разработанными таблицами. С наибольшей точностью концентрацию раствора азотной кислоты определяют титрованием раствора щелочью.

2. Травящие растворы для литографских камней

Слабые растворы азотной кислоты в смеси с гуммиарабиком или декстрином применяют для травления литографских камней. Первое травление литографского камня производят 1—2%-ным раствором азотной кислоты в густом растворе гуммиарабика или декстрина.

Последующее травление после перекатки производят 5—8%-ным раствором азотной кислоты в 15—20%-ном растворе гуммиарабика или в 25—40%-ном растворе декстрина.

3. Сенсибилизаторы (очищающие растворы) и травящие растворы для цинковых плоских печатных форм

Как уже было указано, поверхность цинка во влажном воздухе покрывается тонким плотным слоем основных солей цинка. Присутствие слоя не препятствует травлению цинковых клише, так как образующие его соли хорошо растворимы в кислотах. Но при изготовлении плоских печатных форм жировые вещества на печатающих элементах отделены от цинка слоем основных цинковых солей, и это значительно понижает прочность печатающих элемен-

тов. При травлении цинка фосфорной кислотой слой основных солей не играет большой роли, так как печатающие элементы закрыты довольно толстым слоем краски, предохраняющим их от стравливания. Совсем другое мы наблюдаем в процессе печатания. В случае недостаточно полного закрывания поверхности печатающих элементов краской участки печатающих элементов начинают смачиваться водой и отталкивать краску. Подобное разрушение печатающих элементов происходит особенно быстро при обильном смачивании печатной формы водой, подкисленной фосфорной кислотой с примесью гуммиарабика. В этом случае происходит реакция между основными солями цинка и фосфорной кислотой с образованием мало растворимого фосфорнокислого цинка и осаждением на его поверхности слоя гуммиарабика.

Поэтому после зернения и непосредственно перед нанесением на цинк жирного изображения или светочувствительного слоя поверхность металлической пластины подвергают процессу сенсибилизации, т. е. обрабатывают очищающими растворами. Сенсибилизация повышает восприимчивость поверхности цинка к жировым веществам, так как создает условия для непосредственного контакта поверхности металла с переводными красками, литографской тушью, карандашами и тому подобными веществами.

Действие сенсибилизаторов сводится к переведению нерастворимых солей в растворимые соли соответствующих кислот. В качестве сенсибилизаторов обычно применяют насыщенный раствор квасцов или 5%-ный раствор квасцов с добавкой азотной кислоты.

Приводим несколько рецептов сенсибилизаторов.

А. П. Сафонов предлагает пользоваться 5%-ным раствором уксусной, лимонной или муравьиной кислоты.

На фабрике «Детская книга» в качестве сенсибилизатора применяют 3—5%-ный раствор алюмокалиевых квасцов.

Типография «Правда» им. И. В. Сталина применяет сенсибилизатор, изготовленный по рецептуре:

Квасцов алюмокалиевых	750 г
Кислоты азотной	60 мг
Воды	20 л

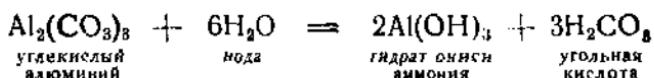
С. И. Шур (НИИПИТ) рекомендует такие очищающие растворы для работы на цинке:

	Raствор № 1	Raствор № 2	Raствор № 3
	в процентах		
Алюмокалиевых квасцов	1,0	1,40	1
Азотнокислого калия	—	—	1
Азотной кислоты	—	1,13	—
Воды	99,0	97,47	98

Квасцы разрушают карбонат цинка по схеме:



Углекислый алюминий в водной среде быстро разлагается на гидрат окиси алюминия и угольную кислоту по схеме:



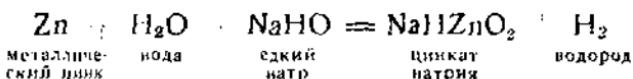
Все продукты реакции, за исключением гидрата окиси алюминия, довольно хорошо растворимы в воде и смываются с поверхности цинковой пластины. Гидрат окиси алюминия частично также увлекается водой и удаляется с пластины, но частично задерживается зернистой поверхностью цинка.

Квасцы вступают также в сложную химическую реакцию с металлическим цинком с выделением свободного водорода.

В результате обработки раствором квасцов улучшается способность поверхности цинка смачиваться водой и повышается восприимчивость к жировым веществам. Жировые вещества прочно сцепляются с цинком, что обеспечивает достаточную устойчивость печатающих элементов.

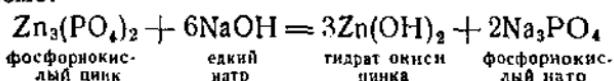
Очищенная квасцами или кислотами поверхность цинка при хранении на воздухе очень быстро опять покрывается карбонатами и сульфидами цинка. Поэтому нельзя хранить очищенную пластину перед изготовлением плоской печатной формы в течение более или менее продолжительного времени.

Растворы едких щелочей вступают в реакцию с цинком. Например, при действии на цинк едкого натра образуется цинкат натрия по схеме:

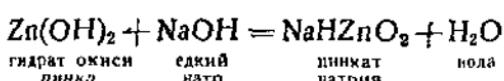


Реакция цинка с едким натром протекает крайне медленно. Образовавшиеся цинкаты хорошо растворимы в воде.

Едкие щелочи вступают в реакцию со всеми солями цинка. Например, фосфорнокислый цинк реагирует с едким натром по следующей схеме:



Образовавшийся осадок гидрата окиси цинка растворяется в избытке щелочи по схеме:



Конечные продукты реакции — фосфорнокислый натр и цинкнат натрия — растворимы в воде и могут быть удалены с поверхности металла простым ополаскиванием воды.

Способность едких щелочей переводить в растворимые соединения различные соли цинка, а также их способность немного растворять металлический цинк используют при очищении поверхностей отработанных плоских цинковых печатных форм. Так, например, отработанную цинковую пластину, после удаления посредством керосина печатной краски, обливают 10%-ным раствором едкого натра и протирают щеткой. Затем пластину хорошо промывают водой и закладывают в машину для корнования.

Устойчивые пробельные места печатной формы образуются в результате обработки цинковой поверхности различными травяющими средствами. Наиболее распространенное средство для травления цинка — раствор фосфорной кислоты в смеси с гуммиарабиком или декстрином. Фосфорная кислота, реагируя с цинком, образует нерастворимый фосфорнокислый цинк, который задерживает на поверхности пробельных мест тонкий слой гуммиарабика или декстрина. Наличие на поверхности печатной формы гуммиарабика или декстрина¹ обеспечивает смачивание формы водой. Но поверхность цинковой пластины, покрытая слоем гуммиарабика или декстрина (без обработки фосфорной кислотой), быстро закатывается краской. Обработка же пробельных мест одной фосфорной кислотой не обеспечивает прочности пробельных мест печатной формы.

Приводим рецепты нескольких травящих растворов для цинка.

Типография „Правда“

Кислого фосфорнокислого натрия	280	г
Азотной кислоты	40	.
Двухромовокислого калия	165	.
Фосфорной кислоты	360	.
Воды	2,3	л

Фабрика „Детская книга“

Крахмала	40	г
Двухромовокислого аммония	7	.
Кислого фосфорнокислого натрия	65	.
Азотной кислоты	25	мл
Воды	1	л

С. И. Шур разработала следующие рациональные рецептуры травящих растворов.

Раствор № 1

Фосфорной кислоты (уд. веса 1,7) . . .	12	мл
Фосфорнокислого натрия или кислого фосфорнокислого натрия . . .	60	г
Декстрина	100	.
Воды	1000	мл

¹ Работами Украинского научно-исследовательского института полиграфической промышленности (Харьков) и полиграфического комбината им. Молотова (Москва) доказана возможность применения крахмала в качестве заменителя гуммиарабика и декстрина для изготовления офсетных форм на цинке.

Раствор № 2

Дигидрофосфата аммония	47,6 г
Азотокислого амmonия	52,8 г
Фосфорной кислоты	6,0 мл
Декстрина	100,0 г
Воды	1000,0 мл

Раствор № 3

Кислого фосфорнокислого натрия . . .	1,4 г
Азотокислого натрия	1,4 г
Азотокислого калия	2,8 г
Воды	225,0 мл

4. Сенсибилизаторы (очищающие растворы) и травящие растворы для алюминиевых плоских печатных форм

Под влиянием кислорода и влаги воздуха зерненая пластина алюминия очень быстро покрывается тонким слоем окиси алюминия. Непосредственно перед нанесением на алюминий жирного изображения или слоя светочувствительного хромированного альбумина поверхность металлической пластины обрабатывают сенсибилизаторами (слабыми растворами некоторых кислот) для удаления окисной пленки. Такая обработка повышает восприимчивость поверхности алюминиевой пластины к жировым веществам, так как создает условия для непосредственного контакта пластины с хромоальбуминовым слоем, переводными красками, литографическими тушью, карандашами и тому подобными веществами.

Для алюминиевых плоских печатных форм можно применять один из следующих сенсибилизаторов:

- 1) 5%-ный раствор уксусной кислоты,
- 2) 1—2%-ный раствор щавелевой кислоты,
- 3) 0,5—1,5%-ный раствор серной кислоты,
- 4) 0,5—1%-ный раствор хлорного железа,
- 5) 2—2,5%-ный раствор железного купороса.

Образующийся на поверхности алюминия слой гидрата окиси алюминия не удерживает воду, поэтому после нанесения тем или иным способом изображения пластины подвергают травлению. Задача травления — придать способность пробельным местам формы прочно удерживать воду и не смачиваться краской.

Травление алюминиевых пластин производят растворами фосфорной кислоты с декстрином или гуммиарабиком, а иногда и с некоторыми другими примесями.

Комбинат им. Молотова

Фосфорной кислоты (уд. веса 1,42) . . .	2 мл
Декстрина 45%-ного	100

Триттон

Фосфорной кислоты 85%-ной	120 г
Уксусной кислоты ледяной	30 г
Воды	4543 мл

Бендикус и Дойников предлагают следующие растворы.

I

Воды	1000 мл
Декстрина	300 г
Фосфорной кислоты (уд. веса 1,7)	22 мл

II

Воды	500 мл
Фосфорнокислого натрия двухосновного	30 г
Фосфорной кислоты (уд. веса 1,5)	11 мл
Аммония нацернокислого	10 г

Раствора декстрина (1:2) 500 мл

С. И. Шур предлагает следующую рациональную рецептуру травящих растворов для алюминия.

	Раствор № 1	Раствор № 2
Фосфорной кислоты	20 мл	14,2 мл
Уксусной кислоты	—	2,8 "
Декстрина	100 г	100,0 г
Воды	900 мл	900,0 мл

ЛИТЕРАТУРА

«Материаловедение полиграфического производства», под редакцией А. Д Троицкого и др., том I, гл. VII, Гизлэгпром, 1935.

В. В. Пуськов, Фотомеханика, Гизлэгпром, 1936.

Ю. П. Золотницкий, П. А. Попрядухин и А. П. Сафонов, Технология плоской печати, Гизлэгпром, 1936.

Ю. К. Лауберт, Фотомеханические процессы, Гизлэгпром.

П. И. Суворов, Литография и офсет, Гизлэгпром, 1932.

А. П. Крылов, Цинкография, Гизмвестпром, 1938.

А. Синегуб-Лавренко, Крахмальное травление офсетных печатных форм, «Полиграфическое производство», 1940 (10).

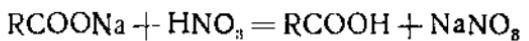
V. ЛИТОГРАФСКИЕ ТУШЬ И КАРАНДАШИ

Литографские туши и карандаши в хромолитографской работе служат для получения рисунка на печатной форме. Наносить рисунок можно непосредственно на шлифованный, гладкий, а также на корнованный камень или на специальную переводную бумагу (корн-папир и др.), обеспечивающую дальнейший перенос рисунка на поверхность камня. Литографскую тушь применяют также для корректуры изображения на плоских металлических формах (цинк и алюминий).

Основное назначение туши и карандаша состоит в образовании на печатной форме участков, не смачивающихся водой при увлажнении. Кроме того, эти участки должны хорошо воспринимать печатную краску и защищать поверхность камня или металла от действия кислот, содержащихся в травящих растворах.

В состав туши и карандашей входят стеарин, сажа, мыло, воск, канифоль и другие вещества. Стеарин, сало и мыло обеспечивают образование на поверхности металла или камня печатающих элементов (рисунка), отталкивающих воду и восприни-

мающих краску. Воск, канифоль и шеллак защищают печатающие элементы (рисунок) от действия кислоты травящего раствора. Канифоль и шеллак придают туши твердость, предохраняющую ее бруски от поломки при натирании. Но избыток шеллака и канифоли делает тушу чрезмерно твердой и хрупкой, что затрудняет ее натирание на поверхность бледечка и дальнейшее растворение. Мыло обеспечивает смешивание туши с водой за счет образования весьма тонкой, устойчивой эмульсии. Как известно, мыло является хорошим эмульгатором. В процессе травления мыло, содержащееся в туши, вступает в химическую реакцию с азотной или другими кислотами по схеме:



мыло	азотная кислота	свободная жирная кислота	азотнокислый натрий
------	--------------------	--------------------------------	------------------------

В результате реакции происходит образование свободной жирной кислоты на поверхности слоя туши, что также повышает прочность слоя туши. Но содержание в туши мыла никогда не должно превышать 25%, так как при работе тушию с избытком мыла могут иногда растворяться тонкие детали рисунка печатной формы во время промывки пластины водой после травления.

Сажа придает туши и карандашу черный цвет, что позволяет ясно различать наносимый на печатную форму рисунок. Кроме того, сажа повышает механическую прочность и кислотоупорность слоя карандаша или туши. Недостаточное количество сажи — причина серого цвета туши. Избыток сажи вызывает растрескивание туши и понижение ее устойчивости по отношению к травящим веществам, карандаши же начинают крошиться.

Литографские туши и карандаши изготавливают в настоящее время на 1-м красочном заводе треста «Полиграф». Полиграфические предприятия туши и карандаши самостоятельно изготавливают редко.

Литографская тушь производства 1-го красочного завода треста «Полиграф» имеет следующий состав (в процентах):

Воска пчелиного	36,4
Мыла ядового обезвоженного	24,6
Шеллака	2,7
Канифоли	1,6
Сала бараньего	20,0
Сажи газовой	14,7

Техника изготовления литографской туши состоит в сплавлении и тщательном перемешивании всех компонентов. Изготовление, или, как говорят, «варку» туши нужно производить в вытяжном шкафу, приспособленном для работ с легко воспламеняющимися веществами. Нужно соблюдать самые строгие правила техники противопожарной безопасности (иметь под рукой огнетушитель, ящик с песком, асbestosовое одеяло и тому подобные средства).

Литографская тушь поступает в продажу в виде брусков черного цвета, весом не более 100 г каждый, завернутых в пергамент-

ную бумагу и упакованных по 10 шт. в картонные коробки. Бруски литографской туши слегка размягчаются в руках и поддаются небольшому изгибу.

Доброта качественная тушь должна обладать следующими свойствами:

1. Хорошо натираться на блодце и при смешении с дестиллированной водой давать однородную тонкую взвесь.

2. Жидкая тушь 13%-ной концентрации должна легко стекать с пера. Жидкая тушь, нанесенная на литографский камень, должна высыхать при комнатной температуре: а) в точках — в течение 1 часа, б) в штрихах — в течение $1\frac{1}{2}$ час. и в) в сплошных заливках — в течение 3 час.

3. Жидкая тушь 13%-ной концентрации не должна изменять свою вязкость при стоянии в течение суток при комнатной температуре.

4. Слой туши, нанесенный на поверхность литографского камня, должен быть достаточно устойчивым по отношению к действию травящих растворов. Так, поверхность камня, закрытая слоем туши даже в виде тонких штрихов, по истечении суток не должна травиться в результате действия травящего средства следующего состава: азотной кислоты (39° Be) — 2,7 г, декстрина — 10 г и воды дестиллированной — 100 мл.

Литографские карандаши. 1-й красочный завод треста «Полиграф» вырабатывает три сорта литографских карандашей: № 1 — твердые, № 2 — средней твердости и № 3 — мягкие.

Карандаши изготавливают по следующему рецепту (в процентах):

Воска пчелиного	35,7
Мыла ядового обезвоженного	28,3
Сала бараньего	6,1
Стеарина	21,8
Сажи газовой	8,1

Техника изготовления карандашей несколько отличается от технологии изготовления литографской туши. Расплавленную однородную карандашную массу нагревают до температуры воспламенения и зажигают пары. В зависимости от продолжительности горения получают ту или иную твердость карандашей, т. е. чем продолжительнее горение, тем тверже будет карандаш.

Карандаши поступают в продажу упакованные в картонные коробки, по 10 шт. в каждой. Твердость карандашей характеризуется номером, указанным на этикетке.

Доброта качественные литографские карандаши должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Иметь однородное строение, без раковин и посторонних включений.
2. При очинке не крошиться и давать тонкую стружку.
3. При рисовании хорошо ложиться на корнованную поверхность камня или поверхность корн-папира, давая равномерную тушевку.
4. Хорошо сниматься иглой при корректировании рисунка.

5. Слой литографского карандаша, нанесенный на поверхность литографского камня, должен быть достаточно устойчив по отношению к действию травящих растворов. Слой литографского карандаша не должен стравливаться даже в тонких штрихах. Испытание прочности штрихов карандаша производят так же, как и испытание литографской туши.

Литографская тинктура предназначена для удаления слоя туши после первого травления или слоя краски в процессе перекатывания плоской печатной формы, т. е. для замены тонкого слоя туши или недостаточно прочного слоя краски другим слоем, более прочным и кислотоупорным. Перекатывание формы повышает прочность печатающих элементов и обеспечивает их сохранение при довольно энергичных глубоких травлениях.

Литографская тинктура, вырабатываемая в настоящее время 1-м красочным заводом треста «Полиграф», — темная подвижная жидкость.

Тинктуру получают растворением при нагревании нефтяного битума и солидола в скипидаре по следующему рецепту (в процентах):

Битума (марка III)	13,6
Солидола 1	4,7
Скипидара	81,7

При изготовлении переводной тинктуры необходимо строго соблюдать меры предосторожности, так как скипидар очень огнеопасен. Пары скипидара вредны для здоровья. Изготовление тинктуры нужно производить в вытяжном шкафу. Категорически воспрещается изготовление тинктуры на электрической плитке или на голом огне. Нужно иметь под рукой огнетушитель, ящик с песком, асбестовое одеяло и другие противопожарные средства.

Доброта качественная тинктура должна удовлетворять следующим основным условиям:

- 1) не смешиваться с водой;
- 2) хорошо смывать литографскую тушь, карандаш или краску с поверхности плоской печатной формы (литографский камень, цинк и алюминий);
- 3) хорошо зажиривать рисунок на литографском камне, цинке и алюминии.

После испарения тинктуры на печатающей поверхности плоской формы образуется тонкий слой солидола и битума. Солидол повышает устойчивость печатающих элементов. Битум облегчает последующее накатывание краски и повышает ее кислотоупорность.

Литографскую тинктуру хорошего качества можно приготовить также по одному из следующих рецептов (в процентах):

¹ Солидолом, тавотом или мадней называют густую мазь, состоящую из смеси очищенного минерального масла с мылами. Мыла являются кальциевыми солями жирных кислот, полувысыхающих и невысыхающих растительных масел или животных жиров. Более подробные сведения о солидоле см. в книге Березина, Парилова и Спасского «Материаловедение полиграфического производства», ч. 1, Гизлэгпром, 1939.

	А	Б
Асфальта сирийского	5,2	7
Канифоли	—	7
Воска пчелиного	3,6	7
Сала говяжьего	3,6	—
Скипидара	87,6	69

ЛИТЕРАТУРА

Э. Валента, Сырье и материалы в полиграфическом производстве, Гизлэгпром, 1934.

П. И. Суворов, Литография и офсет, Гизлэгпром, 1932.

Ю. И. Золотницкий, П. А. Попрядухин и А. П. Сафонов, Технология плоской печати, Гизлэгпром, 1936.

VI. РЕЗИНОВОЕ ПОЛОТНО

При офсетном способе печатания слой краски, нанесенный на печатную форму, передается не непосредственно на бумагу, а сперва на резину, и только с последней переходит на бумагу. Поэтому свойства резины и ее качество имеют существенное влияние на качество печатной продукции.

Положительными свойствами резины являются:

- 1) эластичность, т. е. способность легко изменять свою форму под действием различных внешних сил (например, при растягивании, сдавливании, скручивании), а после прекращения действия этих сил быстро принимать свою первоначальную форму;
- 2) непроницаемость для жидкостей и газов;
- 3) большая механическая прочность.

Эти три свойства чрезвычайно цепны для офсетного способа печатания.

Эластичность резины позволяет ей достаточно полно, равномерно и точно воспринять изображение с печатной формы при минимальном натиске и передать его на поверхность бумаги. Наконец, благодаря эластичности резины возможно печатание на бумагах, имеющих сильно шероховатую поверхность.

Непроницаемость для различных жидкостей позволяет легко удалять с поверхности резины слой краски и производить последующее печатание краской другого цвета. Непроницаемость резины гарантирует также неизменность размеров резинового полотна при различных климатических условиях (колебания температуры и влажности воздуха).

Большая механическая прочность резины обеспечивает получение соответствующих тиражей.

Из недостатков резины с точки зрения процесса печатания нужно отметить ее растворимость в нефтяных, каменноугольных и др. растворителях (например, в бензине, бензоле и скипидаре), что следует всегда учитывать при выборе печатных красок и смывающих средств.

Резиновое офсетное полотно, или, как его иначе называют, резиновая пластина для полиграфической промышленности, состоит из нескольких слоев прорезиненной и прочно спрессованной ткани

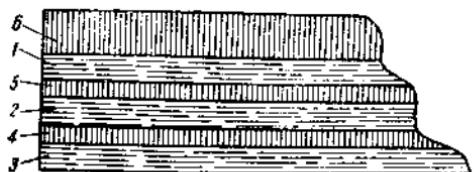


Рис. 12. Схема лоперечного разреза резинового полотна

1, 2 и 3—прорезиненные тканевые прокладки; 4 и 5—резиновые прокладки; 6—наружный резиновый слой

ния искажения изображения, скольжения и т. п. Тканевая основа резко снижает эластичность резинового полотна и связанную с ней деформацию печатающих элементов.

Пластины офсетной резины по заказу полиграфической промышленности могут быть изготовлены любых размеров, но не более 1450×1450 мм. Наибольшим распространением пользуются пластины следующих четырех типов, различающихся между собой по толщине и количеству прокладок (табл. 9).

Таблица 9

Типы резиновых пластин

Тип пластины	Толщина пластины (в мм)	Количество прорезиненных тканевых прокладок	Количество резиновых слоев пластины	Толщина резинового слоя пластины (в мм)
I	1,8	3	1	0,55
II	1,2	3	2	0,30
III	2,2	4	1	0,55
IV	3,0	6	1	0,55

Допуски размеров для каждого типа пластины показаны в табл. 10.

Таблица 10

Допуски размеров резиновых пластин (в мм)

Тип пластины	Толщина пластины (в мм)	Допуски по длине и ширине пластины	Допуски по толщине пластины	Допуски по толщине резинового слоя пластины
I	1,8	± 10	+0,3; -0,2	$\pm 0,1$
II	1,2	± 10	+0,1; -0,1	$\pm 0,1$
III	2,2	± 10	+0,3; -0,2	$\pm 0,1$
IV	3,0	± 10	+0,3; -0,2	$\pm 0,1$

Ткани, идущие для изготовления пластин, должны удовлетворять следующим требованиям (табл. 11).

Таблица 11

Требования к тканям для резиновых пластин

	Для пластины II типа	Для пластины I, III и IV типов
Прочность по основе полоски шириной 50 × 200 мм (в кг)	Не менее 32	Не менее 60
То же по утку (в кг)	26	65
Удлинение (в %): по основе	Не более 9	Не более 20
утку	13	9
Толщина (в мм)	0,20 ± 0,02	0,52 ± 0,1

Основным сырьем для получения резины является каучук. Каучук представляет собой сок различных растений — каучуконосов. Почти весь каучук, поступающий на мировой рынок, получается из хевеи (семейства молочайных) с южноазиатских плантаций и очень незначительное количество — из дикой хевеи (Бразилия). Сок каучуконосов подвергают несложной химической обработке, которая вызывает его свертывание. Свернувшийся сок высушивают и пропускают через вращающиеся один другому на встречу металлические валики и нарезают в виде листов. В таком виде натуральный каучук поступает на резиновые заводы.

Производство натурального каучука сосредоточено в руках группы крупных капиталистов, владеющих каучуковыми плантациями. Натуральный каучук до последнего времени широко импортировался в страны (в том числе и в СССР), не имеющие собственных каучуковых плантаций. Теперь в СССР производятся: 1) широкое культивирование растений — каучуконосов и 2) изготовление синтетического, или искусственного, каучука.

Советский натуральный каучук теперь получают из растений: кок-сагыз, тау-сагыз, хондрилла (Казахстан) и украинского ваточника (Украина). Качество каучука, получаемого из большинства этих растений (например, из кок-сагыза), не уступает качеству лучших сортов импортного натурального каучука.

В СССР разработаны два промышленных способа изготовления синтетического каучука. По способу, разработанному акад. С. В. Лебедевым, каучук получают переработкой винного спирта, а по способу, разработанному проф. Б. В. Бызовым, каучук получают переработкой нефтяных продуктов. В СССР построено несколько заводов синтетического каучука. Планом третьей пятилетки предусмотрено дальнейшее развитие промышленности синтетического каучука.

Резину производят путем механической и химической обработки каучука. Каучук в чистом виде почти не применяется, так как он обладает рядом недостатков: затвердевает на морозе, расплывается от нагревания и способен впитывать воду.

Резиной называют каучук, химически обработанный серой и смешанный с различными наполнителями (сажей, окисью цинка, мелом и др.). Резина, в отличие от каучука, тугоплавка, неспособна впитывать воду, обладает значительно более высокой механической прочностью и более устойчива к действию растворителей (к керо-

сину, бензину и др.). В керосине резина набухает, а в бензине немного растворяется. Для офсетных резиновых полотен наиболее пригоден не натуральный, а синтетический каучук, менее разбухающий от печатных красок и смывающих растворов.

Химический процесс соединения каучука и серы происходит при нагревании и называется вулканизацией. Для получения мягкой резины (например, офсетной) вводят не более 5—7% серы, а для получения твердой резины (эbonиты) — до 30%. Наполнением придают резине ряд ценных свойств. В зависимости от назначения резины вводят тот или иной наполнитель. Так, например, примесь небольшого количества окиси цинка (около 5%) значительно повышает сопротивление резины на разрыв при большом удлинении. Прибавление сажи значительно повышает крепость резины на разрыв и истирание, но одновременно уменьшает ее эластичность. Прибавление мела, свинцового глета и животного клея вызывает повышение стойкости резины к действию растворителей.

Процесс изготовления офсетной резины сводится к следующему. Преждевсильно вулканизованный каучук размягчается в смесителях или на специальных машинах — вальцах. Вальцы состоят из двух массивных пустотелых цилиндров (валиков), врачающихся навстречу одни другому с различной скоростью. После размягчения вулканизованного каучука в смесители или на вальцы вводят в определенной последовательности необходимые для данной смеси наполнители. Смесь вулканизованного каучука и наполнителей, т. е. резину, охлаждают в чанах с водой.

Листовую (лентообразную) резину изготавливают на каландрах. Каландры представляют собой группу пустотелых валов, расположенных в вертикальной плоскости и врачающихся навстречу один другому с одинаковой скоростью. От величины зазора между вальцами зависит толщина резины, поэтому зазор между вальцами регулируют с большой тщательностью.

Резину выпускают в виде длинных листов толщиной от 0,2 до 5 мм. Офсетная резина имеет толщину в 1,2—3 мм. Листы резины склеивают с текстильной основой на обычных склеивающих машинах. Текстильная основа в свою очередь состоит из прорезиненных склеенных 3—6 тканевых прокладок (слоев сурового льняного полотна). Прорезиненная ткань, состоящая из нескольких слоев, отличается равномерностью толщины, ровностью поверхности и значительной механической прочностью. К офсетному резиновому полотну предъявляют следующие требования:

1) однородность резинового слоя; поверхность слоя резины должна быть гладкой; на поверхности должны отсутствовать ино-родные зерна, раковины, морщины, углубления, выпуклости, трещины и тому подобные дефекты;

- 2) равномерная толщина;
- 3) минимальное растяжение;
- 4) достаточная эластичность резинового слоя;
- 5) достаточная прочность на истирание;
- 6) устойчивость по отношению к связующим веществам красок (олифам и маслам);

7) прочность соединения (склейки) наружного резинового слоя с прорезиненной тканью, а также прочность склейки прокладок из прорезиненной ткани;

8) офсетное резиновое полотно должно иметь форму правильного прямоугольника с ровно обрезанными краями;

9) наружная тканевая сторона пластины не должна иметь утолщений ниток, узлов, рваных концов, торчащих ниток, складок; кромки пластины не должны гофрироваться.

На резиновое полотно для офсетной печати имеется стандарт Главрезины 1670/18-37, утвержденный в 1936 г. В стандарте указаны следующие технические условия, которым должно удовлетворять доброкачественное резиновое полотно.

Технические условия. 1. Прокладки прорезиненной ткани, а равным образом прокладочная резина с прилегающей прорезиненной тканью должны иметь прочное, равномерное сцепление между собой по всей площади пластины, не давая расслоений как на краях пластины, так и в середине. Прочность сцепления между прокладками в нормальных условиях должна быть не менее 1,5 кг на 1 см ширины, а между резиновым накладочным слоем и прорезиненной тканью — не менее 0,6 кг на 1 см ширины.

2. Прочность пластин толщиной в 1,20 мм при трех прокладках должна быть не менее 1500 кг на 1 м ширины пластины; прочность пластин при толщине в 1,80 мм при трех прокладках должна быть не менее 3500 кг на 1 м ширины; прочность пластины при толщине в 2,20 мм при четырех прокладках должна быть не менее 5600 кг на 1 м ширины пластины; прочность пластины при толщине 3 мм при шести прокладках должна быть не менее 8800 кг на 1 м ширины пластины.

3. Пластина, натянутая на барабан, может вытягиваться по окружности барабана, сохраняя одинаковую толщину; вытяжка пластины по длине не должна превышать 5% ее первоначальной длины.

Сопротивляемость пластины вытягиванию в нормальных условиях определяется усилием, вызывающим удлинение пластины на 5% первоначальной длины. У пластины шириной в 1 м это усилие не должно быть меньше:

Типа I толщиной в 1,8 мм	200 кг
II : : : 1,2 : : :	180 :
III : : : 2,2 : : :	220 :
IV : : : 3,0 : : :	450 :

4. Пластины должны быть устойчивы к действию керосина и офсетных красок, не давая значительного набухания резины, отслаивания ее от ткани и расслаивания тканевых прокладок. Толщина пластины после непрерывного смазывания керосином резинового наружного слоя пластины в течение 1 часа при температуре 15—20° не должна увеличиваться более чем на 18%, а при погружении образца пластины на 1 час в керосин — не более чем на 28%.

Глава вторая

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ПЕЧАТИ

I. ПОЛИГРАФИЧЕСКИЕ ЛАКИ

Лакирование оттисков имеет целью улучшение внешнего вида печатной продукции, приданье блеска, повышение яркости красок и т. п. Кроме того, установлено, что лакирование повышает свето-прочность оттисков, прочно закрепляет на бумаге слой краски, предохраняет краску от действия атмосферных условий и т. п.

Полиграфические лаки состоят из раствора смолы в спирте или другом подходящем растворителе. Закрепление лака на лакируемой поверхности почти во всех случаях (за исключением лакирования оттисков на металлизированных бумагах и тому подобных невпитывающих материалах) в первую очередь происходит за счет впитывания некоторого количества лака в бумагу. В дальнейшем полное закрепление (высыхание) лака происходит за счет испарения спирта или другого растворителя.

Полиграфические лаки обычно содержат 40—50% смолы и 50—60% растворителя. В случае применения хрупких смол в состав лака иногда добавляют небольшое количество пластификатора. Пластификаторами называют различные вещества, например невысыхающие масла (касторовое и др.), уничтожающие хрупкость пленки.

В качестве смолы для изготовления лаков применяют шеллак, манильский копал и др. Эти смолы являются предметом импорта, а поэтому в настоящее время их иногда заменяют синтетической смолой — идитолом. Однако идитол желтеет под влиянием света.

Примерная рецептура полиграфических лаков следующая (в процентах):

Лак № 1019

Идитола	53
Канифоли	39
Спирта винного—сырца	8

Лак густой № 10-а

Сантарарака	29
Живицы	8
Лака копалового	35
Спирта винного—сырца	28

Лак густой № 10-б

Идитола	24
Саккиза	20
Канифоли	8
Спирта винного—сырца	48

Лак густой № 10-в

Копала манильского	18
Сандарака	30
Спирта винного—сырца	43
Скипидара	4
Ацетонистого спирта	5

Лак жидкий № 19-а

Копала манильского	19
Сандарака	23
Спирта винного—сырца	49
Скипидара	4
Ацетонистого спирта	5

Лак жидкий № 19-б

Идитола	22
Саккиза	18
Канифоли	9
Спирта винного—сырца	51

К полиграфическим лакам предъявляют следующие требования:

1) бесцветность;

2) однородный состав без осадков и посторонних соринок;

3) вполне определенные: вязкость, липкость и скорость высыхания, обеспечивающие нормальное выполнение процесса лакирования печатной продукции;

4) пленка после высыхания не должна давать отлипа;

5) пленка после высыхания должна обладать достаточной эластичностью и не трескаться при сгибании оттисков;

6) пленка не должна желтеть, становиться хрупкой, липкой и т. д. при длительном хранении печатной продукции или при продолжительном ее освещении солнечным светом.

II. ПАСТЫ И ДРУГИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА

1. Паста Андрианова

Иногда печатная олифа, входящая в состав красок, не содержит соответствующего количества свободных жирных кислот, необходимого для поддержания прочности печатающих элементов печатной формы. В этом случае краска вызывает преждевременный износ печатной формы: печатающие элементы формы становятся невосприимчивыми к краске, отпечатки бледнеют и ослабевают и форма дает пониженную тиражность (на производстве это явление называют: «краска гонят перевод»). Чаще всего «гонят перевод» краски, затертые на нейтральных нефтяных олифах. Для устранения этого явления, если оно не вызвано содержанием в краске твердого, грубого пигмента (в этом случае краска шлифует печатную форму), целесообразно прибавлять к краске небольшие количества пасты Андрианова или жирных (например, олеиновой) кислот.

Жидкую олеиновую кислоту можно смешивать непосредственно с краской, а твердую стеариновую кислоту нужно предварительно растворить при нагревании в олифе или льняном масле (кислоты —

30—35%, олифы или масла—65—70%). Полученный раствор вводят в краску в небольших количествах.

Паста Андрианова представляет собой мазеобразный однородный продукт, получаемый растворением в льняной слабо-слабой олифе стеарина, ядового мыла и солидола с последующим добавлением мыльного спирта.

В настоящее время 1-й красочный завод выпускает две пасты, имеющие следующий состав (в процентах):

	Паста № 1	Паста № 2
Стеарина	2,7	18,3
Мыла ядового	21,2	18,3
Солидола	—	37,0
Олифы льняной слабо-слабой	67,6	11,7
Мыльного спирта	8,5	14,7

Паста № 2 значительно гуще пасты № 1 и сильнее зажиривает печатающие элементы, так как содержит сравнительно большее количество стеарина и мыла. Паста Андрианова, помимо зажиривания печатающих элементов, способна понижать липкость красок («смягчать» краски), что также в некоторых случаях улучшает печатные свойства красок и предупреждает преждевременное ослабление перевода.

В продажу паста Андрианова поступает в железных банках емкостью от 3 до 6 кг.

Техника изготовления паст состоит в расплавлении стеарина, солидола и тонко наструганного ядового мыла в льняной слабо-слабой олифе с последующим разжижением полученной смеси мыльным спиртом. Мыльный спирт обычно получают омылением каустической содой льняной слабо-слабой олифы и последующим растворением полученного мыла денатурированным спиртом. Для изготовления мыльного спирта берут следующие материалы: олифы — 36%, соды кальцинированной 1,9%, воды — 28,4 и денатурированного спирта — 33,7%.

2. Антитон

При печатании литографским или офсетным способом краска начинает иногда закатывать пробельные места печатной формы, — как говорят, краска «тенит», «зажиривает», «салит».

Чаще всего причина зажиривания краской формы заключается в повышенном содержании в краске свободных жирных кислот; действуя на влажные места печатной формы, они придают ей способность воспринимать краску. Обычно для предотвращения зажиривания в краску добавляют небольшие количества мела, магнезии и прозрачных белил. Но наиболее эффективным средством, предупреждающим зажиривание печатной формы (образование тона), будет паста «антитон», изготовленная по следующей рецептуре (в процентах):

Нашатырного спирта (уд. веса 0,950) . .	9,4
Олифы льняной слабой	58,6
Воды дестилированной	32,0

Нашатырный спирт разбавляют водой, затем постепенно при энергичном перемешивании добавляют его в олифу. Таким образом получается паста, представляющая собой устойчивую эмульсию типа «вода в масле».

Иногда дефект зажиравания возникает из-за неподходящей консистенции красок; менее консистентные краски гораздо легче зажиравают форму, чем густые.

Зажиравание перевода может происходить и при печатании нормальными красками в том случае, если пробельные участки печатной формы не обладают достаточной устойчивостью или печатная форма недостаточно увлажняется в процессе печатания.

3. Вареное масло

Вареное масло — высокосортное льняное, очищенное от примесей, масло, из которого удалена вода нагреванием до 150°. Вареное масло в тонком (принятое в печати) слое на невпитывающей поверхности (металл, стекло) при нормальных условиях температуры и влажности воздуха высыхает в течение 3—5 суток. Выпускаемое заводами треста «Полиграф» вареное масло содержит 4% сиккатива. Это масло высыхает в тех же условиях в течение 24 час.

Вареное масло прибавляют в небольших количествах к печатным краскам для понижения их вязкости, уменьшения липкости и изменения других свойств.

Вареное масло целесообразно прибавлять только в цветные и черные краски, содержащие линяющую или другую высыхающую олифу.

4. Антирезин

Зарезинивание краски заключается в постепенном ее загустевании и потере текучести. Это загустевание может быть настолько сильным, что печатная краска превращается в твердую резинообразную массу. Печатные краски, хранимые в оригинальной упаковке, не должны «зарезиниваться» при нормальных условиях в течение года. По истечении этого срока некоторые печатные краски могут зарезиниться. Многие краски, сами по себе не способные зарезиниваться, при смешении с другими начинают зарезиниваться.

Зарезинившуюся краску можно исправить прибавлением от 5 до 20% антирезина, в зависимости от степени зарезинивания краски, и последующим однократным растиранием на краскотерке. Увеличение дозы антирезина в красках для плоской печати более 20% может привести к засаливанию печатной формы. Прибавление антирезина при изготовлении печатных красок во многих случаях предупреждает их зарезинивание.

Антирезин не замедляет скорости высыхания печатных красок.

Антирезин по внешнему виду напоминает среднюю линяющую олифу. В состав антирезина входят резинат кальция, канифоль и линяное масло.

Доброкачественный антирезин должен обладать следующими свойствами.

1. Вязкость 3-мм шариком	70—12 сек.
2. Коэффициент рефракции (при 20°)	1,51—1,52
3. Цвет по нодометрической шкале	150—300
4. Кислотное число	30—49
5. Удельный вес (при 20°)	0,99—1,00

Методика контроля вязкости, цвета, кислотного числа и удельного веса приведена в книге Березина, Парилова и Спасского «Материаловедение полиграфического производства», раздел «Печатные олифы», ч. I, Гизлегпром, 1939 г.

Способ изготовления антирезина. В металлический котел загружают стандартную светлую канифоль, которую затем нагревают до 170°. При этой температуре в расплавленную канифоль постепенно всыпают необходимое количество гашеной извести Ca(OH)₂. Извести отвешивают с таким расчетом, чтобы перевести в резинат (кальциевую соль абиетиновой кислоты) только около одной четверти общего количества канифоли (обычно 94% канифоли и 6% гашеной извести). После засыпки извести и окончания реакции образования резината, характеризуемого отсутствием вспенивания, содержимое котла выливают в металлические противни и охлаждают. После охлаждения смолу размалывают и растворяют в льняном масле в соотношении: смолы — 48% и масла — 52%.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. И. Золотницкий, П. А. Попрядухин и А. П. Сафонов, Технология плоской печати, Гизлегпром, 1936.
 П. И. Суворов, Литография и офсет, Гизлегпром, 1932.
 Технология плоской печати, Гизлегпром, 1936.
 Э. Валента, Сырье и материалы в полиграфическом производстве, Гизлегпром, 1934.
 А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, М.—Л., 1939.
 Н. Я. Прянишников и Н. Д. Демьянов, Жиры и воска, ГНТИ, 1932.
 «Материаловедение полиграфического производства», под редакцией А. Д. Троицкого и др., т. I, Гизлегпром, 1935.
 Е. Ф. Беленький, Технология пигментов и лаков, ОНТИ, Химтеоретиздат, Ленинград, 1938.
 Г. Вагнер. Красочные пигменты, ОНТИ, Химтеоретиздат, 1935.
 С. С. Наметкин, Химия нефти, часть I, Химиздат — ОНТИ, 1933; часть II «Переработка и происхождение нефти», ОНТИ, 1935.
 А. Г. Попич, Нефтяное товароведение, ОНТИ, 1937.
 Большая техническая энциклопедия.
 И. С. Голиков, и Ф. Л. Ушаков, Производство спиртовых лаков, Госхимиздат, 1940.
 П. П. Козлов и др., Масляные лаки, слизи и синкавиты, Госхимиздат, 1939.
 Б. И. Березин, А. В. Парилов и Н. А. Спасский, Материаловедение полиграфического производства, Гизлегпром, 1939.
 Б. И. Березин и Т. Н. Малова, Технический справочник-каталог печатных красок и вспомогательных средств, изд. треста «Полиграф», М., 1940.
 И. С. Голиков и Ф. Л. Ушаков, Производство спиртовых лаков, Госхимтехиздат, 1940.

Глава третья

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

I. БИТУМЫ И АСФАЛЬТЫ

Б и т у м ы являются продуктами переработки нефти. А с ф а ль-
т а м и называют хрупкие, высокоплавкие продукты, встречающиеся
в земной коре (естественные асфальты) или получаемые переработ-
кой нефтяных остатков (искусственные асфальты). Битумы по срав-
нению с асфальтами имеют более низкую температуру плавления и
меньшую твердость и хрупкость.

Химический состав асфальтов и битумов до сих пор еще очень
мало изучен. Сложные соединения, входящие в их состав, разде-
ляют на более или менее резко разграниченные группы — асфаль-
тенов, смол и масел, выделяемых из битумов и асфальтов различ-
ными растворителями.

А с ф а льт е н ы — твердые, хрупкие, неплавкие вещества от
темнобурого до черного цвета. Удельный вес асфальтенов выше
единицы. Получаются они в результате конденсации нескольких
молекул нефтяных смол.

Н е ф т я н ы е с м о л ы — обычно тягучие, полутвердые веще-
ства, от красновато-бурового до буро-черного цвета, с температурой
плавления ниже 100° С. Удельный вес около единицы. Смолы рас-
творяются почти во всех обычных органических растворителях.
Нефтяные смолы образуются из нефтяных масел вследствие весь-
ма сильной конденсации и окисления воздухом молекул нефтяных
масел. Смолы склонны в большей или меньшей степени к дальней-
шей конденсации и окислению, превращаясь вследствие этого
в асфальтены.

М а с л а играют сравнительно второстепенную роль разжижаю-
щей среды, в которой растворяются смолы, а также частично на-
бухают и растворяются асфальтены.

Соотношение этих составных частей и определяет физические
свойства битумов и асфальтов. Например, если в битуме или
асфальте больше асфальтенов и меньше масел, то они тверды,
хрупки, тугоплавки. Наоборот, если битум содержит мало асфаль-
тенов и много масел и смол, то он тягуч и имеет сравнительно низ-
кую температуру плавления.

1. Битумы

Как уже указывалось выше, битумы получают переработкой
нефти. После отгонки от нефти бензина и керосина получают ма-

зут. Если от мазута отогнать некоторое количество нефтяных масел, то в остатке получится довольно густая вязкая масса черного цвета—масляный гудрон. Если же от масляного гудрона произвести еще более глубокий отбор так называемых нефтяных масляных фракций, то в остатке получится нефтяной битум в виде довольно твердой смолы черного цвета. Нефтяной битум любой твердости можно получить окислением (продувкой воздуха) масляного гудрона. Битум, полученный отгонкой масел, называют остаточным, а полученный окислением — окисленным.

В зависимости от твердости (пенетрации) и температуры размягчения нефтяные битумы разделяют на пять марок (сортов).

	М а р к и				
	I	II	III	IV	V
Пенетрация (при 25° и нагрузке в 100 г в течение 5 сек.) (по Ричардсону) ¹	160—200	90—120	40—70	20—40	10
Температура размягчения по Кремер-Сарнову (в °С)	30	40	50	70	90—110

Битум в смеси с песком служит для заливания мостовых. В электротехнической промышленности битумы применяют для изоляции.

Применение битумов в полиграфии. Нефтяные битумы довольно широко применяют для изготовления искусственных олиф, черных печатных красок и для изготовления искусственных асфальтов. Битумы идут для изготовления литографских тинктур, применяемых как смывающее средство при перекатке печатных форм и в других случаях. Из битумов изготавливают кислотоупорные лаки для выкравывания цинкографских клише и для защиты оборотной стороны и краев клише от действия травящих растворов.

2. Асфальты

Сирийский асфальт отличается высокой чистотой и не нуждается в дальнейшей очистке. В продаже встречается в виде больших кусков черного цвета с своеобразным запахом. Он хрупок, при растирании дает порошок и почти не содержит примесей. Сирийский асфальт плавится при температуре около 130°, но уже при температуре 50—60° размягчается. Его удельный вес при 15°—1,103. Асфальт легко растворяется в скапидаре, бензоле, бензине, керосине, сероуглероде и хлороформе; растворим частично в спирте, эфире и других растворителях. Асфальт нерастворим в щелочах и разведенных кислотах.

Сирийский асфальт встречается на берегах и поверхности Мертвого моря, в Сирии, где он выносится в море горячими ключами и всплывает на поверхность. Величайшее местонахождение асфальта находится на острове Тринидад (около Венесуэлы) в виде асфальтового озера площадью в 46 га и глубиной до 41 м. В СССР наи-

¹ Глубина погружения иглы пенетрометра установлена в десятих долях миллиметра (см. Методы испытания битумов).

более известные месторождения асфальтовых пород находятся в районе Самарской Луки, в Бугульминском кантоне Татарстана, а также в Крыму. Асфальтовые породы найдены также в окрестностях Сухуми, в Гаграх, близ Баку и др.

Сирийский асфальт — продукт импортный и в данное время заменен без качественных потерь искусственным асфальтом.

Искусственный асфальт, по внешнему виду и свойствам подобный сирийскому, получают окислением битума кислородом воздуха. Исходным продуктом для получения асфальта служит краснодарский битум марки III (пенетрации 40—70).

Битум загружают в котел, нагревают до температуры 250—270° и продувают компрессором воздух. В результате 20—24-часового нагревания и продувки битум превращается в твердый асфальт с температурой плавления около 150°. Он полностью растворяется в скипидаре и бензине.

Исходный битум и полученный из него асфальт имеют следующий состав (в процентах):

	Б и т у м	А с ф а л ъ т
Асфальтены	20	40
Смолы	33	38
Масла	47	22

Применение асфальта в полиграфии. Асфальт находит различное применение при изготовлении печатных форм посредством травления:

а) порошкообразный асфальт (чистый или в смеси с канифолью) применяется для запудривания при травлении печатной формы (с целью предохранения штрихов и точек от подправления);

б) асфальт служит составной частью красок для выкрывания при травлении автотипий.

Кроме того, асфальт применяется в производстве литографской туши и карандашей, в производстве печатных красок (например, красок для глубокой печати), в качестве основной составной части различных тинктур для смывки перевода. Наконец, асфальтовый порошок применяется в литографии и офсете для повышения кислотоупорности копировальных и переводных красок.

II. СМОЛЫ

1. Шеллак

Шеллак — продукт жизнедеятельности некоторых тропических лакдающих насекомых. Эти насекомые, тысячами покрывающие стволы и ветви лакового дерева (*Ficus*, *Croton* и др.), прокалывают хоботком растение и высасывают из него сок, который служит им пищей. Продукты переработки этого сока, выделяемые насекомыми, представляют собой шеллак.

Шеллак снимают с коры деревьев и подвергают переработке с целью удаления механических примесей, окраски, а иногда и выделения так называемого шеллачного воска. Сырой, т. е. не подвергнутый этой обработке, шеллак иногда называют штоклаком.

Добывают шеллак главным образом в Индии, на Суматре и Малайских островах.

Цвет сырого шеллака (штоклака) — от светло- до темнокоричневого и даже до красно-коричневого. В нем часто встречаются примеси коры и древесины, которые попадают в шеллак при его отдирании от коры дерева.

Удельный вес сырого шеллака около 1,4. Сырой шеллак имеет примерно следующий состав (в процентах):

Смолы (основная часть шеллака)	до 75
Красящих веществ	7
Шеллачного воска	6—12
Различных примесей (древесины, воды и прочих веществ)	12

По химическому составу смола шеллака представляет собой смесь эфиров сложных органических кислот со свободными органическими кислотами. Воск шеллака по составу похож на пчелиный.

Для получения торговых сортов сырой шеллак измельчают и промывают водой с целью удаления красящего вещества, которое более или менее полно переходит в раствор. Однако этим способом не удается извлечь красящее вещество полностью. Для более полного удаления красящего вещества прибегают к химическим методам отбелки.

Для отделения механических примесей смолу в расплавленном состоянии фильтруют через фильтрпрессы или более примитивно — через мешки. После удаления механических загрязнений в случае необходимости производят удаление остатков краски фильтрованием спиртового раствора шеллака через животный уголь, отбелкой хлорной известью или сернистым газом.

Чем светлее шеллак, тем он более ценится в лако-красочном производстве. Однако белый шеллак при продолжительном хранении постепенно теряет свою способность растворяться в спирте.

В некоторых случаях, например для того, чтобы сделать шеллак полностью растворимым в спирте, необходимо из шеллака удалить воск. Тогда шеллак растворяют в растворе едкой щелочи; при этом воск всплывает на поверхность и его удаляют из раствора. Шеллак осаждают из раствора соляной кислотой.

Существует несколько сортов шеллака, различающихся преимущественно степенью очистки и происхождением. Цвет шеллака колеблется от белого до темнокоричневого. В зависимости от цвета различают четыре сорта шеллака: белый, бледный, оранжевый и темный. Белый сорт шеллака получают химической отбелкой, остальные же сорта — промывкой водой.

Температура плавления шеллака 100—115°C. Кислотное число, по разным сведениям, — от 56 до 64 и даже 73 (для белого); иодное число — от 7,5 до 11.

Шеллак растворим полностью или почти полностью в этиловом, метиловом и амиловом алкоголе, ледяной уксусной кислоте, дихлоридрине, бензальдегиде и анилине; частично растворим в хло-

роформе, эфире, ацетоне, мало растворим в энхлоргидрине, бензоле, жирных маслах, петролейном эфире, сероуглероде и скипидаре. Азотная и другие минеральные кислоты шеллака не растворяют.

Довольно часто в шеллак примешивают канифоль, с целью фальсификации. В подобных случаях для установления наличия канифоли пользуются относительно плохой растворимостью шеллака в петролейном эфире, который растворяет около 3% шеллака и 90% канифоли; можно также воспользоваться серным эфиром и четыреххлористым углеродом, которые, растворяя канифоль, не растворяют шеллака. Определением кислотных и иодных чисел можно также выявить присутствие канифоли, так как кислотные и иодные числа канифоли гораздо выше, чем шеллака.

Шеллак имеет очень широкое применение в технике, так как является одной из наиболее высокосортных смол. В лако-красочной промышленности шеллак применяют для изготовления наиболее высокосортных лаков, политур, сургуча, замазок. Кроме того, шеллак имеет значение в промышленности граммофонных пластинок и в электропромышленности.

Применение шеллака в полиграфии. Шеллак применяют для изготовления наиболее высокосортных спиртовых лаков для лакирования печатных изделий. Шеллак—основная составная часть так называемых «холодных» эмалей, применяемых при изготовлении цинковых клише. Он входит в состав наиболее высокосортных кислотоупорных лаков, применяемых для выкравывания цинковых клише, а также для наклейки бумаги на металл.

2. Канифоль

Канифоль (гарниус) — твердая, хрупкая стекловидная смола от слабожелтого до бурого или даже черного цвета. Канифоль получают путем переработки живицы. Если на коре ствола сосны или пихты сделать глубокие надрезы, то через эти поврежденные места вытекает пахучая, почти бесцветная, липкая смола с довольно резким, но приятным запахом. Эта смола называется живицей.

Живица состоит из раствора твердой смолы—канифоли—в скипидаре. Канифоли в живице содержится около 75%, а скипидара — около 25%. Живица на воздухе теряет часть скипидара, превращаясь в «серу», или «серку».

Если живицу или серку нагревать, то содержащийся в них скипидар испарится, и останется твердая, хрупкая, стекловидная канифоль.

Чем светлее и прозрачнее канифоль, тем выше ее качество. Цвет и прозрачность канифоли зависят от качества исходного сырья (серки и др.) и способа ее переработки.

Лучшие сорта канифоли получают из живицы или серки путем отгонки скипидара (при помощи водяного пара). Более темную канифоль получают экстракционным способом. Этот способ состоит в том, что мелко раздробленные сосновые шишки обрабатывают растворителем (обычно бензином). Смолистые вещества при этом переходят в раствор. Из полученного раствора отгоняют раствори-

тель и возвращают его в производство, а от оставшейся смолистой массы отгоняют скипидар.

Канифоль на 85—90% состоит из смеси смоляных кислот. Остальные 10—15% — неомываемые вещества, на которые не действуют даже крепкие щелочи при кипячении. Кислоты канифоли называют абиетиновыми.

Канифоль хорошо растворяется в спирте, скипидаре, бензине и других органических растворителях. При нагревании она хорошо растворяется в керосине и машинном масле. На этом основано производство наиболее простых канифольных олиф для невысыхающих (закрепляющихся на оттисках за счет впитывания) черных типографских красок. Температура плавления канифоли зависит от способа ее получения и содержания примесей. Хорошая светлая подсочная канифоль плавится при температуре около 70°. Экстракционная канифоль содержит в себе много посторонних смолистых примесей и плавится при более низкой температуре, например, при 52—55°. Канифоль имеет удельный вес 1,08—1,09. Кислотное число ее 145—170; число омыления 160—180; иодное число 155—180 и даже 200 (для высших светлых сортов).

Стандартная подсочная канифоль (ОСТ 3011) должна обладать следующими свойствами:

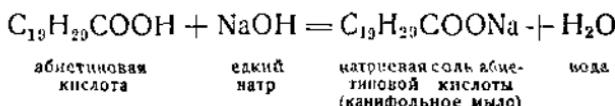
1. Быть прозрачной и по цвету соответствовать маркам стандартной шкалы. Устанавливаются четыре ступени цвета канифоли: темная, оранжевая, желтая и светлая, каждая из которых делится на марки:

Темная	Оранжевая	Желтая	Светлая
B, D, E и F	G, H и I	K, M и N	Wg, WW и X

2. Влаги не более 1%.
3. Золы не более 0,05%.
4. Посторонних механических примесей не более 0,1%.
5. Температура размягчения не ниже 65°.
6. Кислотное число не ниже 160°.
7. Неомываемых веществ не более 9%.
8. Летучих, отгоняемых с паром, не более 0,1 мл.

Уксусная кислота канифоль растворяет. Минеральные кислоты на канифоль не действуют; на этом основано запудривание канифольным порошком (мукой) печатающих элементов плоской печатной формы перед травлением с целью повышения кислотоупорности красочного слоя.

После запудривания и нагревания печатающих элементов (обычно паяльной лампой или другим способом) порошок канифоли расплывается и покрывает поверхность печатающих элементов тонкой, равномерной, плотной, блестящей пленкой. При обработке едкой щелочью канифоль дает соли абиетиновой кислоты — канифольные мыла. Реакция протекает по схеме:



Абиетиновая кислота реагирует с известью, глетом и пиролюзитом (перекисью марганца). В результате реакции абиетиновой кислоты с окислами металлов образуются соли (резинаты), применяемые для изготовления сиккативных средств. Абиетиновая кислота при температуре 280—300° вступает в реакцию с глицерином, в результате которой образуется глицериновый эфир абиетиновой кислоты. Глицериновый эфир имеет по сравнению с канифолью ряд преимуществ: он является нейтральным продуктом, обладающим значительно меньшей липкостью по сравнению с канифолью. Эфир канифоли применяют как суррогат естественных тропических смол (копалы и др.), для приготовления красок глубокой печати и других печатных красок.

Канифоль упаковывают в деревянные бочки емкостью в 200 кг или фанерные барабаны емкостью в 100 кг, причем вес тары не должен превышать 10% веса нетто.

Применение канифоли в полиграфии. В плоскогравийных и цинкографических цехах перед травлением печатных форм для запудривания слоя печатной краски (с целью повышения ее кислотоупорности) применяют тонко измельченную канифоль (канифольную муку). Измельчение больших партий канифоли производят на шаровых мельницах, а небольших количеств—вручную в обычных фарфоровых лабораторных ступках. Размалывание производят при возможно низкой температуре. После размалывания канифоль просеивают через металлические тонкие сетки для отделения от канифольной муки грубых, недостаточно растертых комочеков канифоли.

Канифоль входит также в состав порошков для припудривания копий, применяемых при изготовлении цинкографических клише. Например, в цинкографических цехах применяют порошок для припудривания следующего состава: канифоли — 35%, асфальта — 45% и воска пчелиного — 20%. Для изготовления этого порошка все составные части расплавляют в кастрюльке и тщательно перемешивают. После остывания массу растирают в ступке и просеивают через сито. Преимущество этого порошка перед чистым асфальтом заключается в том, что он имеет более низкую температуру плавления.

Канифоль применяется для изготовления канифольных олиф, сиккативов и других препаратов.

Растворенную в льняном масле канифоль иногда применяют как средство, для восстановления зарезиненных красок.

III. ГУММИАРАБИК

Гуммиарабик (аравийская камедь)—засохший сок некоторых африканских акаций, на коре которых он накапливается в виде бледножелтых прозрачных кусков различной формы. Гуммиарабик растворяется в воде (на 1 весовую часть гуммиарабика нужно не менее 2 весовых частей воды). Удельный вес чистого гуммиарабика 1,35—1,60. Водные растворы гуммиарабика—клейкие жидкости со слабой кислой реакцией, образуют осадки при смешении с раствором свинцового сахара, спирта и т. д.

Смешанный с двухромовокислыми солями, он образует по высыпанию светочувствительный слой. При действии света хромированный гуммиарабик теряет свою гигроскопичность и в холодной воде не растворяется. По химическому составу гуммиарабик—кислая кальциевая соль арабиновой кислоты (арабиновая кислота имеет формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$). Водные растворы гуммиарабика быстро покрываются плесенью, поэтому к ним рекомендуется прибавлять немного дезинфицирующих веществ (фенол, салициловая кислота). Иногда гуммиарабик фальсифицируют примесью муки. Примесь муки можно легко обнаружить, погружая в раствор испытуемого гуммиарабика фильтровальную бумагу, смоченную раствором очень небольшого количества иода в иодистом калии (слабожелтого цвета). В случае наличия муки (крахмала) бумага окрашивается в синий цвет.

Водные растворы гуммиарабика применяют иногда как склеивающее вещество. Ввиду того что гуммиарабик является импортным и дорогим продуктом и может быть легко заменен другими kleящими веществами, для склеивания его у нас не применяют.

В плоской печати гуммиарабик применяют при изготовлении литографских и офсетных нечленных форм. Тонкий слой гуммиарабика, нанесенный на поверхность пробельных мест плоской печатной формы, сообщает им гидрофильные свойства.

В настоящее время гуммиарабик с успехом заменяют стандартным декстрином.

В цинкографии при травлении клише французским способом слоем водного раствора гуммиарабика покрывают пробельные места цинковой пластины после затравки. Влажный гуммиарабик вследствие его гидрофильности отталкивает жир и жирные краски, что позволяет накатывать краску перед травлением, не смывая слоя копировальной краски с рисунка.

IV. ДЕКСТРИН

Декстрином называют продукт, получаемый из крахмала при нагревании его с разбавленными кислотами (ОСТ 205). Продукт же, получаемый посредством нагревания одного крахмала (без кислот), называется «лейогом». В обычной речи такого различия не делают и оба продукта называют декстрином.

Под влиянием высокой температуры крахмал химически видоизменяется и приобретает способность растворяться в воде. При нагревании одного крахмала образование декстрина происходит при температуре 160—200°, при добавлении же малых количеств кислоты температура декстринирования крахмала понижается до 125—150°.

Выработка декстрина (лейогома) нагреванием без кислот производится мелкими заводами. Крахмал загружают в горизонтальный железный барабан. Внутри барабана находятся лопасти, насаженные на ось, которая выходит наружу барабана и кончается ручкой. Барабан окружен кирличной кладкой и обогревается горячими топочными газами. При обжарке, которая длится 5—6 час., рабочий вращает ручку мешалки и перемешивает крахмал. Готовый декстрин

выгружают, просеивают и упаковывают в мешки. Таким способом получается темный декстрин невысокого качества.

Хороший стандартный декстрин вырабатывают на крупных благоустроенных заводах. Производственный процесс заключается в следующих операциях. Например, на 100 кг крахмала берут 150—200 мл соляной кислоты плотностью до 20° Bé, растворенной в двойном количестве воды. Подкисленный крахмал высушивают, просеивают и загружают в аппарат для декстринирования. Стенки аппарата нагревают горячим сурепным маслом или же перегретым паром.

Внутри аппарата имеется механическая мешалка. Декстринирование длится 4—5 час., в зависимости от сорта декстрина. Так, белый декстрин нагревают 3—3 $\frac{1}{4}$ часа при 125°, а светло-желтый 4—4 $\frac{1}{4}$ часа при 155°. Готовый декстрин выгружают из аппарата, охлаждают и просеивают, а крупку, оставшуюся на ситах, измельчают на дезинтеграторе. Просеянный декстрин увлажняют до стандартной влажности (10%) и упаковывают в мешки.

В лито-офсетных цехах декстрин применяют при изготовлении плоских печатных форм, а в переплетно-брошировочных—для изготовления kleев. Декстрин используется в качестве kleящего вещества и в ряде других отраслей промышленности.

V. МОРСКИЕ ГУБКИ

Морские губки («естественные», или «греческие») представляют собой упругую, эластичную массу с огромным количеством пор. Губки, применяемые в литоофсетном производстве, не что иное, как скелеты особого типа животных, живущих в море. Принадлежность губок к животному миру была окончательно установлена только в середине XIX в.

Главную массу губок вылавливают в восточной части Средиземного моря, а также в Красном море и у южных берегов Австралии.

Губки имеют тарелкообразную или конусообразную форму и в зависимости от месторождения и других условий достигают величины в 15, 30 и даже 50 см. Окраска губки колеблется от соломенно-желтого до темнокоричневого и красного цвета. Качество губки меняется в зависимости от месторождения. Наиболее высокосортной является губка, выловленная у берегов Сирии, так как она отличается нежностью, плотностью, прочностью и правильностью формы. Австралийские губки вследствие своей хрупкости принадлежат к наиболее низким сортам.

Скелеты губок, применяемых для технических целей, состоят из белкового вещества сапонгина и некоторого количества кремнекислоты. Губки, скелеты которых состоят из углекислого кальция, кремнекислоты или из сапонгина, но с большим содержанием кремнекислоты (глубоководные, стеклянные губки), не имеют технического применения вследствие своей твердости. По химическому составу сапонгин очень близок к шелку, а также к покровам насекомых и ракообразных (хитин) и принадлежит к числу коллагенов.

Тонкие нити сапонгина переплетаются между собой и образуют прочный упругий остов, который вследствие своего тонковолокнистого строения может быть сжат до весьма малого объема. Сапонгин нерастворим в воде, спирте, скипидаре и тому подобных жидкостях. Он достаточно устойчив по отношению к кислотам при нормальной температуре. При продолжительном кипячении в разбавленной серной кислоте сапонгин превращается в лейцин и гликоколь. На сапонгин не оказывает влияния непродолжительное действие щелочи, в то время как длительное действие щелочи и мыльной воды, особенно при нагревании, повышает мягкость губки и делает ее слизистой. Сильное нагревание губки вызывает слипание волосок, а следовательно, приводит к уменьшению пористоты.

Отличительным свойством губки, благодаря которому она и получила широкое техническое применение, является ее способность впитывать различные жидкости. Некоторые сорта губок впитывают до 3245% воды, в то время как хлопковая ткань способна впитать только до 495% воды, а льняная—до 561%.

Выловленные губки подвергаются обработке для удаления известковых включений, корки и слизистого тела животного. Для этого их выколачивают, погружают в теплый раствор соды, а затем в 10%-ный раствор соляной кислоты, что обеспечивает удаление слизистого тела и известковых включений.

В некоторых случаях губки подвергают отбеливанию перекисью водорода, сернистым газом, марганцевокислым калием и тому подобными веществами.

Губки могут быть разведены искусственно. Для этого нужно разрезать губку на мелкие куски и прикрепить их к дну ящика с отверстиями. Этот ящик нужно погрузить на дно моря. В этих условиях губки начинают развиваться. Однако разведение губок требует значительных капиталовложений, так как губки растут очень медленно и достигают промышленных размеров только через семь лет.

Морские губки применяются в лито-офсетном производстве при обработке печатной формы (травление, гуммирование, квасцевание и т. п.).

VI. ПАРАФИН

Очищенный парафин—бесцветное или белое твердое кристаллическое вещество без всякого запаха и вкуса. Общая формула парафинов: C_nH_{2n+2} . В Советском Союзе промышленное производство парафина организовано из парафинистых нефтей. Сырьем для получения парафина могут служить также буроугольный деготь и другие продукты. В зависимости от температуры плавления, колеблющейся от 40 до 60° и выше, различают парафины: мягкий, среднетвердый и твердый. Температура вспышки парафина 160—165°. При 350—400° парафин разлагается.

Расплавленный парафин—бесцветная или желтоватая, прозрачная, легко подвижная жидкость. После плавления застывает в прозревающую массу кристаллического строения. Кристаллическое строение отличает парафин от церезина (парафин кристаллизуется

в форме пластинок, а церезин—в форме игл). Парафин тверже сала, но мягче воска. Обычно твердые парафины более прозрачны и имеют стеклянный блеск. Мягкие — менее прозрачны и матовы. При обычновенной температуре парафин не оставляет жирного пятна на бумаге.

Удельный вес при нормальной температуре 0,869—0,915. При продолжительном нагревании на воздухе выше 150° парафин поглощает кислород; при перегонке частью разлагается с образованием жидких углеводородов.

Парафин хорошо растворяется в бензине, керосине, хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире, сероуглероде и растительных маслах; сплавляется в однородную массу с воском, стеарином, смолами и растительными и животными твердыми жирами. Парафин не изменяется от действия кислот, исключая азотную и хромовую.

Свойства стандартных сортов парафинов (ОСТ НКТП 3960), полученных из дистиллатов парафинистых нефтей, указаны в табл. 12.

Таблица 12
Свойства нефтяных парафинов

Признаки	Сорта очищенные (рафинированные)						Сорта неочищенные (спичечный)
	А	Б	В	Г	Д	Е	
1 Внешний вид	Белая кристаллическая масса без запаха и вкуса			Белая кристаллическая масса без запаха			Кристаллическая масса желтого цвета
2 Температура плавления (по Жукову) в градусах не ниже	54	52	50	51	50	49	42
3 Содержание масла (по Гольде) (%) не более	1,0	1,1	1,3	2,0	2,5	2,5	5,0
4 Цвет в марках (по Штаммеру) не более	1,5	1,5	1,5	4	4	4	Не нормируется
5 Стабильность цвета не желтеет на рассеянном свете в продолжение (в днях)	7	7	7	4	4	4	То же

Очищенные сорта парафинов не должны содержать растворимых кислот и щелочей и механических примесей.

Парафин отпускается в виде плит в мешках, в виде стружек в деревянных бочках или ящиках (бочки должны быть снабжены железными обручами), а также наливается в цистерны. На бочках, ящиках и мешках должна быть марка завода.

Большое количество парафина идет для изготовления свечей. Кроме того, его употребляют для приготовления парафинированной бумаги, для парафинированных кондитерских этикеток, для аппретуры кожи, тканей, он применяется также в спичечном производстве и во многих других случаях. Так как кислоты на него не действуют, то он применяется там, где необходимо предохранить какие-либо предметы от действия кислот (например, на полиграфических предприятиях— для пропитки полов, ванн и т. п. в травильных от-

делениях цинкографий). В полиграфии парафинированную бумагу применяют для покрытия свежеотпечатанных оттисков (в качестве прокладки), чтобы избежать отмарывания. Парафин входит в состав красок, применяемых для изготовления копировальных бумаг и машинописных лент. Парафин идет для изготовления искусственных вазелинов и для других технических целей.

Применение парафина в полиграфии. В полиграфии парафин применяют в качестве добавки в печатные краски для понижения их липкости. Чтобы удобнее было вводить парафин в краски, его предварительно растворяют при нагревании в льняном масле в соотношении 1 часть парафина и 1 часть масла. Парафин можно прибавлять в краску в очень небольших количествах, так как он понижает прочность слоя краски на оттиске; при избыточном количестве парафина слой краски на оттиске, даже окончательно высохший, держится непрочно и легко стирается. Парафин—основная часть жидких препаратов, наносимых методом пульверизации (разбрзгиванием) на поверхность свежеотпечатанных оттисков в целях предупреждения отмарывания.

VII. ВАЗЕЛИН

Вазелин—однородное мазеобразное вещество, свободное от кокочков и зерен, дающее при намазывании на стекло прозрачную пленку. Различают естественные и искусственные вазелины.

Естественный вазелин представляет собой смесь твердых и жидких продуктов, извлеченных из парафинистых нефтей (сурханская, грозненская и др.), т. е. нефтей, содержащих парафин. Для получения естественного вазелина нефтяные остатки, кипящие выше 300°, подвергают перегонке с водяным паром; при этом из остатков извлекается вазелин. Вазелин очищают от примесей фильтрованием через фильтрующие порошки (например, через животный уголь), или обработкой серной кислотой и другими веществами. Цвет вазелина колеблется от белого до темнокоричневого, что зависит от степени очистки. Хорошо очищенный вазелин не имеет ни запаха, ни вкуса. Неочищенный (технический вазелин) имеет запах нефти. На воздухе вазелин не изменяется и не горькнет. Вазелин совершенно не обладает способностью высыхать. Вазелин хорошо растворяется во всех растительных и эфирных маслах, в бензине, керосине и минеральном масле. В воде и глицерине нерасторвим. Мало растворим в 96%-ном винном спирте. Химический анализ показал, что вазелин содержит только углерод (около 86 $\frac{1}{2}$ %) и водород (около 13 $\frac{1}{2}$ %). При отжатии при помощи пористых тел (неклееной бумаги, кирпича и т. д.) вазелин распадается на жидкую и твердую части. Щелочи и кислоты, даже крепкие, на вазелин не действуют. Эти признаки дают возможность не только быстро отличить вазелин от всякого другого жирного вещества, но даже позволяют открыть в вазелине малейшую их примесь.

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает три сорта естественных вазелинов, различающихся как степенью очистки, так и другими свойствами. Наименьшее количество загрязнений

ний содержит медицинский вазелин марки «А» (ОСТ 3815). Свойства естественных вазелинов даны в табл. 13.

Таблица 13
Свойства естественных вазелинов

	Признаки	Медицинский «А»	Медицинский «Б»	Технический
1	Цвет	Белый	Желтый	Темнокорич.
2	Температура каплепадения (по Уббелоде) не ниже (в градусах)	37	37	40
3	Реакция (присутствие минеральных кислот и щелочей)	Нейтральная	Нейтральная	Нейтральн. или слабощелочная
4	Золы не более (в %) . . .	0,02	0,02	0,04
5	Кислотность органическая, выраженная в миллиграмммах едкого кали, не выше	0,28	0,28	0,28

Доброкачественный вазелин не должен содержать воды и механических примесей; взятый на стеклянную палочку при + 20° вазелин должен тянуться в прозрачную нить или «полотно» и не расплываться. При растворении в четырехкратном количестве обезвоженного бензина при 50° вазелин должен давать прозрачный раствор и при стоянии не выделять осадка.

Вазелин искусственный по внешнему виду мало отличается от естественного. Природный вазелин размягчается при 35—40° и постепенно при повышении температуры переходит в жидкое состояние, в то время как искусственный плавится мгновенно. Искусственный вазелин получают сплавлением парафина или церезина с хорошо очищенными нефтяными маслами. Искусственный вазелин высокого качества получают сплавлением 1 части церезина с 4 частями вазелинового масла. Консистенция искусственного вазелина зависит от количества содержащегося в нем парафина или церезина. Искусственный вазелин применяют наравне с естественным. Советская промышленность вырабатывает три сорта искусственных вазелинов: белый «В/С», белый «В» и желтый.

Все эти вазелины должны хорошо растворяться при нагревании в четырехкратном количестве бензина, давать прозрачные растворы и при стоянии не выделять осадков. Должны иметь нейтральную реакцию с фенолфталеином. Кроме того, доброкачественные искусственные вазелины должны иметь следующие свойства:

	Белый «В/С»	Белый «В»	Желтый
Температура плавления (по Уббелоде)	45°	40°	39°
Омыляемые вещества и органические кислоты	Отсутствие	Отсутствие	--

Вазелин упаковывают в бидоны или новые деревянные бочки. Хранят вазелин в закрытых помещениях.

Применение вазелина в полиграфии. В полиграфии вазелин применяют как антисиккатив, как средство, замедляющее высыхание печатных красок. С этой целью в особо скоро сохнущие краски, например в милори, можно прибавлять до 2% вазелина. Примешивание в краски небольших количеств вазелина во многих случаях улучшает их раскатывание, накатывание и другие печатные свойства. Вазелин понижает липкость красок.

VIII. ВОСК ПЧЕЛИНЫЙ

Пчелиный воск представляет собой твердое, с зернистым изломом вещество, не растворимое в воде и холодном алкоголе, растворимое в жирах, сероуглероде, горячем эфире, бензине и скипидаре. В кипящем алкоголе и холодном эфире воск растворим частично. Кроме пчелиного воска известно еще несколько видов восков: карнаубский, спермацет, шерстяной, пальмовый, монтан и др., не имеющих практического применения в полиграфии.

Воски во многих отношениях сходны с жирами; они растворимы в бензине и других органических растворителях, горючи, в расплавленном состоянии дают на бумаге жирное пятно. Воски, подобно жирам, являются соединением жирных кислот со спиртами. Отличие восков от жиров по химическому составу состоит в том, что жиры являются соединениями (иначе говоря, эфирами) жирных кислот с глицерином (многоатомным спиртом). Воски же являются соединениями жирных кислот с мерициловым, цериловым и другими одноатомными спиртами. Кроме того, в восках присутствуют высокоплавящиеся неомываемые углеводороды. Воски, как и жиры, с едким натром дают мыла. Но, в то время как мыла из жиров дают прозрачный раствор в воде, восковые мыла дают с водой белую эмульсию, что объясняется присутствием нерастворимых в воде высокоплавящихся спиртов.

Пчелиный воск — продукт выделения желез брюшка пчелы и служит для постройки сот. По выделении меда из сот выжиманием или центрифугированием соты перетапливают в воде, и примеси частью растворяются в воде, частью оседают на дно, воск же вслывает и застывает. Его отливают в виде кругов, или караваев. Полученный таким образом воск называется сырым, желтым, или ярым. Ярый воск желтого цвета, имеет запах меда.

Доброта качественный пчелиный воск имеет следующие свойства:

Удельный вес при 15°	0,960—0,970
Температура застывания	60—64°
Температура плавления	62—70°
Кислотное число	18—22
Число омыления	88—99
Иодное число	8—11
Неомываемые вещества	52—56

Вследствие дефицитности и сравнительно высокой цены пчелиного воска вырабатывают несколько сортов искусственного воска,

состоящего из смеси различных веществ (например, церезина, парафина, канифоли, стеарина, мела, серы и т. п.). Кроме того воскообразные вещества получают окислением парафина, хлорированием нафталина, гидрогенизацией касторового масла и др. способами. Некоторое количество собственно восков получают синтетическим действием на высокомолекулярные спирты хлорангидридами или ангидридами жирных кислот.

Для определения церезина и парафина в воске последний омыляют кипячением с крепкой спиртовой щелочью; при этом парафин и церезин остаются без изменения. Шарики из воска, содержащего церезин, плавают в смеси спирта с водой, в которой пчелиный воск тонет. Смола узнается по красному окрашиванию от нескольких капель крепкой серной кислоты. Эмульсия, образующаяся при кипячении воска с крепким содовым раствором, указывает на примесь жиров или стеарина.

Применение воска в полиграфии. В полиграфии пчелиный воск применяют для изготовления литографических переводных красок, туши, карандашей и различных паст. Присутствие воска в литографических и офсетных красках препятствует эмульгированию краски в воде. Иногда небольшое количество воска примешивают к печатным краскам для повышения их блеска на оттиске. Наличие воска в литографской туси, переводных красках и тому подобных препаратах повышает их кислотоустойчивость. Различные восковые препараты (например, раствор воска в пиронафте) понижают липкость печатных красок.

ЛИТЕРАТУРА

- В. Г. Георгиевский, К. А. Кузнецов, Т. В. Полянский, Полиграфические материалы, Гизлэгпром, 1940.
В. С. Киселев, Олифа и лаки, ОНТИ — Химтеоретиздат, 1935.
А. Я. Дринберг, Химия и технология пленкообразующих веществ, т. I, «Химия», ОНТИ — Химтеоретиздат, 1935.
Е. Ф. Беленький, Технология пигментов и лаков, ОНТИ — Химтеоретиздат, 1935.
«Технические нормы нефтепродуктов», изд. 7-е, переработанное и дополненное под редакцией П. А. Белоусова и М. М. Файнгар, ОНТИ, 1935.
Г. Д. Крейцер, Асфальт и его применение в технике, ОНТИ — Химтеоретиздат, Л., 1935.
М. М. Файнгар, Нефтяные битумы, их производство и применение, ОНТИ, 1932.
Э. Валента, Сыре и материалы в полиграфическом производстве, Гизлэгпром, 1934.
К. Эллис, Химия синтетических смол, т. I, вып. 1 и 2, ГОНТИ, М., 1938.
П. Шорыгин, Химия углеводородов, ОНТИ, 1938.
П. Бобков, Производство растворимого крахмала и декстрина, Гостехиздат, 1931.
С. С. Наметкин, Химия нефти, ОНТИ, 1940.
Прянишников и Демьянов, Жиры и воски, Госхимтеоретиздат, 1932.

Глава четвертая

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ¹

I. ОСОБЕННОСТИ ИСПЫТАНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Современные методы изготовления печатной формы базируются на применении ряда различных светочувствительных материалов. Около 90% печатных форм приготавляется непосредственно фотографическим путем, а для изготовления остальных 10% на том или ином этапе технологического процесса используют фотоматериалы. Ассортимент фотоматериалов чрезвычайно велик (например, фотобумаг советского производства имеется около 1500 сортов), а между тем от целесообразного выбора материала зависит успешность проведения всего технологического процесса.

Чем же руководствоваться при выборе фотоматериала для того или иного процесса? Обычный метод испытания других полиграфических материалов—химический анализ—здесь неприменим.

Часто практикуемый метод практического испытания фотоматериалов сопряжен с большой потерей времени и с риском получить неправильное представление о пригодности данного материала для данной работы. Например, фотопластинки, пригодные для изготовления негатива и диапозитива для глубокой печати, совершенно не пригодны для растровой фотографии. Практически нас обычно очень мало интересует химический состав испытуемого фотослоя, но зато существенно важными являются его светочувствительность, способность раздельно передавать детали изображения, характер потемнения, вызываемого действием света, и т. д. Следовательно, для полной характеристики фотослоя необходимо применять специальные методы испытания, отличные от методов испытания других полиграфических материалов.

Совокупность методов, применяемых для испытания фотослоев, часто называют сенситометрией (от лат. «сенсум» — чувствительность и греч. «метрон» — измеряю). Это название не вполне правильно, так как, испытывая фотослои, мы интересуемся не только их светочувствительностью, но также и рядом других свойств, например физическими свойствами проявленного изображения, чувствительностью к лучам света различных цветов и т. п.

Прежде чем описать отдельные светочувствительные материалы, необходимо ознакомиться с общими специфическими для фотослоев

¹ Эта глава написана В. В. Пуськовым.

методами испытания. Эти методы дают возможность количественно определять те или иные свойства фотослоев.

Основными свойствами всех фотоматериалов является их способность изменяться под влиянием света. В случае фотопластинок, пленок и бумаг это изменение состоит в том, что после действия света и соответствующей обработки (проявление, фиксирование, усиление, ослабление и т. п.) на этих материалах получаются некоторые потемнения вследствие отложения металлического серебра. Естественно, что в первую очередь нас интересует определение зависимости между действием света и получающимся в конечном счете потемнением.

Количественно эту задачу можно решить только в том случае, если мы испытуемый материал подвернем действию света в строго определенных условиях, причем количество света будет точно дозировано, а затем слой подвернем соответствующей обработке, также в стандартных условиях. Следовательно, для таких испытаний необходимо иметь:

1. Стандартный источник света.
2. Прибор, позволяющий точно дозировать количество света.
3. Прибор для измерения получаемых потемнений.

I. Источники света

В качестве стандартного источника света в настоящее время повсеместно применяют для испытания фотоматериалов свет электрической лампочки накаливания, перед которой помещается специальный светофильтр. Детали установки обсуждались на VII Международном фотографическом конгрессе (Лондон, 1928), и в настоящее время все сенситометрические испытания негативных фотоматериалов производятся с так называемым нормальным источником света¹.

Позитивные материалы, печатание которых обычно производится при искусственном электрическом свете, испытываются при свете электролампы без светофильтра. В СССР производством нормальных источников света занимается Научно-исследовательский фото-киноинститут (Москва).

Нормальный источник света монтируется в деревянном ящике 1 (рис. 13), находящемся на подставке 2. В передней стенке выступающей части ящика находится световое отверстие 6. Оно закрывается специальным затвором 7 перед началом экспозиции и по

¹ Нормальный источник света состоит из электрической лампы накаливания, имеющей цветовую температуру 2360° К, перед которой помещается светофильтр Дэвиса и Гибсона, приравнивающий поток лучистой энергии электролампы к излучению абсолютно черного тела при 5000° К. Светофильтр наливной и состоит из двойной стеклянной кюветы.

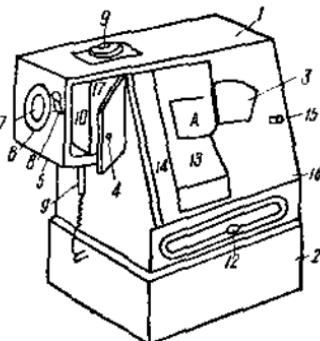


Рис. 13. Нормальный источник света

окончании ее — при помощи ручки 8 (в моделях, выпускаемых с 1939 г., на передней стенке прибора укрепляется револьверная головка для трех светофильтров, служащих для измерения цветочувствительности); в выступающей части прибора располагается камера 10 для жидкого светофильтра Девиса и Гибсона; в задней стенке камеры 10 имеется отверстие на уровне источника света, помещаемого в камере 11 (источник света центрируется при помощи головки 3 и закрепляется винтом 15). Обе камеры (для светофильтра и для источника света) закрываются дверцей 4. Далее идет помещение для амперметра с зеркальной шкалой 13. Камера для амперметра закрывается крышкой 16 с запором. В крышке сделано отверстие 3 для наблюдения за режимом лампы, который устанавливается путем передвижения ручки реостата 12 (в моделях 1939 г. добавлен второй реостат — для грубой установки режима лампы).

Следует отметить, что для правильного установления режима горения лампочки недостаточно одного амперметра, так как в процессе горения изменяются сопротивление нити и прозрачность колбы лампы. Поэтому контроль режима горения может быть точным лишь в первые 20—30 час. горения лампы, а в дальнейшем требует нового эталонирования.

2. Дозировка количества света

Для дозировки количества света применяют модуляторы экспозиции, часто не вполне правильно называемые «сенситометрами». Имеется много разнообразных конструкций таких приборов. В СССР для стандартных испытаний принят (с некоторым видоизменением) прибор, впервые предназначенный для этих целей Хёртером и Дриффельдом. Он состоит из металлического диска с рядом секторных вырезов (рис. 14). Этот диск помещается перед испытуемым светочувствительным слоем и приводится во вращательное движение (около 80 об/мин.). Перед диском помещается нормальный источник света. Свет, проходя через секторные вырезы диска, создает ряд увеличивающихся экспозиций на фотослое.

Общий вид сенситометра показан на рис. 15. Секторный диск вращается от двухфазного мотора мощностью в 25 вт и работающего при токе в 120 в при 2500 об/мин.; между мотором и секторным диском включено замедляющее устройство — ременная передача от мотора к оси червяка и червячная передача (1:8) на ось секторного



Рис. 14. Диск Хёртера и Дриффельда

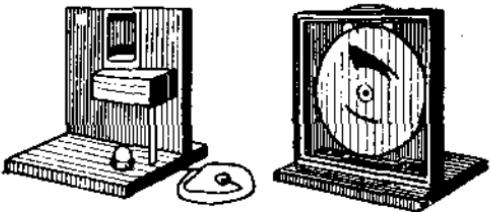


Рис. 15. Сенситометр Хёртера и Дриффельда

диска. Секторный диск сенситометра при этом вращается со скоростью 80 об/мин.

В ящике имеются два выреза: с одной стороны вырез для освещения при экспонировании, а с другой—вырез для кассеты с испытуемым светочувствительным материалом. Освещение происходит при открывании шибера,двигающегося по пазам внутри ящика.

Применение в качестве модулятора экспозиции вращающегося диска встречает ряд принципиальных возражений.

При пользовании прибором, подобным только что описанному, различные участки фотослоя будут освещаться различное время в зависимости от величины выреза на вращающемся диске, и, следовательно, на пластинке получится шкала времени. Между тем при практическом использовании фотослоев изображение строится из ряда участков различной освещенности, но время действия света для всей поверхности пластиинки остается постоянным, т. е. мы получаем шкалу освещенности. Вполне понятно, что принципиально является более правильным при испытании фотоматериалов использование шкалы освещеностей, а не шкалы времени.

Модуляторы экспозиции, дающие шкалу освещеностей (сенситометр Kodak, Джонса и др.), обычно бывают очень сложны, дороги и громоздки и поэтому широкого применения не получили.

В 1909 г. проф. Гольдберг предложил для получения шкалы освещеностей нейтрально-серый оптический клин. Этот прибор оказался весьма удобным и дешевым. Он состоит из клинообразного слоя окрашенной в серый цвет желатины, заклеенного между двумя микроскопическими стеклами (рис. 16).

Вполне понятно, что более толстый слой окрашенной желатины поглощает больше света, чем тонкий. Поэтому, если под таким клином проэкспонировать светочувствительный слой, то количества освещения на различных участках слоя будут закономерно уменьшаться от тонкого к толстому краю клина, причем время освещения для всех участков слоя будет одно и то же, т. е. мы получим шкалу освещеностей. Большим достоинством клина Гольдберга является также и то, что в нем можно получить очень большую широту экспозиций.

3. Обработка экспонированного материала

После того как исследуемый светочувствительный материал получит строго определенную экспозицию при стандартном источнике света с тем или иным модулятором экспозиции, приступают к дальнейшей обработке светочувствительного слоя. Для фотопленок, фотопластинок и фотобумаг существуют строго нормализованные условия обработки¹.

¹ Мокрокодлонные пластиинки, а также слои с солями хрома общепринятой методики испытания не имеют, и поэтому об испытании этих слоев ниже будут даны специальные указания.



Рис. 16. Схема нейтрального серого клина Гольдберга (в разрезе)

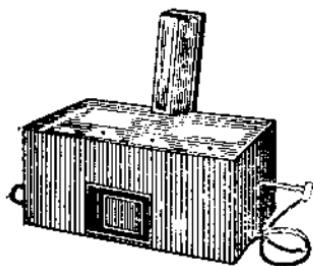


Рис. 17. Термостат для проявления сенситограмм (НИКФИ)

Можно также в том или ином частном случае при проявлении пользоваться любым другим проявителем (решение IX Международного фотографического конгресса, 1935 г.), но при этом необходимо точно указать рецепт примененного проявителя.

Для проявления испытуемого фотослоя в СССР выпускается специальный термостат НИКФИ (рис. 17) с терморегулятором и автоматическим покачиванием кюветы во время проявления.

После проявления, фиксирования и промывки фотослой подвергают исследованию для установления его основных производственных характеристик.

4. Понятие об оптической плотности

После обработки фотослоя в тех местах его, где действовал свет, отлагается то или иное количество металлического серебра. Весь анализ светочувствительных материалов, в сущности, сводится к выяснению зависимости между количеством света, упавшим на фотослой, и количеством металлического серебра, полученного в результате последующей обработки фотослоя.

Количество отложенного на негативе серебра можно было бы определять химическим путем, но этот способ дает величины, не имеющие практического значения (не говоря уже о кропотливости и длительности самого количественного анализа).

Негатив виоследствии используется в качестве объекта, с которого производится копирование на фотобумагу или печатную форму. Следовательно, для нас является важным не металлическое серебро слоя как таковое, а свойство мелкораздробленного металлического серебра поглощать свет и создавать те или иные потемнения. Хотя и имеется некоторая зависимость между количеством отложенного серебра и потемнением, практически важна только способность проявленного слоя поглощать падающий на него свет. Способность какого-либо слоя поглощать падающий на него свет выражается в особых единицах, называемых оптической плотностью. За единицу оптической плотности принят такой слой, который ослабляет падающий на него свет в 10 раз, т. е. 0,9 упавшего света поглощается слоем. Если сложить вместе два таких слоя, то свет ослабится в 100 раз, так как первый слой пропустил только 0,1 всего упавшего на него

Фотопластиинки, пленки и бумаги проявляются в стандартном проявителе, рекомендованном Шеллпардом и имеющем следующий состав:

Парааминофенола солянокислого	7,275 г
Сульфита безводного	50
Соды безводной	50
Воды до	1000 мл

Температура проявителя должна быть $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$. Во время проявления кювету нужно равномерно покачивать или по проявляемому слою проводить мягкой кистью.

Можно также в том или ином частном случае при проявлении пользоваться любым другим проявителем (решение IX Международного фотографического конгресса, 1935 г.), но при этом необходимо точно указать рецепт примененного проявителя.

Для проявления испытуемого фотослоя в СССР выпускается специальный термостат НИКФИ (рис. 17) с терморегулятором и автоматическим покачиванием кюветы во время проявления.

После проявления, фиксирования и промывки фотослой подвергают исследованию для установления его основных производственных характеристик.

света, а второй от этой десятой пропускает также только 0,1, оптическая же плотность такого слоя будет выражаться цифрой 2. Таким образом, оптическая плотность показывает, какое количество слоев, пропускающих каждый по 0,1 упавшего на него света, необходимо сложить, чтобы получить данное пропускание света. Оптическую плотность обычно обозначают буквой D .

Для измерения оптической плотности предложено много различных приборов, от самых простых, работающих по принципу фотометра Бунзена (бумага с жирным пятном), до автоматически регистрирующих аппаратов с фотоэлементами. Все эти приборы носят общее название — «денситометры». В этих приборах световой поток, прошедший через измеряемое место негатива (или отраженный в случае измерения плотностей на непрозрачных подложках), сравнивается с другим световым потоком, ослабляемым искусственно до совпадения с первым. Степень необходимого ослабления регистрируется, и, таким образом, определяется оптическая плотность исследуемого объекта. Денситометры для промера оптических плотностей на малых участках негатива (менее 1 мм^2) называются микроденситометрами или микрофотометрами.

В СССР наибольшим распространением пользуются денситометр Кэпстаффа (выпускаемый НИКФИ под маркой «ТК», типа Кэпстафф) и дензограф Гольдберга (также изготовленный НИКФИ). Значительно точнее этих приборов работает денситометр Мартенса, но ввиду того, что он требует поляризационного устройства (исследование ведется в поляризованном свете), денситометр Мартенса применяется на производстве значительно реже, но в исследовательских институтах этому типу приборов отдается предпочтение.

Денситометр ТК и дензограф Гольдберга работают по принципу так называемых клиновых денситометров, т. е. приборов, в которых затемнение одного из источников света производится путем перемещения оптического клина.

Определение оптических плотностей при помощи оптических клиньев осуществляется следующим образом. Два луча света I и II от одного или разных источников света направляются в глаз наблюдателя; один из этих лучей предварительно проходит через испытуемый слой, а другой — через оптический клин, который может передвигаться (рис. 18). Предположим, что при отсутствии испытуемого слоя равенство световых потоков I_1 и I_2 достигается при первом положении оптического клина. Очевидно, что при помещении испытуемого слоя на пути луча I свет будет им ослаблен и, для того чтобы снова достичь равенства световых потоков I_1 и I_2 , необходимо ослабить световой луч II путем передвижения оптического клина в положение второе (рис. 18). Положение оптического клина точно регистрируется специальной шкалой, на которой нанесены значения опти-

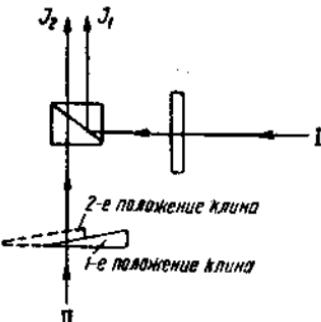


Рис. 18. Схема клинового денситометра

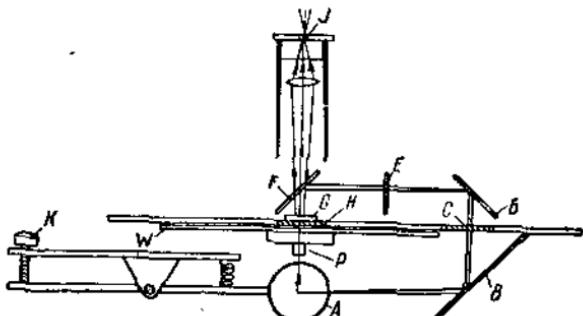


Рис. 19. Схема денситометра ТК

от зеркала *B*, проходит через закрытое молочным стеклом отверстие *C* в крышке прибора *H*, отражаясь с помощью зеркала *D* от полупрозрачного зеркала *F*, освещает сверху зеркало *G*, находящееся непосредственно под измеряемым негативом. Отраженный от зеркала *G* луч света возвращается вверх и, проходя сквозь полупрозрачное зеркало *F*, падает в глаз наблюдателя через окуляр *I*.

Другой луч света от той же лампочки *A* идет вверх, проходит через нейтрально-серый клин *W*, молочное стекло *H* и падает на измеряемый негатив. Пройдя через негатив, свет через маленькое отверстие (около $0,5 \text{ mm}^2$) в центре зеркала *G* и полупрозрачное зеркало *F* также попадает в окуляр прибора. Таким образом, все поле зрения окуляра, за исключением его середины, освещается светом, идущим в обход негатива и оптического клина. Середина же поля зрения освещается лучом, прошедшим через негатив и оптический клин.

Клин денситометра изготавливается фотографическим путем, причем на каждый экземпляр наносится индивидуальная шкала плотностей посредством предварительных промеров на каком-либо ином денситометре. Клин имеет кольцеобразную форму и вращается от руки за его край, выступающий из ящика прибора. Общий вид денситометра ТК показан на рис. 20.

Недостатком прибора является сравнительно ограниченная шкала

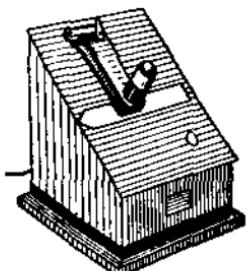


Рис. 20. Общий вид денситометра ТК (НИКФИ)

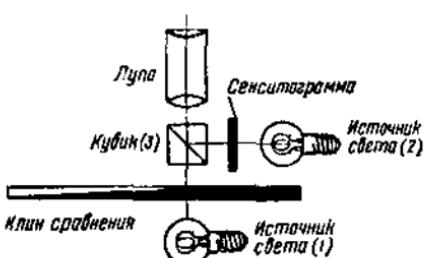


Рис. 21. Схема дензографа Гольдберга

ческой плотности испытуемого слоя, соответствующие тому или иному положению оптического клина.

Наиболее простым из клиновых денситометров является денситометр ТК. Схема прибора показана на рис. 19. Луч света от лампочки *A* отражается

плотностей (не выше $D = 3$), хотя практически с плотностями выше 3 редко приходится сталкиваться.

Более совершенным по конструкции является дензограф Гольдберга (также изготавляемый НИКФИ), так как в нем осуществлена полуавтоматическая регистрация наблюдаемых плотностей. Предельная плотность, возможная для промеривания, равняется 4,5, и промеры можно делать как в проходящем, так и отраженном свете. Дензограф Гольдберга работает путем применения оптического клина. Схема его показана на рис. 21. Две электрических лампочки 1 и 2 освещают стеклянный кубик 3, устроенный следующим образом. Стеклянный кубик распиливают по диагонали пополам. Одна из внутренних плоскостей покрывается серебром. В середине получившегося зеркала серебряный слой снимается в виде маленького кружка, и обе половинки кубика склеиваются вместе. Если теперь на этот кубик будет падать свет от лампочки 1, то средние лучи, проходя через отверстие в зеркале кубика, далее попадут в окуляр, освещая середину его поля зрения, крайние же лучи отразятся от зеркала и в окуляр не попадут. Наоборот, лучи света от лампочки 2, отразившись от зеркала, попадут в окуляр, освещая края поля зрения, а центральные лучи в поле зрения окуляра не попадут.

Если на пути световых лучей от лампочки 1 поставить подвижный нейтрально-серый оптический клин, а на пути лучей света лампочки 2 поставить измеряемый негатив, причем между лампочкой 1 и кубиком поместить оптический клин, то, очевидно, перемещая клин, можно подобрать такое место клина, где он будет пропускать столько же света, как и измеряемый участок негатива.

Прибор устроен таким образом, что измеряемые плотности автоматически регистрируются на специальном графике, вкладываемом в прибор (рис. 22). Кроме того, в приборе имеется еще третья лампочка, которая освещает при помощи двух маленьких зеркал измеряемый объект. Таким образом, можно промерять оптические плотности также и непрозрачных слоев (например, фотобумаг, готовых оттисков и т. п.).

5. Характеристическая кривая

Связь между двумя изменяющимися величинами проще и нагляднее всего выявляется при графическом изображении зависимости одной величины от другой. Хёртер и Дриффильд (1890 г.) использовали графический метод для выражения зависимости между

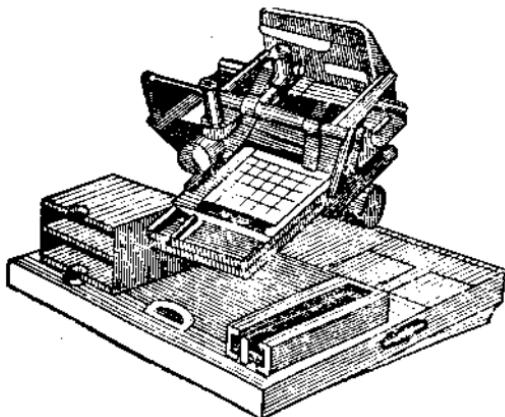


Рис. 22. Общий вид дензографа Гольдберга (НИКФИ)

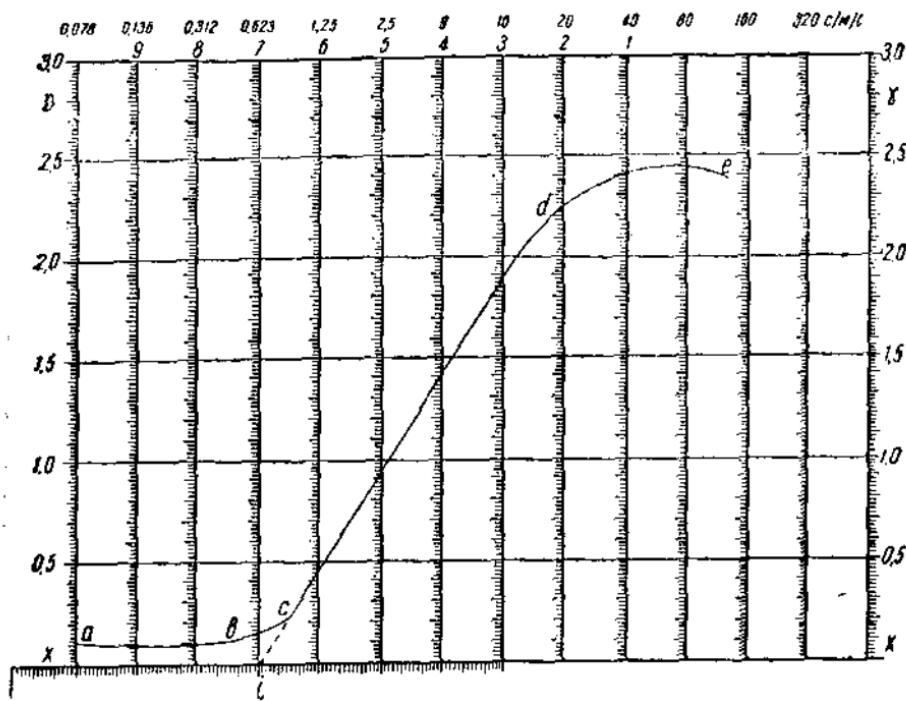


Рис. 23. График Хёртера и Дриффильда

потемнением фотослоя и количеством света, подействовавшего на этот слой.

На рис. 23 приведен типичный пример кривой, получившейся при таком способе выражения этой зависимости. Как видно из рисунка, при малых освещенностях кривая ac становится вогнутой по отношению к оси экспозиции (ось $x-x$) — это область недодержек. При слишком больших освещенностях кривая de становится выпуклой к оси экспозиции — это область передержек. Только средняя часть кривой cd , соответствующая сравнительно небольшому интервалу освещенностей, имеет вид прямой линии. Это область нормальных экспозиций, и этот участок кривой называется прямолинейным участком характеристической кривой фотослоя. Только в пределах прямолинейного участка характеристической кривой возможна правильная передача освещенностей снимаемого объекта. Изучение характеристической кривой позволяет сделать целый ряд выводов о свойствах фотослоя, имеющих большое значение для практического использования светочувствительного материала. Поэтому современное фотоматериаловедение дает заключение о пригодности того или иного фотографического препарата, а также и химикалий, применяемых для их обработки, почти исключительно на основании анализа характеристических кривых, причем в случае анализа фотослоя применяются стандартные растворы (проявитель, фиксаж и т. д.), состав которых рассматривался выше, а при ана-

лизе фотографических химикалий (проявляющее вещество, щелочь, сульфит и т. п.) берется фотослой с известными свойствами и на основании изменений в характеристической кривой, вызываемых испытуемыми препаратами, делают заключение о пригодности химикалий.

Основными свойствами, которые имеют практическое значение при анализе светочувствительных фотослоев, являются: 1) вуаль, 2) светочувствительность, 3) широта слоя, которая определяется непосредственно путем анализа характеристической кривой, 4) контрастность слоя, 5) разрешающая способность и 6) зернистость слоя, исследуемые специальными методами, о которых будет сказано ниже.

6. Вуаль (D_0)

Рассматривая характеристическую кривую (рис. 23), можно заметить, что даже в тех участках негатива, где плотность практически равна нулю, все же мы имеем некоторую плотность (участок кривой, помеченный буквами $a - b$). Это означает, что при проявлении даже на неосвещенных участках негатива выделяется некоторое количество металлического серебра. Эта оптическая плотность, получающаяся на неосвещенных участках негатива, и носит название вуали: в сенситометрии ее принято обозначать через D_0 . При малой величине D_0 она не имеет практического значения, но если плотность ее достигает значения 0,5—0,6, пластиинки являются малопригодными для репродукционных целей и подлежат браковке. Поэтому в технических требованиях на фотоматериалы всегда указывается предел допускаемой вуали (см. ниже).

Следует иметь в виду, что иногда вуаль образуется в результате неправильного хранения пластиинок или неправильной их обработки. Поэтому следует строго придерживаться инструкций по применению пластиинок и других светочувствительных материалов.

Вуаль может образоваться и на доброкачественном материале при неправильном хранении его. Особенно вредно действует в смысле вуалеобразования хранение при повышенной температуре (например, вблизи труб центрального отопления), при излишней влажности помещения и при наличии в воздухе ряда газообразных продуктов и летучих веществ (светильный газ, ацетилен, бензин, скпицдар, сероводород и т. п.). Складское помещение для фотопрепаратов должно быть сухое, с умеренной температурой (16—20°C), без пыли. Не следует вместе с фотопластиинками и бумагами хранить летучие и пахучие вещества.

7. Чувствительность (S)

Подвергнув пластиинку ряду постепенно увеличивающихся экспозиций, мы после обработки фотослой заметим, что при очень малых освещенностях затемнение фотослоя оказалось минимальным (вуаль), т. е. что фотослой на такие освещенности не реагировал (см. участок ab характеристической кривой на рис. 23). При увеличивающихся экспозициях затемнение фотослоя будет иметь место, но не пропорциональное освещенности снимаемого объекта

(см. участок вс характеристической кривой на рис. 23). Наконец, наступает момент (точка с на характеристической кривой), когда пластиинка начинает пропорционально передавать освещенности снимаемого объекта, т. е. фотослой начинает работать в прямолинейном участке характеристической кривой.

Количество освещения, необходимое и достаточное для того, чтобы фотослой начал работать в прямолинейном участке характеристической кривой, выраженное в секундо-метро-свечах (*cms*), носит название и н е р ц и и.

Практически эта величина определяется путем продолжения прямолинейного участка характеристической кривой до пересечения с осью экспозиции $x - x$ (см. *i* на рис. 23).

Найденная величина инерции и обозначается по ОСТ 6175 через H_i , обычно же в технической литературе ее обозначают просто через букву *i*.

Однако такое выражение светочувствительности применяется только в некоторых исследовательских работах, так как при современных высокочувствительных фотоматериалах эта величина всегда представляет собой весьма малую дробь. Кроме того, при таком обозначении чувствительности чем выше светочувствительность материала, тем меньшей величиной будет ее численное выражение.

В СССР принято другое, так называемое десятичное обозначение чувствительности фотоматериалов:

$$S = \frac{10}{i}.$$

При таком обозначении чем чувствительнее фотоматериал, тем большим по абсолютному значению числом будет выражаться *S* (чувствительность).

В настоящее время все наши фотоматериалы имеют маркировку светочувствительности по десятичной системе¹.

Таким образом, чувствительность пластиинки, характеристическая кривая которой приведена на рис. 23, где *i* соответствует 0,62 *cms*, будет равна:

$$S_{10} = \frac{10}{0,62} = 16,1.$$

8. Широта фотослоя (*L*)

Для правильного понимания этого свойства фотослоев необходимо ознакомиться с так называемой широтой яркости объекта съемки. Если количество света, отражаемого самым темным местом снимаемого объекта, принять за единицу, то количество света, отражаемого самым светлым местом снимаемого объекта, очевидно, выразится некоторым положительным числом, показывающим, во сколько раз больше самые светлые места объекта отражают света по сравнению с самыми темными.

¹ В технической литературе и на практике иногда встречаются обозначения светочувствительности в различных других сенситометрических системах.

Широта яркости объекта может изменяться в очень широких пределах в зависимости от сюжета съемки, но наиболее часто встречающиеся объекты съемок имеют широту яркости около 30—40.

Фотографическая широта L фотослоя¹ должна быть, конечно, не меньше, чем широта яркости снимаемого объекта, так как в противном случае тени снимаемого объекта попадут в область недодержек и будут искажены, а наиболее яркие света попадут в область передержек и также будут переданы неправильно.

Современные фотографические негативные эмульсии обычно имеют очень большую фотографическую широту, причем принимаются все меры к увеличению ее. Это стремление вызывается тем, что значительная широта фотослоя позволяет получать удовлетворительные результаты съемки даже при не вполне точной экспозиции.

9. Фактор проявления, или контраст (γ)

Всякому фотографу известно, что на качество снимка оказывает существенное влияние продолжительность проявления: чем дольше было проявление, тем больше металлического серебра получится на негативе и тем, следовательно, большие будут плотности этого негатива. Идеальный снимок должен, как известно, иметь

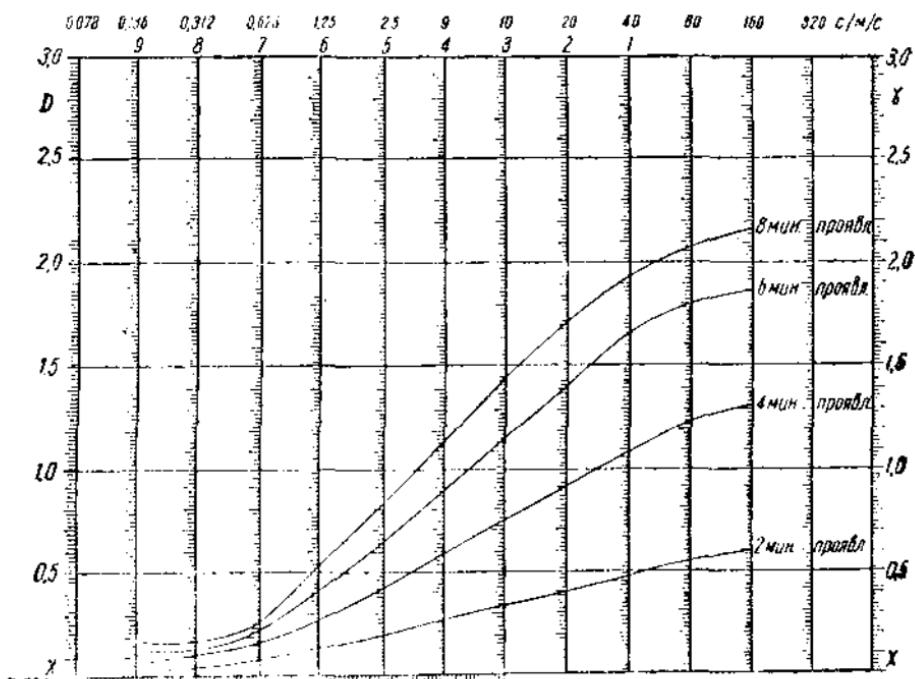


Рис. 24. Влияние времени проявления на характеристическую кривую фотослоя

¹ Она определяется прямолинейным участком характеристической кривой (см. на рис. 23).

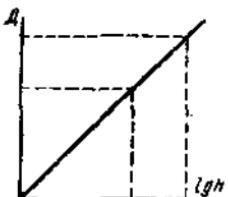


Рис. 25. Физический смысл выражения
 $\gamma = 1$

плотностей, неправильно передающие соотношения яркостей оригинала. Не исключена возможность, что оба негатива передадут оригинал неправильно, а верная передача могла бы иметь место, положим, при 6-минутном проявлении. Естественно, возникает вопрос: сколько же времени необходимо проявлять, чтобы получить правильную передачу тональностей оригинала?

Ответ на этот вопрос дает опять-таки характеристическая кривая фотослоя (рис. 24). Передача освещенности оригинала негативом будет совершенно точной лишь в том случае, когда увеличение экспозиции на определенную величину будет давать увеличение плотностей на ту же величину, т. е. когда отношение увеличения экспозиции и увеличения плотностей будет равно единице.

Из рис. 25 явствует, что это будет иметь место лишь в том случае, когда прямолинейный участок характеристической кривой будет иметь наклон в 45° .

Если угол наклона будет менее 45° , то, очевидно, это отношение будет меньше единицы, и яркости снимаемого объекта будут переданы с меньшим контрастом. Наоборот, если отношение будет больше единицы, контраст будет также большим.

Контраст, или, как его иначе называют, фактор проявления, выражается отношением приращения экспозиции к приращению плотностей. Он обозначается буквой γ .

Фактор проявления γ негатива зависит как от свойств фотослоя, так и от времени проявления. Это видно из рис. 24, где приведены характеристические кривые для одного фотослоя, проявленного в течение 2, 4, 6 и 8 мин.

Следует иметь в виду, что негатив, имеющий $\gamma = 1$, не всегда является наилучшим для практических целей. Например, в цинкографии при обработке формы (выкрявление) несколько повышаются контрасты изображения, поэтому наилучшими будут негативы, имеющие $\gamma = 0,8 - 0,9$. В фотолитографии, где изображение не подвергается изменению в процессе изготовления формы, а в печати наблюдается даже некоторое уменьшение контраста, наиболее пригодны негативы, имеющие $\gamma \approx 1,2 - 1,4$. Для глубокой печати стремятся получить негативы и диапозитивы с γ , близкой к единице, и т. д.

такое соотношение плотностей, которое точно передает яркости снимаемого объекта.

Предположим, что мы имеем оригинал, составленный из двух квадратов серого цвета: один — светлый, другой — более темный. При съемке темный квадрат может отразить количество света, равное H_1 , а светлый — H_2 . После проявления в продолжение 2 мин. мы получили на негативе плотности наших квадратов, равные D_1 и D_2 , а при 8-минутном проявлении — D_3 и D_4 . Следовательно, на каком-то из этих двух негативов мы будем иметь соотношения

10. Разрешающая способность и зернистость слоя (*R*)

Если исследовать проявленный слой в сильную лупу или микроскоп, то можно заметить, что негатив не представляет совершенно однородной среды, а состоит из отдельных скоплений зерен металлического серебра. Величина этих зерен зависит в первую очередь от характера фотослоя (в мокром колloidоне величина зерен очень мала, в сухих малочувствительных пластинах зерно несколько крупнее, и, наконец, наибольшей величины оно достигает в высокочувствительных негативных эмульсиях). Естественно, что если величина отдельных деталей снимаемого объекта будет близка к размерам зерен, из которых складывается изображение на негативе, то эти детали будут искажены или совсем не передадутся¹.

Способность фотослоя раздельно передавать детали изображения (так называемая разрешающая способность) определяется путем фотографирования специального объекта. Для количественного выражения разрешающей способности часто пользуются следующим простым приспособлением. На листе бумаги вычерчивают одну из фигур, изображенных на рис. 26. Переснимают этот чертеж с уменьшением в 10 раз. Затем, поместив негатив на молочное стекло и освещив его сзади, снимают на испытуемом материале с заранее известным уменьшением. После этого определяют при помощи хорошей лупы

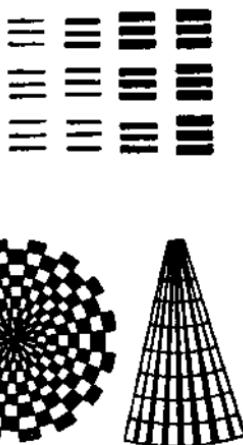


Рис. 26. Тест-объекты для определения разрешающей способности фотослоя

Таблица 14

Разрешающая способность различных фотослоев

Наименование	Светочувствительность по Х. и Д.	Разрешающая способность
Альбуминные пластиинки	0,01	125
Позитивная кинопленка	10	80
Репродукционные пластиинки	5	65
Негативные кинопленки	600	60
Диапозитивные пластиинки	6	62
Обыкновенные пластиинки	300	35
Пластиинки высшей чувствительности	900	30

¹ Кроме зернистости слоя на резкость изображения оказывает также существенное влияние еще целый ряд различных факторов (диффузный ореол, эффект Эберхарда и т. п.), но при практическом испытании эти факторы в отдельности не учитываются.

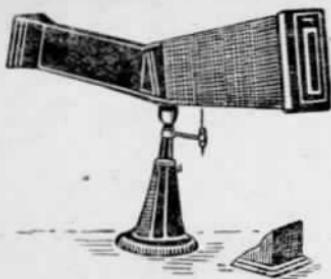


Рис. 27. Дифракционный спектрограф

играет значительную роль, поэтому в характеристику фотослоя, применяемого для репродукционных целей, обязательно входит определение разрешающей способности.

Цветочувствительность фотографических слоев. Различные копировальные слои, мокроколлодионные пластиинки и обыкновенные броможелатиновые слои чувствительны только к сине-фиолетовой и ультрафиолетовой частям спектра. Цвета, наиболее яркие для человеческого глаза, — желтый, зеленый и красный — не оказывают на эти фотоматериалы практически никакого действия. При фотографировании неокрашенных изображений (репродукция чертежей и рисунков, выполненных тушью, карандашных рисунков, фотоотпечатков и т. п.) эта «слепота» пластиинок к различным цветам значения не имеет. Но многокрасочные работы, а также репродукция цветных оригиналов с правильной передачей тональности возможны только на фотоматериалах, чувствительных ко всем участкам спектра. Эта цветочувствительность достигается путем введения

в эмульсию, покрывающую пластиинки, незначительного количества некоторых красителей. В зависимости от введенного красителя (сенсибилизатора) пластиинки могут приобретать чувствительность в различных зонах спектра или почти по всему спектру. Принято называть пластиинки, чувствительные к желто-зеленой части спектра, ортохроматическими. Эти пластиинки могут дать правильную цветопередачу лишь при условии отсутствия в снимаемом объекте красных цветов, например при съемке пейзажа (поэтому эти пластиинки иногда называются ландшафтными). Пластиинки, чувствительные к синим и красным лучам, обычно называют панхроматическими и наконец чувствительные почти равномерно ко всему спектру — изопанхроматическими.

Испытание цветочувствительности фотослоя производится путем фотографирова-

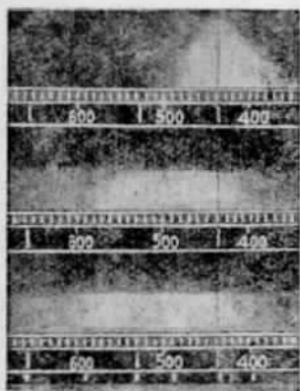


Рис. 28. Спектрограмма цветочувствительности советской пластиинки. Сверху — позитивная, посередине — ортохром, внизу — изопанхром

или микроскопа, на какой из окружностей отдельные элементы рисунка начинают сливаться. Зная размеры уменьшения и величину отдельных элементов, легко определить, какое количество линий на 1 м.м. может данный материал передавать раздельно.

В табл. 14 показана разрешающая способность наиболее употребительных фотоматериалов.

Для полиграфических целей, в особенности при растровой съемке, разрешающая способность слоя

ния спектра в специальном приборе, называемом спектрографом, который представляет собой соединение спектроскопа с фотографической камерой (рис. 27).

Последовательным фотографированием ряда спектров с постепенно увеличивающейся экспозицией на пластинке получают спектрограммы, контуры которых будут соответствовать кривой спектральной чувствительности исследуемого материала (рис. 28). Это объясняется тем, что при малых экспозициях на пластинках появляются почернения лишь на тех участках спектра, к которым эта пластинка наиболее чувствительна. При больших экспозициях почернение будет распространяться также и на те участки спектра, где чувствительность меньше. Для получения сравнимых результатов испытание производят, конечно, со стандартным источником света и при стандартных экспозициях и условиях дальнейшей обработки материала.

Кроме того, для фотослоев существенное значение имеет максимальная достижимая плотность.

II. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПЛАСТИНКИ И ПЛЕНКИ

Под термином «фотографические пластиинки» в дальнейшем будут подразумеваться светочувствительные слои на стеклянной подложке, состоящие из суспензии галоидного серебра (главным образом бромистого с небольшим количеством иодистого или хлористого серебра) в желатине.

В царской России фотопластиинки ввозились главным образом из-за границы и только небольшая часть потребности страны покрывалась внутренними ресурсами. В то время существовали три полукустарные фабрики, которые работали исключительно на заграничном сырье (даже часть стекла ввозилась из Германии). Эти фабрики выпускали продукцию сравнительно низкого качества и в недостаточном ассортименте.

Одна из этих фабрик продолжала работать во время войны и после Великой Октябрьской социалистической революции; две другие были законсервированы. Только в 1925 г. начала функционировать вторая фабрика. Оба предприятия к 1927 г. выпускали всего $\frac{1}{4}$ млн. м² пластиинок. Затем фабрики были капитально переоборудованы, и выпуск пластиинок начал быстро расти (табл. 15). К концу

Таблица 15
Производство пластиинок в СССР (в тыс. м²)

Годы	Выпуск пластиинок	Годы	Выпуск пластиинок	Годы	Выпуск пластиинок	Годы	Выпуск пластиинок
1924	45	1931	670	1927	225	1939	2100
1925	180	1932	510	1935	1870	1940	2500
1928	250	1933	433	1936	1200	(план)	
1929	300	1934	633	1937	1250	1941	3500
1930	500	1926	200	1938	1750	(план)	

третьей пятилетки выпуск фотопластинок предположено довести до 3,5 млн м² в год, что полностью обеспечит потребность страны.

К концу третьей пятилетки по производству фотографических светочувствительных материалов СССР выйдет на второе место в мире, уступая лишь Америке.

В 1939 г. пластиинки выпускались в следующем ассортименте (табл. 16).

Таблица 16

Ассортимент фотопластинок, выпускавшихся советской промышленностью в 1939 г.

Название сорта	Светочувствительность при Х. и Д. 5 ло	Светочувствительность под желтым фильтром (в % к общей)	Коэффициент контрастности для 8-мин. проявления	Полезная фотографическая норма при $\gamma = 1$, не ниже 0,5 L	Плотность вуали при 8-мин. проявлении D_0
1. Ортохром (сенсибилизированы эритрозином) . . .	200	7	—	—	0,10
	300	7	1,1—1,4	1 : 128	0,15
	400	7	1,1—1,4	—	0,16
	500 и выше	7	1,1—1,4	1 : 256	0,20
2. Ортохром противогреольные	Выше 1000	7	1,0—1,4	—	0,25
	Те же показатели, что и для ортохрома				
	200	15	1,1—1,4	1 : 128	0,10
	300	15	—	—	0,15
3. Изоорт (сенсибилизированы красителем № 12). . .	400	15	—	—	0,18
	500	15	—	1 : 256	0,20
	и выше	15	0,1—1,4	—	—
	Те же показатели, что и для изоорто				
4. Изоорт противогреольные	300	25	—	1 : 128	0,18
	400	25	1,0—1,4	—	0,20
	500	25	—	1 : 256	0,25
	Те же показатели, что и для изохрома				
5. Изохром (сенсибилизированы красителем № 11)	200	20	—	—	0,12
	300	—	1,0—1,4	1 : 128	0,18
	400	—	—	—	—
	500	—	—	1 : 256	0,23
6. Изохром противогреольные	и выше	—	—	—	—
	Те же показатели, что и для изохрома				
	200	20	—	—	0,12
	300	—	1,0—1,4	1 : 128	0,18
7. Панхром (сенсибилизированы красителем № 3/5)	400	—	—	—	—
	500	—	—	1 : 256	0,23
	и выше	—	—	—	—
	Те же показатели, что и для панхрома				
8. Панхром противогреольные	25—30	—	1,4	—	0,10
	5—7	—	2,0	—	0,10
	Те же показатели, что и для панхрома				
	9. Репродукционные:				
а) полутоночные	25—30	—	1,4	—	0,10
	5—7	—	2,0	—	0,10
Примечание. По специальному заказу могут быть сделаны панхроматическими, а также противогреольными.					
10. Диапозитивные . . .	1,5—2,5	—	2 (для 4 мин.)	—	0,8 (для 4 мин.)

1. Свойства фотопластинок

Фотопластинки ортохром имеют чувствительность от 200° Х. и Д.¹ до 1000°. Все сорта сенсибилизированы эритрозином и чувствительны к сине-фиолетовой, сине-зеленой и желто-зеленой частям спектра до длины волны, равной 570 м μ с некоторым понижением цветочувствительности к сине-зеленой части спектра у длины волны в 490 м μ (рис. 29).

Эти пластины достаточно универсальны и пригодны для съемок цветных оригиналов, если в них отсутствуют красные тона, которые будут переданы как черные.

В трехцветной репродукции они могут применяться при съемке с синим и зеленым светофильтрами.

Ортохроматические пластины можно проявлять при темнокрасном освещении лаборатории без риска получить вуаль. Большая широта допускает значительные отклонения в экспозиции без вреда для конечного результата. Эти пластины могут также применяться для изготовления негативов и диапозитивов для глубокой печати.

Пластины ортохром противореольные обладают теми же свойствами, что и ортохром; они рекомендуются при съемке объектов с большими контрастами (например, съемка внутри зданий, причем окна попадают на негатив, съемка против света и т. п.).

Пластины изохром отличаются от ортохрома лишь более равномерной сенсибилизацией без снижения чувствительности в сине-зеленой части спектра. Применение и обработка такие же, как и у ортохрома.

Пластины изохром обладают чувствительностью почти по всему спектру до длины волны в 630 м μ , т. е. пластины нечувствительны только к темнокрасным лучам. Сенсибилизация весьма равномерна по всему спектру без снижения чувствительности в зеленых лучах. Пластина является почти универсальной; она пригодна для трехцветной репродукции в том случае, если на оригинале нет очень темных красных или коричневых тонов. Обрабатывать ее следует или в полной темноте, или при очень темном красном свете.

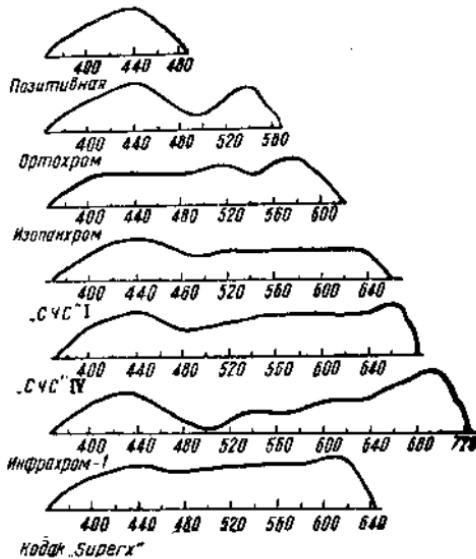


Рис. 29. Кривые спектральной чувствительности (для сравнения внизу приведена кривая пленки Kodak Super x).

¹ Х. и Д. — по системе Хёртера и Дриффилда.

Пластинки панхром по сенсибилизации соответствуют лучшим образцам заграничных панхроматических пластинок. Они сенсибилизированы почти равномерно по всему спектру до крайних красных лучей (длина волны—660 мкм). Для правильной цветопередачи при электрическом освещении (при лампе накаливания) не нужно применять какие-либо светофильтры; при съемках с дневным светом следует применять самые слабые желтые светофильтры, причем эти светофильтры практически не требуют удлинения экспозиции.

Панхроматические пластиинки служат прекрасным материалом для трех- и четырехцветных работ, давая возможность при соответственно подобранных светофильтрах получать цветоразделенные негативы при одинаковой экспозиции для всех трех светофильтров. Обрабатывать эти пластиинки можно только в полной темноте, так как они почти одинаково чувствительны к любым лучам видимого спектра.

Репродукционные пластиинки специально предназначены для полиграфических целей. В настоящее время Научно-исследовательским институтом полиграфической техники Огиза (Москва) разработаны проекты технологических условий на репродукционные пластиинки, несколько отличающиеся от принятых фотопримышленностью. Контраст устанавливается в 3—2,5; максимальная плотность не ниже 3; чувствительность—в пределах 10—20° Х. и Д. Особенное внимание обращается на получение минимальной области недодержек. Кроме того, пластиинки должны изготавляться как обычновенные, так и панхроматические. Высказывается пожелание, чтобы эти пластиинки изготавливались со съемным слоем, т. е. чтобы между стеклом и эмульсионным слоем лежал слой желатины с низкой температурой плавления, служащий подложкой для светочувствительной эмульсии. При погружении в теплую воду обработанной пластиинки подслой расплывится, а верхний слой, несущий изображение, легко отделяется от стекла в виде тонкой пленки, которую можно перенести на другое стекло (съемный слой применяется в том случае, если желают получить на негативе прямое, а не зеркальное изображение снимаемого объекта, а также в том случае, когда на большое стекло монтируют несколько пленок небольшого формата с целью одновременной копировки на металле).

2. Виды брака фотопластиинок

Основной причиной браковки фотопластиинок является несоответствие их сенситометрических свойств техническим условиям на светочувствительные слои.

Кроме того, браковке подлежат пластиинки при обнаружении следующих недостатков:

1. *Краевая вуаль* — по краям пластиинки при проявлении появляется более или менее широкая черная кайма. При незначительной ее ширине (1,5—2 мм) этот недостаток не является существенным; при более широкой краевой вуали пластиинки следует забраковать.

Краевая вуаль возникает или как следствие неправильно изгото-

вленного светочувствительного слоя, или из-за плохого качества упаковки (бумага и картон для коробок содержат восстанавливающие вещества).

2. Пластинки из одной и той же партии (одного номера эмульсии) обнаруживают различные фотографические свойства. Этот вид брака возникает в том случае, если время полива было по тем или иным причинам удлинено, а также при неправильном режиме сушки пластинок или если пластинки разных сортов были перемешаны при сортировке и упаковке.

3. Эмульсия плохо держится на стекле. Этот вид брака может получиться как по вине фабрики, так и по вине потребителя. Иногда эмульсионный слой может отделяться от стекла вследствие неправильного дубления эмульсии или полива эмульсии на неподготовленное (неподслоенное) стекло (вина фабрики). Но слой может также отделяться от стекла и вследствие слишком высокой температуры проявителя, фиксажа или промывных вод; этот же дефект может возникать при большой разнице в температуре растворов (теплый фиксаж и холодная промывная вода). В этих случаях вина ложится на потребителя.

Кроме того, по вине фабрики могут иметь место следующие дефекты:

4. Неправильная резка на форматы.
5. Пузыри и включения в стекле.
6. Неравномерный полив и т. п.

Следует иметь в виду, что в случае обнаружения брака фабрика меняет бракованный материал на доброкачественный или потребителю возвращают стоимость товара. Однако любой фотоматериал, прежде чем быть переданным на производство, должен неизменно пройти тщательный технический контроль, потому что фабрика не несет ответственности за убытки, которые понес потребитель в процессе производства вследствие недоброкачественности товара.

3. Фотопленки

Фотопленка выпускается в более разнообразном ассортименте, чем пластины, так как кинематография, являющаяся основным потребителем фотопленки, предъявляет спрос на весьма разнообразные сорта ее. Это дает возможность почти для любой задачи полиграфического характера подобрать необходимый сорт светочувствительного материала. Кроме того, пленка легка, не бьется, ретушировать ее можно с обеих сторон, — все это дает ей существенные преимущества по сравнению со стеклянными пластины. К недостаткам фотопленки следует отнести ее легкую воспламеняемость, деформацию (в процессе обработки пленка дает усадку до 0,6%), затрудняющую ее применение для особо точных работ (картография), а также необходимость специальных кассет, где пленка удерживается или путем пневматического приспособления или специальными держателями.

Технические условия на фотопленку предусматривают выпуск ее в виде узких полос. Но по специальному заказу можно полу-

чить пленку, нарезанную на большие форматы, а также в виде рулона шириной до 65 см и длиной до 100 м.

Фотопленки должны удовлетворять следующим техническим показателям:

1. Температура плавления слоя не ниже 32°C.
2. Полив эмульсией должен быть ровным, без пятен и полос.
3. Отсутствие механических повреждений слоя (царапины, пыль и т. п.).
4. Эмульсионный слой должен прочно удерживаться на подложке при обработке фотографическими растворами при температуре до 31° в продолжение 10 мин. (для позитивных сортов) и 25 мин. для негативных сортов и последующей промывке водой (18°) в продолжение 30 мин.
5. Срок годности не меньше одного года.
6. Сенситометрические свойства должны соответствовать табл. 17.

Таблица 17

Сенситометрические показатели для фотопленки

Наименование	Светочувствительность <i>S</i>	Коэффициент контраста <i>γ</i>	Плотность в уали <i>D₆</i>	Максимальная плотность <i>D_{max}</i>	Фотографическая широта <i>L</i>	Примечание
Ортохром нормальная	400 ± 20%	1 ± 15%	0,18	2,1	1 : 32	8-мин. проявление
экстра	600 ± 20%	1 ± 16%	0,20	2,1	1 : 32	То же
контрастная	400 ± 20%	Не ниже 1,3	0,13	2,5	—	—
Ортохром экстра	600 ± 20%	— 1,3	0,20	2,5	—	—
Изопанхром нормальная	450 ± 20%	1,1 ± 15%	0,20	2,1	1 : 32	—
Изопанхром контрастная	450 ± 20%	Не ниже 1,3	0,20	2,5	—	—
Изопанхром нормальная экстра	700 ± 20%	1,0 ± 15 %	0,20	2,1	1 : 32	—
Изопанхром контрастная экстра	700 ± 20%	Не ниже 1,3	0,20	2,5	—	—
СЧС нормальная	700 ± 25%	1,0 ± 15%	0,22	2,1	1 : 64	—
СЧС контрастная	700 ± 25%	Не ниже 1,3	0,22	2,5	—	—
СЧС4 нормальная	900 ± 25%	1,0 ± 15%	0,24	2,1	1 : 64	—
СЧС4 контрастная	900 ± 25%	Не ниже 1,3	0,24	2,5	—	—
Позитивная	10,5 ± 15%	— 1,6	0,08	2,5	—	4-мин. проявление

Отметим, что пленка ортохром по своим показателям полностью соответствует пластинкам ортохром. Пленки изопанхром соответствуют пластинкам изохром, а пленка СЧС соответствует пластинке панхром. Пленка СЧС4 выпущена в 1938 году и представляет дальнейшее улучшение эмульсии пленки СЧС. Можно смело утверждать, что ни одна фабрика в мире не выпускает

пленки с такой совершенной сенсибилизацией. Граница светочувствительности ее лежит около длины волн, равной 680 м.м., т. е. в темнокрасной части спектра, почти на границе видимого спектра. Кроме того, сенсибилизация проходит почти равномерно по всему спектру без провалов чувствительности в каких-либо лучах.

Пленки СЧС и СЧС4 выпускаются исключительно на противо-реельной основе (серая окраска), плотность которой равна 0,3. Специальными исследованиями было установлено, что эта окраска основы не оказывает какого-либо влияния на качество передачи тональностей оригинала.

Пленка СЧС4 особенно пригодна для съемки при вечернем освещении; при дневном свете она дает правильную цветопередачу без применения светофильтров. При трехцветной репродукции пленка СЧС4 дает хорошее цветоразделение даже при наличии в оригинал самы темных красных и коричневых тонов. Непосредственная съемка растровых негативов на пленках невозможна, так как пленка (табл. 17) имеет слишком малый контраст. Поэтому фотопленки являются прекрасным материалом для косвенного способа репродукции, но непригодны для прямого.

4. Кинопленки

Кинопленки непосредственно для репродукционных целей, конечно, служить не могут вследствие своего малого формата (ширина полезной площади изображения равняется 24 мм). Но кинопленка представляет для нас интерес потому, что некоторые ее сорта обладают весьма ценными для репродукционных целей сенситометрическими свойствами. Как было уже сказано выше, по специальному заказу можно изготовить пленку в рулонах, и, следовательно, можно использовать подходящие сорта кинопленки для полиграфических целей.

Ассортимент кинопленки обширнее любого иного фотоматериала, технические же требования к ней более жесткие, чем к обычным фотоматериалам.

Приводим таблицу технических требований на кинопленку, утвержденную Всесоюзным комитетом по делам кинематографии при СНК СССР.

Как видно из таблицы, кроме уже известных нам сортов негативной пленки № 7—12 имеются еще и другие.

Пленки № 1—4 с точки зрения сенситометрических особенностей ничем не отличаются одна от другой. Все четыре сорта являются обыкновенной позитивной пленкой, № 1 и 2—на нитроцеллюлозной подложке, № 3 и 4—на подложке из ацетатной не-воспламеняющейся целлюлозы. Отличие пленки позитивной от ЗА заключается лишь в числе склеек в 300-метровом рулоне (позитив — до четырех склеек, ЗА — две склейки), поэтому для полиграфии все эти сорта являются равноценными. Пленка этого типа в полиграфии может применяться для целей репродукции нецветных оригиналах, причем благодаря высокой разрешающей способности ее можно также использовать и для растровой фотографии.

Таблица 18

№ пор. пое	Сорт	Технические условия на кинопленку						(сensитометрические показатели)				Примечание	
		Светочувствительность пленки по Х. и Д. без вычета вуали (при осн. 10)	Коэффициент контрастности γ	Плотность вуали для эмульсионного слоя D_0	Максимальная оптическая плотность D_{max}	Фотографическая широта ¹ L	Разрешающая способность R	Спектральная чувствительность под фильтрами					
								НИИ ОРТО	НОМ 14	НОА 17			
1	Позитив . . .	10,5 ± 15%	1,9 ± 10%	Не выше 0,06	Не ниже 2,5	—	Не ниже 60 (факультат.)	—	—	—	—	При 4-мин. проявлении	
2	. . . 3A .	10,5 ± 15%	1,9 ± 10%	„ „ 0,06	„ „ 2,5	—	„ „ 60	—	—	—	—	То же	
3	. . . ацетат.	9,5 ± 15%	1,9 ± 10%	„ „ 0,05	„ „ 2,5	—	„ „ 60	—	—	—	—		
4	3A	9,5 ± 15%	1,5 ± 10%	„ „ 0,06	„ „ 2,5	—	„ „ 60	—	—	—	—		
5	Лавандовая .	10,5 ± 15%	1,7 ± 10%	„ „ 0,06	„ „ 2,5	—	„ „ 60	—	—	—	—		
6	Дубльфильм .	8,0 ± 15%	1,0 ± 20%	„ „ 0,06	„ „ 1,2	—	„ „ 60	—	—	—	—		
7	Ортохром . . .	400 ± 15%	1,2 ± 15%	„ „ 0,15	„ „ 2,1	Не ниже 1,81	Не ниже 40	—	—	—	—		
8	. . . экстра	600 ± 15%	1,0 ± 10%	„ „ 0,18	„ „ 2,1	„ „ 1,81	„ „ 35	—	—	—	—		
9	Изопанхром .	450 ± 15%	1,0 ± 10%	„ „ 0,18	„ „ 2,1	„ „ 2,11	„ „ 40	—	—	—	—		
10	. . . экстра	700 ± 15%	1,0 ± 10%	„ „ 0,18	„ „ 2,1	„ „ 2,11	„ „ 35	—	—	—	—		
11	СЧС = 1 . . .	650 ± 15%	1,0 ± 10%	„ „ 0,18	„ „ 2,1	„ „ 2,11	„ „ 40	200 ± 20%	80 ± 20%	40 ± 20%	—		
12	СЧС = 4 . . .	900 ± 15%	1,0 ± 10%	„ „ 0,22	„ „ 2,1	„ „ 2,11	„ „ 40	200 ± 20%	150 ± 20%	120 ± 20%	—	Вуаль с выч. плотн. окр. осв.	
13	Инфрахром 1	Вопрос оставить открытым до накопления соответствующего материала						To же					
14	3T = 1 . . .	12,5 ± 20%	2,0 ± 10%	Не выше 0,06	Не ниже 2,5	—	Не ниже 60	—	—	—	—		
15	3T = 2 . . .	30 ± 15%	Не ниже 1,6	„ „ 0,06	„ „ 2,5	Не ниже 0,9 факультат.	Не ниже 50 (факультат.)	—	—	—	—	При 4-мин. проявлении	
16	ЗИ	40 ± 20%	1,06 ± 15%	„ „ 0,10	„ „ 1,0	„ „ 1,51	„ „ 40	—	—	—	—	То же	
17	Бланкфильм .	10,5 ± 15%	2,0 ± 10%	„ „ 0,06	„ „ 2,5	—	„ „ 60	—	—	—	—		
18	Дипофильм .	Вопрос оставить открытым до накопления соответствующего материала						To же					

Примечания. 1. Коэффициент контрастности пленок кинонегативного аса для пленки дубльфильм факультативно -1,0.

2. Цветочувствительность пленок ортохром, ортохром экстра, изопанхром и тельности для ортохрома и ортохрома экстра -560, а для факультативного изопан

3. Пленки ортохром экстра и изохром экстра остаются в ассортименте только

4. Сенситометрические параметры на пленку ЗТ = 2 должны быть оконча

5. Допустимые колебания фотосвойств в пределах одного номера эмульсии

¹ Значения фотографической широты в таблице даны в логарифмических чающих фотографическую широту по прежнему методу. Так, фотографическая широта 128.

соргимента при 16-мин. проявлении в проявителе D76 должен быть не менее 0,7, изопанхром экстра определяется с помощью спектрографа. Максимум цветочувствительности изопанхрома экстра -585 мк. Точность уточнены к I апреля 1939 г. устанавливаются не свыше ± 10%.

величин. Для получения этих величин следует взять логарифмы чисел, обозначающих фотографическую широту 1,51 соответствует прежнему обозначению 32; 1,81 — широте 64 и 2,11 — широте 128.

С 1939 г. вся позитивная пленка выпускается на основе синеватого цвета, дающей лучшее впечатление при проекции на экране. Эта окраска при использовании пленки для полиграфических целей значения не имеет.

Пленка лавандовая применяется для получения негатива с позитивного отпечатка на ней. Она поливается на сине-фиолетовой основе (так называемый «лавандовый цвет»); показатели ее такие же, как и у позитивной пленки. Для полиграфических целей эта пленка не представляет интереса ввиду ее сравнительно низкого контраста.

Пленка дубльфильм служит для копирования с негативов с лавандовой пленки. Характерна ее высокая разрешающая способность (не ниже 80). К сожалению, ввиду низкого контраста она также непригодна для полиграфических целей.

Из негативных пленок новым сортом является инфрахром (№ 13). Эта пленка чувствительна к инфракрасным лучам и поэтому может с успехом применяться при точных съемках, а также для получения некоторых специальных эффектов (эффект ночного освещения при съемке днем с темнокрасным светофильтром и т. п.).

Пленка, чувствительная к сине-фиолетовой и красной частям спектра, не обладает заметной чувствительностью в сине-зеленой зоне, поэтому может обрабатываться при специальном зеленом освещении лаборатории. Для целей полиграфических интереса не представляет.

Далее идет ряд пленок, предназначенных для звукозаписи (ЗТ1, ЗТ2 и ЗИ).

Пленка ЗТ1 сравнительно мало отличается от обычной позитивной пленки, имея лишь несколько повышенный контраст или светод чувствительность. Пленка ЗТ2 имеет сравнительно малый контраст и значительно увеличенную чувствительность. Обе пленки не представляют какого-либо специального интереса для репродукционных целей.

Пленка ЗИ при очень высокой разрешающей способности почти равномерно сенсибилизована по всему спектру. Эта пленка может служить для целей цветной репродукции, причем если удастся повысить ее контраст, то весьма вероятно, что на ней можно будет работать с растром.

Бланкфильм служит для печатания позитивов в цветном кино и представляет собой по сенситометрическим свойствам позитивную пленку лишь с несколько повышенным контрастом. Бланкфильм может также служить в качестве негативного материала при одноцветной репродукции.

Итак, из всего ассортимента кинофильмов особенный интерес для полиграфиста представляют позитивные фильмы, ЗИ и бланкфильм.

5. Виды брака фото- и кинопленок

1. Несоответствие пленки техническим условиям, изложенным выше, как с точки зрения сенситометрических свойств, так и физических свойств слоя (температура плавления, сползание слоя и т. п.).

2. Белые или черные (после обработки) полосы или точки зависят от недостатков фабричного приготовления эмульсии.

3. Царапины на целлюлоиде или на поверхности светочувствительного слоя, неровный полив, затеки эмульсии на целлюлоид, загрязнения в эмульсионном слое. Эти дефекты образуются главным образом за счет небрежной работы при поливе пленки эмульсией.

4. Засветка, электроразряды, пыль на поверхности пленки — дефекты, вызываемые небрежной обработкой пленки при ее сушке, сортировке и упаковке.

5. Дефекты эмульсионного слоя, перечисленные в разделе «Виды брака фотопластилок».

III. ФОТОБУМАГА

1. Свойства фотобумаги

До Великой Октябрьской Социалистической революции в России совершенно не было производства фотобумаги. Вся потребность в фотобумаге покрывалась за счет импорта. В 1925 г. было приступлено к созданию отечественной фотобумажной промышленности. В настоящее время фотобумага изготавливается на государственных фабриках в Ленинграде и Киеве, а к концу третьей пятилетки должна быть пущена мощная фабрика в Казани.

По ассортименту выпускаемой продукции советская фотобумажная промышленность занимает одно из первых мест в мире; в настоящее время, включая специальные сорта, выпускается около 1500 различных сортов фотобумаги.

Вследствие такого разнообразия сортов для обозначения каждого сорта бумаги введен специальный шифр, который ставится на каждой пачке бумаги. Таким образом создается возможность кратко, но весьма полно характеризовать свойства фотобумаги.

Бумага характеризуется по плотности подложки, характеру поверхности, по цвету подложки и по контрасту.

Приняты следующие обозначения (табл. 19).

Таблица 19

Значения индексов

По поверхности	По плотности	По цвету	По контрасту
1. Глянцевая			
2. Полуматовая			
3. Матовая			
4. Матовая мелкозернистая	1. Тонкая	1. Белая	№ 1 $\gamma = 1,0 - 1,2$ мягкая
-5. Матовая крупнозернистая	2. Картон	2. Слоновая	№ 2 $\gamma = 1,3 - 1,5$ нормальна
6. Бархатистая		3. Кремовая	№ 3 $\gamma = 1,6 - 1,8$ нормальна
7. Тисненая („полотняная поверхность“)		4. Розовая	№ 4 $\gamma = 1,9 - 2,4$ контрастна
8. Защитное желатиновое покрытие			№ 5 $\gamma = 2,5 - 3,1$ контрастна
9. С глубинным наполнителем			

Пользуясь этими индексами, легко кратко охарактеризовать свойства данной бумаги. Например, на пакете имеется следующий шифр: 311 № 3; этот шифр означает, что в пакете находится матовая, на тонкой подложке, белая фотобумага, нормальная по контрасту ($\gamma = 1,6-1,8$).

Для полиграфических целей имеют практическое значение только бумаги, эмульсия которых имеет сходство с фотопластинками, т. е. состоящая главным образом из бромистого серебра и требующая после действия света обработки проявителем для получения видимого изображения (группа так называемых бромосеребряных бумаг). Поэтому мы укажем сенситометрические характеристики и список сортов только этой группы бумаг.

Бромосеребряные бумаги

Таблица 20

Шифр	Характер подложки	№ градации γ
Гладкие бумаги		
111	Глянцевая тонкая белая	1—2—3—4—5
121	картон	2—3—4
211	Полуматовая тонкая белая	1—2—3—4
221	картон	1—2—3
311	Матовая тонкая белая	1—2—3—4
313	кремовая	1—2
301	картон белая	1—2—5
323	кремовая	1—2
Структурные бумаги		
421	Мелкозернистая матовая картон белая	1—2
423	кремовая	1—2
521	Крупнозернистая матовая картон белая	1—2
523	кремовая	1—2

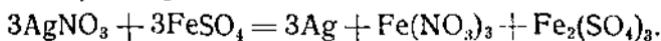
2. Виды брака фотобумаги

1. Бумага сильно размокает и ползет. Резко выраженная структура бумаги. Тонкая бумага-подложка.
2. Эмульсионный слой при нормальном режиме обработки покрывается пузырями — плохое качество баритового подслоя.
3. Белые точки или черные точки на проявленном изображении — вкрапление в эмульсионный слой или в бумагу-подложку железных (черные точки) и бронзовых (белые точки) частиц. Круглые, крупные, с резко очерченными краями белые точки могут возникать и по вине потребителя — во время проявления на поверхности бумаги остаются пузырьки воздуха. Если их не удалить, то под ними остаются белые непроявленные крупные пятна.
4. Бумага не дает достаточно плотных изображений — слишком бедный серебром слой.
5. Механические повреждения — царапины, заломы, тонкие черные полосы и т. п. — объясняются небрежным обращением с бумагой на фабрике при ее резке, сортировке и упаковке.

IV. КОЛЛОДИОННЫЕ СЛОИ

Кроме перечисленных фотослоев, в которых в качестве связующего вещества используется желатина, в полиграфии применяются еще светочувствительные слои на базе коллодия.

Для изготовления колloidионных пластинок в раствор коллодия вводят галоидные соли (главным образом иодистый аммоний и иодистый кадмий). Таким «иодированным» коллодием поливают предварительно очищенное стекло и после застуденения слоя пластиинку погружают в раствор азотнокислого серебра. В этом растворе путем обменного разложения в колloidном слое образуется иодистое серебро. После экспозиции пластиинка проявляется проявителем, содержащим железный купорос, который реагирует с азотнокислым серебром, оставшимся на поверхности пластиинки при ее погружении в раствор по схеме:



Выделяющееся металлическое серебро осаждается преимущественно в тех местах, где действовал свет, и образует негативное изображение. Следовательно, галоидное серебро не принимает участия в образовании изображения (физическое проявление). После проявления следуют фиксирование, промывка и усиление или ослабление изображения.

Следует отметить, что во время обработки негатива слой должен все время оставаться влажным, так как высыхание его делает невозможным дальнейшую обработку негатива. Поэтому этот способ носит название мокрого колloidионного процесса.

Мокрый колloidионный процесс обладает рядом ценных технических особенностей и поэтому успешно конкурирует с сухими броможелатиновыми слоями. Основным преимуществом колloidионных слоев являются их сенситометрические свойства:

1. Почти полное отсутствие области недодержек, что дает при растровой съемке резко очерченные растровые точки.

2. Способность давать после усиления очень высокие значения контраста γ . После проявления колloidионный негатив дает сравнительно низкие значения контраста γ (около 1,2—1,5), но зато это изображение может быть легко усилено с большим увеличением контраста.

Если измерять эффективность усиления соотношением контрастов до (γ_1) и после (γ_2) усиления, то для сухих слоев отношение $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ в лучшем случае достигает значения, равного 2. Для колloidионных же негативов, как показывает табл. 21, отношение $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$

может достигать значения 11,25.

Таким образом, с точки зрения получения контрастных изображений мокрый колloidионный способ стоит на первом месте по сравнению с сухими слоями.

3. Благодаря тому что светочувствительный слой не подвергается каким-либо воздействиям (подогревание, плавление, студе-

Таблица 21

Действие усиления на мокроколлодионный слой

Отбеливатель	Чернение	$\frac{t_2}{t_1}$
Бромная медь	Азотнокислое серебро	3,25
То же	То же (вторично)	8,75
Хлорная ртуть	(третий раз) Сернистый аммоний	11,25 4,0

нение, вторичное подогревание и т. д.), что имеет место при изготовлении желатиновых слоев, а также благодаря особенностям колloidиона как защитного слоя, кристаллы галоидного серебра в колloidионном слое отличаются очень мелкими размерами (почти на границе микроскопического видения). Кроме того, физическое проявление также дает очень мелкозернистый осадок серебра. Сочетание этих условий сообщает колloidионному слою высокую разрешающую способность. Если желатиновые слои дают в лучшем случае $R = 80$ (см. характеристику кинопленок), то колloidион в обычных условиях обладает разрешающей способностью до 120—150 линий на 1 мм.

4. Фотограф приготовляет колloidионную пластинку непосредственно перед употреблением, и, следовательно, ее можно сделать на стекле строго необходимого формата, что позволяет более экономно использовать пластинку.

Эти основные особенности колloidионного слоя и приводят к тому, что мокрый колloidионный процесс широко применяется в репродукционной фотографии.

V. ХИМИКАЛИИ ДЛЯ КОЛЛОДИОННОГО ПРОЦЕССА

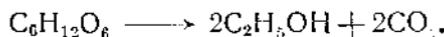
Коллодий представляет собой 4—6%-ный раствор коллоксилина (азотнокислый эфир клетчатки с содержанием азота не выше 14%) в смеси спирта и эфира. В большинстве случаев коллодий поступает на производство в виде готового раствора, хотя более целесообразно было бы получать коллоксилин и растворять его по мере надобности в смеси спирта и эфира. Готовый коллодий для испытания предварительно иодируют, т. е. вводят в него галоидные соли. Для целей испытания лучше всего применять рецепт иодировки, принятый на данном производстве. В качестве типичного примера может служить следующий рецепт:

Спирта (96°)	500 см ³
Иодистого аммония	8
Иодистого кадмия	18
Бромистого аммония	3

Полученный раствор смешивают с 1200 см³ 2%-ного коллодия.

Спирт этиловый применяется для растворения колloidиона в смеси с эфиром. Этиловый спирт (винный спирт, этиловый алкоголь; химическая формула: C_2H_5OH) получается при брожении

сахарсодержащих веществ под влиянием дрожжевых грибков. В упрощенном виде реакцию можно представить следующим образом:



Э ф и р с е р н ы й. Вторым веществом, входящим в растворитель коллоксилина, является серный эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Эфир называется серным потому, что для получения его действуют серной кислотой на этиловый спирт; как видно из химической формулы, сера в его состав не входит.

Серный эфир представляет собой бесцветную жидкость, очень подвижную, со специфическим запахом. Так как температура кипения эфира очень низка (35°), то он очень легко испаряется. Пары его тяжелее воздуха и образуют с ним сильно взрывчатые смеси, поэтому работы с эфиром не должны производиться вблизи от пламени. В воде эфир растворяется с трудом (1 : 12), со спиртом смешивается во всех отношениях. Прекрасный растворитель для живых и масел.

Остальные химикалии, применяемые в коллоидионном процессе, описаны в соответствующих разделах книги.

Глава пятая

БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОПИРОВАЛЬНЫХ СЛОЕВ

Белковые вещества, или просто белки, являются самой важной составной частью живых организмов и растений. Белковые вещества в жидком виде содержатся в крови, лимфе и молоке животных и в клеточном соке растений. Белки — главная составная часть птичьих яиц. В твердом виде они часто содержатся в семенах растений и различных тканях. Белковые вещества входят также в состав кожи, шерсти, роговых веществ (копыт, рогов и др.), хрящей и т. п.

Состав белковых веществ колеблется в узких пределах: они состоят из углерода (50—55%), водорода (6,6—7,3%), кислорода (19—24%), азота (15—19%) и серы (0,23—2,4%). В некоторых белках, как, например, казеине, содержится фосфор.

Характерной особенностью белковых веществ является их способность набухать, образовывать неустойчивые растворы мутного вида, любой концентрации, переходящие в известных условиях в студни.

Растворы белковых веществ, в отличие от истинных растворов, неспособны проникать через полупроницаемые растительные и животные перепонки, например пергамент и др. Такие растворы в химии называют коллоидными растворами, а вещества, образующие подобные растворы, — коллоидами.

В полиграфической промышленности из числа белковых веществ наибольшее применение имеют альбумин яичный, альбумин кровяной, животный клей и желатина.

I. АЛЬБУМИНЫ

1. Яичный альбумин

Белок яйца состоит из крупных клеток с очень тонкими стенками, наполненных прозрачной жидкостью со слабо щелочной реакцией. Эта жидкость является в основном раствором белкового вещества — альбумина в воде. Свежезвлеченный из яйца белок имеет следующий состав (в процентах):

Альбумина	11,8—12,5
Жира и экстрагируемых веществ до	3,5
Золы	0,5—0,6
Воды	83,4—86,5

Химический состав альбумина очень сложен и еще не выяснен окончательно. Наиболее вероятный состав определяется формулой:



Альбумин растворим в воде. Водный раствор альбумина свертывается при нагревании, образуя белый хлопьевидный осадок. Растворы альбумина легко покрываются плесенью и загнивают, поэтому растворы альбумина нельзя готовить в расчете на продолжительное хранение. Необходимо тщательно следить за чистотой посуды, в которую должен быть помещен раствор альбумина. Этую посуду предварительно полезно обмыть раствором салициловой кислоты, являющейся антисептиком.

Технический воздушносухой альбумин получают переработкой белка куриных яиц. Для этого вскрывают яйца и отделяют белок от желтка. Вскрывание яиц производить крайне осторожно во избежание примешивания желтка, который снижает качество альбумина. Желток, а также неудачно вскрытые яйца идут для изготовления пищевых продуктов. Белок отделяют от примесей, перепонок и т. п. фильтрованием в специальных луженых цилиндрах с сетчатым дном, затянутым тканью — шелковым газом. Эти цилиндры снабжены мешалками, облегчающими процеживание альбумина через шелковый газ.

Для окончательного осаждения мелких включений белку дают отстояться. Отстаивание требует сравнительно длительного времени, а поэтому на многих предприятиях оно заменено фильтрованием через фильтрпресс или химической очисткой. Химическая очистка состоит в обработке белка небольшим количеством танина или уксусной кислоты, которые с белками образуют объемные осадки. Эти осадки увлекают на дно сосуда вместе с собой все механические примеси.

Очищенный от примесей альбумин высушивают при температуре не выше 50°, так как даже при этой температуре альбумин желтеет. Высушивание производят или в специальных камерах горячим воздухом, или в вакуум-сушильных шкафах. При камерной сушке белок наливают в металлические противни, смазанные тонким слоем масла. Слой белка в противнях обычно не превышает 1,5 см. Иногда для получения альбумина в форме сравнительно больших пластин (подобно столярному клею) толстый слой белка высушивают только до студнеобразного состояния, а затем досушивают на веревочных сетках.

Сушка альбумина в вакуум-сушильных камерах — наиболее эффективный метод. Для выпаривания воды из белка в камерных сушилках требуется 24—30 час., а в вакуум-шкафах — всего лишь 4—6 час. (в разреженном воздухе температура кипения воды значительно понижается).

При несоблюдении установленного режима обработки качество альбумина понижается: он может содержать некоторое количество, и иногда довольно значительное, коагулированных белков.

Для определения качества альбумина прежде всего следует определить его способность растворяться в воде. Для этого на

веску альбумина растворяют в теплой воде (30°) и фильтруют через бумажный фильтр. Нерастворимый осадок собирают, высушивают и взвешивают.

2. Кровяной альбумин

Исходным сырьем для получения кровяного альбумина является кровь с боен. Кровяная сыворотка содержит в своем составе альбумин и некоторые другие белки, а также растворимые в крови различные соли.

Для получения альбумина кровь собирают в цинковые тазы и дают ей отстояться $\frac{1}{2}$ —1 час. В течение этого времени кровь свертывается, принимая вид студнеобразных сгустков. Эти сгустки разрезают на кубики и помещают в металлические сосуды с решетчатым дном, которые укреплены в металлических же, но большего размера сосудах со сплошным дном. Сыворотка с течением времени (24—36 час.) отделяется от крови и стекает в нижние сосуды. Кровяную сыворотку, содержащую альбумин, подвергают очистке, химической обработке и сушке подобно яичному белку.

Оставшийся на сетке фибрин крови подвергают измельчению, при котором выделяется еще некоторое количество сыворотки. Сыворотка имеет темный цвет, так как загрязнена кровяными шариками. Твердый остаток идет как удобрение, а сыворотку перерабатывают на черный альбумин.

Применение альбумина в полиграфии. В полиграфии альбумин в смеси с хромовыми солями служит для изготовления светочувствительного раствора, применяемого для копирования негативов нацинк, алюминий и литографский камень.

II. КЛЕИ¹

1. Костный клей

Исходным сырьем для получения костного клея служат кости животных. Кости состоят в основном из минеральных солей, белкового вещества оссенина и жира. Кроме того, они содержат некоторое количество влаги.

Осsein представляет собой твердое белковое (азотсодержащее) соединение, нерастворимое в холодной воде. При разварке костей на клееваренных заводах под влиянием высокой температуры осsein переходит в глютин — вещество, растворимое в воде и обладающее склеивающими свойствами. Таким образом, основной составной частью костного клея является белковое вещество глютина, свойства которого и определяют свойства костного клея.

Производство костного клея состоит из следующих основных процессов: 1) подготовка кости (сортировка, очистка, дробление, экстракция жира и др.), 2) вываривание клея (получение клеевого бульона) и 3) удаление из клеевого бульона воды.

При замачивании в холодной воде клей набухает, т. е. впитывает в себя воду и увеличивается в объеме. Набухший клей при на-

¹ Березин и др., Материаловедение полиграфического производства. Гизэлпром, 1939.

ревании быстро переходит в жидкое состояние. Сухие же плитки клея в горячей воде слипаются в общий комок и очень медленно растворяются. Раствор костного клея обладает свойством быстро желатинироваться (загустевать).

Техника растворения костного клея обычно сводится к следующему. Клей замачивают в воде; для этого с вечера клей помещают в сосуд, заливают водой и оставляют набухать до следующего дня. На следующий день замоченный клей растворяют в воде при нагревании на водяной бане.

Нагревание раствора клея выше 70° не рекомендуется, так как от долгого нагревания при температурах, близких к 100°, глютин разрушается, что характеризуется понижением вязкости клея и его kleящей способности.

2. Мездровый клей

Исходным материалом для получения мездрового клея являются шкурки животных, в которых содержится белковое вещество коллаген, способное после определенной обработки переходить в глютин. Для получения клея используют всевозможные отходы недубленой кожи, главным образом отходы кожевенных заводов, известные под названием мездры. Отсюда и самый клей называют мездровым.

3. Кожный клей

Кожный клей вырабатывается из отходов дубленых кож, например из обрезков от раскroя кож на обувных фабриках. Этот сорт клея вырабатывается мелкими заводами и кооперативными артелями в незначительном количестве.

4. Желатина

По химическому составу желатина очень близка к костному и мездровому клеям. Желатина представляет собой почти чистый глютин, а в указанных кляях кроме глютина содержится также некоторое количество продуктов его разложения. От костного клея желатина отличается большей крепостью студня. Для получения желатины отбирают лучшие сорта кожевенных отходов: мездру, обрезки телячьих шкур и крупные кости рогатого скота (роговой стержень, лобовая и трубчатые кости).

Желатину выпускают в продажу в виде тонких листков. Высшие сорта идут для пищевых целей, для производства фотопластинок, фотобумаги и кинопленки. Техническая желатина применяется для отливки печатных валиков, гектографской массы и т. п.

III. ПРИМЕНЕНИЕ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ В КОПИРОВАЛЬНЫХ СЛОЯХ

Для того чтобы изготовить раcтровое или штриховое клише, а также фотолитографскую плоскую печатную форму, нужно рисунок негатива перенести на поверхность цинка, меди, алюминия или литографского камня. Перенос рисунка негатива осуществляют процессом копирования с помощью специальных светочувствительных

веществ, наносимых тонким слоем на поверхность металлических пластин или литографского камня. Эти светочувствительные вещества представляют собой водный раствор альбумина, желатины, клея и тому подобных белковых веществ и двухромовокислых солей с добавлением некоторых примесей. Процесс копирования основан на свойстве хромированного альбумина или желатины под влиянием света задубливаться и становиться вследствие этого нерастворимыми в воде.

Природа светочувствительности копировальных слоев заключается в следующем. Двухромовокислые соли в присутствии некоторых органических веществ, способных окисляться (альбумин, желатина, гуммиарabic и др.) под действием света, переходят в нерастворимые соединения (типа Cr_2O_3) и выделяют кислород. Выделившийся кислород способен окислять желатину и тому подобные органические вещества, в результате чего они теряют способность растворяться в теплой воде. В то же самое время желатина, содержащая двухромовокислую соль, но не подвергнутая освещению, легко растворима в воде.

Желатина теряет способность растворяться также вследствие образования в белковом слое коллоидного гидрата окиси хрома, соединяющегося с молекулами желатины (адсорбция гидрата желатиной идет за счет соединения хромовокислой окиси хрома с влагой, содержащейся в слое желатины).

Водный раствор желатины малочувствителен к свету, в то время как воздушносухой слой желатины быстро задубливается. Поэтому сливать пластинки светочувствительным слоем можно даже при довольно ярком свете, а высохший слой нужно предохранять от действия сильного света.

Растворы хромированной желатины и альбумина не выдерживают продолжительного хранения даже в темноте и через несколько дней теряют способность растворяться в воде. То же самое происходит и с сухими пластинками (темновое дубление). Хромированные слои нельзя подвергать сушке при высокой температуре, так как они могут задубиться.

1. Хромоальбуминовые светочувствительные слои

При изготовлении штриховых цинкографских клише и фотолитографских плоских печатных форм копирование производят почти исключительно посредством хромоальбуминовых светочувствительных слоев.

Хромоальбуминовый слой состоит из водного раствора альбумина (яичного или кровяного) с прибавлением двухромовокислого аммония.

Ю. И. Золотницкий предлагает следующий рецепт для копирования на плоских печатных формах:

Яичного белка ¹	100 мл
Двухромовокислого аммония	5 г
Воды около	1000 мл

¹ Или сухого альбумина около 15 г.

А. Н. Ефимов¹ на основании практики копирования на плоских печатных формах установил следующий рецепт светочувствительного слоя:

Яичного белка	100 мл
Двухромовокислого аммония	5 г
Воды дистиллированной	1000 мл
Нашатырного спирта	5 .

Ю. К. Лауберт предлагает два рецепта для изготовления цинкографских клише:

Яичного белка	100 г
Двухромовокислого аммония	12 "
Воды	1000 мл

После растворения прибавляют по каплям нашатырный спирт до получения соломенно-желтой окраски.

II	
Раствор А (рабочий)	
Яичного белка	30 мл
Нашатырного спирта	20 капель (приблиз.)
Воды	325 мл
Раствора Б	30 мл
Раствор Б (запасный)	
Двухромовокислого аммония	75 г
Воды	900 мл

Раствор после изготовления фильтруют.

При использовании сухого альбумина следует рецепт светочувствительного слоя составлять с расчетом, что яичный белок содержит около 15% альбумина.

2. Горячая эмаль

При изготовлении автотипных клише в качестве светочувствительного слоя для копирования применяют почти исключительно так называемую горячую эмаль, позволяющую производить закрепление задубленного слоя, не прибегая к закатыванию краской и припудриванию. Горячая эмаль состоит из хромированного костного клея и различных примесей (альбумин, рыбий клей, амиак, сахар и др.).

Приводим примерный рецепт светочувствительного kleевого слоя этого типа.

Раствор А	
Клея столярного	80 г
Воды дистиллированной	150 мл

Раствор Б	
Двухромовокислого аммония	12,5 г
Воды дистиллированной	150,0 мл

Раствор В	
Яичного белка от 3 яиц	

¹ А. Н. Ефимов, Мои методы работы в пробно-оригинальном и переводном отделениях, Гизлэгпром, 1939.

² Если двухромовокислого аммония нет, можно заменить его двухромовокислым калием, взяв его 10 г и прибавив к раствору 10 капель 25%-ного амиака.

Светочувствительные слои указанного состава И. Нечаева и Д. Удовиченко¹ предлагаются применять в фотоцинкографских установках районных газет.

В табл. 22 приведены рецепты горячей эмали, применяемые в полиграфических предприятиях Москвы.

Рецепты горячей эмали

Таблица 22

Составные части	1-я Образцовая типография	Ф-ка «Легкая книга»	Типография «Красная звезда»	Типография «Московский большевик»	Типография «Л-газетная»
Вода	1000 мл	1000 мл	1000 мл	1000 мл	1000 мл
Клей костный	230 г	140 г	116 г	200 г	118 г
Двухромовокислый аммоний	9 .	14 .	17 .	40—50 .	10 .
Нашатырный спирт	9 мл	6 мл	5—6 капель	—	—
Спирт денатурированный	9 "	—	25 мл	—	—

Техника изготовления светочувствительного слоя состоит в следующем. Раздробленный клей всыпают в стеклянную балку и заливают водой. Клею с водой дают отстояться в течение суток в помещении с температурой не ниже 15°. Через сутки банку с набухшим kleem и водой, находящейся поверх него, помещают на водяную баню. Время от времени перемещивают клей. Нагревание производят до тех пор, пока клей совершенно не растворится в воде. Тогда банку с раствором kleя снимают с водяной бани, охлаждают до 30—35° и при взбалтывании вливают сначала предварительно взбитый и отстоявшийся белок, если он входит в рецепт, а затем раствор двухромовокислого аммония (лить нужно тонкой струей). Когда весь раствор двухромовокислого аммония прилит к kleю, смесь взбалтывают энергично еще в течение 5 мин. Потом фильтруют полученный хромированный kleевой раствор через воронку с ватой. При фильтровании, если kleевой раствор остыл и фильтруется слишком медленно, его слегка разогревают на водяной бане и, кроме того, время от времени меняют ватку в воронке. После фильтрования хромированный kleевой раствор можно уже употреблять для копирования, но он будет лучше работать, если предварительно постоит несколько часов. Если при копировке обнаружится, что светочувствительный слой вуалирует, к нему добавляют 5—6 капель амиака, взбалтывают и снова дают постоять некоторое время.

Несмотря на то, что горячие эмали, изготовленные по вышеприведенным рецептам, широко применяются в полиграфии, они имеют существенные недостатки, понижающие качество цинкографского клише. Дело в том, что костный клей имеет темную окраску, содержит взвешенные частицы сухожилий, мускулов и т. п. Далее, горячие эмали, изготовленные из костного kleя, способны к студ-

¹ Нечаева и Удовиченко, Фотоцинкографская установка для районных газет, Гизлэгпром, 1937.

нению; часто, чтобы избежать студнея эмали, производят кипячение kleевого раствора; но это мероприятие неизбежно приводит к довольно значительному разрушению (гидролизу) глютамина; этот гидролиз практически нельзя остановить на одной и той же ступени, что препятствует получению стандартного продукта.

За границей большой популярностью пользуется рыбий клей «лепаж», который применяют при копировании по способу горячей эмали. Клей «лепаж» обладает довольно постоянными свойствами и при соблюдении одной и той же рецептуры изготовления эмали обеспечивает получение клише однородного качества.

Советские химики Н. А. Спасский и З. Т. Васильева (НИИПИТ Огиза) и И. А. Панович (комбинат «Правда» им. Сталина) разработали способы изготовления клея для цинкографии, по качеству не уступающего kleю «лепаж».

Клей типа «лепаж» готовят по способу Спасского и Васильевой переработкой (осветлением) костного kleя. Осветление kleя производят осаждением в kleевых растворах гидрата окиси алюминия $[Al(OH)_3]$, который обладает высокой адсорбционной способностью, полностью удаляет из раствора взвешенные частицы и в значительной степени поглощает красящие вещества.

Переработка kleя заключается в следующем.

«Готовят раствор kleя в воде в отношении 1 : 6, приливают к нему раствор сернокислого или хлористого алюминия, нагревают до 60–70° и нейтрализуют какой-либо щелочью до розовой окраски с золотой кислотой или до желтой — с нейтральротом.

Для достижения хорошей очистки kleя к 1 л kleевого раствора указанной концентрации нужно прилить от 20 до 25 мл 10%-ного раствора хлористого алюминия или от 25 до 30 мл 10%-ного раствора сернокислого алюминия.

Можно применять и обратный порядок приливания растворов: сначала прилить щелочь, а затем нейтрализовать раствором хлористого или сернокислого алюминия.

Для цвета очищенного kleя безразлично, какую соль алюминия и какую щелочь брать, но для фотопропагандических процессов приемлемо не всякое сочетание солей алюминия и щелочей.

Если очищать kleй сернокислым алюминием, а в качестве щелочей брать едкий натр, едкий кали и аммиак, то очищенный kleй дает на стекле после высыхания мутную, молочного цвета пленку. Поэтому такой kleй для работы не пригоден.

При нейтрализации сернокислого алюминия гашеной известью, венской известью и окисью магния очищенный kleй после высыхания дает прозрачную пленку.

При очистке kleя хлористым алюминием можно применять любую щелочь, так как в этом случае пленка kleя получается прозрачной, стекловидной»¹.

После нейтрализации раствор kleя оставляют стоять в кипящей

¹ Н. А. Спасский и З. Т. Васильева, Клей, типа «лепаж» для цинкографии и глубокого офсета, журнал «Полиграфическое производство» № 12, 1939.

водяной бане до тех пор, пока гидрат окиси алюминия не коагулируется в хлопья и не осадит на дно. После отстаивания клеевой раствор фильтруют через мешок из плотной материи.

Для работы с осветленным kleem установлена следующая рецептура эмали:

Осветительного 10%-ного раствора kleя	100 вес. ч.
20%-ного раствора двухромовокислого алюминия	5 :
2%-ного раствора сернокислой меди	5 :

Сернокислая медь вводится как сенсибилизатор с целью компенсации железных солей, всегда содержащихся в kleе и удаленных в процессе его осветления.

По способу Паковича kleй типа «лепаж» готовят переработкой желатины. Сущность способа заключается в гидролитическом расщеплении желатины до строго определенной степени посредством обработки пепсином или панкреатином. Такая обработка обеспечивает получение нестуднеющих растворов желатины, что позволяет готовить эмаль простым смешением нужных компонентов.

Пакович¹ рекомендует следующий наиболее целесообразный режим обработки желатины:

Желатина	400 г	Дать набухнуть и после набухания нагреть до растворения
Воды	500 мл	
Воды	66 мл	Разболтать пепсин в растворе кислоты
Соляной кислоты	30 "	
Пепсина	4 г	

К раствору I, остуженному до 45°, приливают раствор II, перемешивают и ставят в термостат при температуре 40—55°. Разложение заканчивается за 10—15 час. и считается достаточным, когда вынутая проба перестает студневеть при охлаждении до нормальной температуры. Чтобынейтрализовать действие пепсина в дальнейшем, kleй нагревают в водяной бане до 90°, затем к нему добавляют антисептик (спиртовой раствор тимола), и процесс изготовления жидкого kleя закончен.

Готовый раствор kleя содержит 40% воздушносухого вещества и обладает слабокислой реакцией ($\text{pH} = 4,1$). В закрытом сосуде kleй сохраняется неограниченно долгое время; можно изготовить запас kleя на несколько месяцев.

Для изготовления эмали на этом kleе можно использовать любой из рецептов, применяемых нашими цинкографиями, учитывая, конечно, процент сухого вещества и кислотность kleя. Однако качество самого kleя допускает выбор самых простых рецептов, без яичных белков, глюкозы и прочих добавок.

В типографии газеты «Правда» имени Сталина эмаль готовят по следующему рецепту:

Жидкого kleя 40%-ного	375,0 г
Двухромовокислого амония	13,5 ,
Воды	1200 мл

¹ И. А. Пакович, Жидкий kleй для горячей эмали по типу «лепаж», журнал «Полиграфическое производство» № 12, 1939.

3. Холодная эмаль

Основной недостаток процесса копирования изображения с помощью горячей эмали состоит в том, что для закрепления эмали необходимо нагревание цинка до довольно высокой температуры. Это ведет, как мы видели, к рекристаллизации цинка и понижает качество клише и его тиражность. Грубозернистость и хрупкость цинка, получаемые вследствие обжига, затрудняют травление, являясь иногда причиной растворивания изображения. Клише часто ломаются при печатании и не позволяют получить больших тиражей. Кроме того, цинк от сильного нагрева деформируется, причем в каждом отдельном случае неодинаково, что приводит к несовпадению красок при многокрасочном печатании.

Недостатки горячей эмали явились причиной изысканий рецептур и способа изготовления так называемой холодной эмали, позволяющей вести процесс копирования без применения высоких температур.

Светочувствительные холодные эмали обычно получают хромированием некоторых естественных смол (шеллака). Так как хромовые соли нерастворимы в растворителях смол, то смолы предварительно омыляют какой-нибудь щелочью, чаще всего нашатырным спиртом. Омыленный водный раствор смол легко чувствуется хромовыми солями. В состав холодной эмали добавляют различные вещества (например, глицерин, рыбий клей и др.), корректирующие свойства холодной эмали.

А. Сизов (научно-исследовательский институт Огиза) предложил следующий состав для холодной эмали:

Раствор А (основа эмали)

Шеллака	60 г
Нашатырного спирта	200 мл
Рыбьего клея	1 г
Глицерина	5
Воды	300 мл

Раствор Б (очищающий раствор)

Двухромовокислого аммония	10 г
Воды	150 мл

Рабочий раствор получают смешением основы с очищающим раствором в соотношении 100 : 15.

Основными недостатками испытанных образцов холодной эмали являются недостаточная механическая прочность и кислотоупорность задубленного слоя. Эти недостатки значительно затрудняют процесс копирования. Недостатки холодной эмали А. Я. Байцуров устранил введением дополнительной операции — наращивания копии смоляным раствором, обеспечивающим стойкость эмали во всех стадиях работы. Приводим рецепттуру и способ изготовления холодной эмали, предложенные Байцуровым¹.

¹ Журн. «Полиграфическое производство» № 2, 1939, стр. 24.

Раствор А (основа эмали)

Шеллака технического	35 г
Нашатырного спирта (уд. вес 0,91)	40 мл
Воды	360 "

Раствор Б (очищающий раствор)

Бихромата аммония	6 г
Нашатырного спирта (уд. вес 0,91)	10 мл
Воды	80
Спирта винного	20 "

Растворение производят при нагревании. После растворения сливают растворы в соотношении 5 : 1.

После заготовки пластины и ее экспонирования (обычным путем) копии проявляют в растворе денатурированного спирта, подкрашенного анилиновым красителем. Затем производят нарашивание копии обливанием или погружением в ванну со следующим раствором:

Канифоли	6 г
Нашатырного спирта (уд. вес 0,91)	10 капель
Метила фиолетового	{ Несколько кристаллов
Спирта этилового	10 мл

Этот раствор повышает прочность задубленного слоя. После нарашивания копию споласкивают водой и, если нужно, протирают ватой. При высыхании пластинка готова и поступает для дальнейшей обработки.

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Пуськов, Фотомеханика, Гизлэгпром, 1936.

Ю. К. Лауберт, Фотомеханические процессы, изд. 3-е, Гизлэгпром, 1935.

В. М. Спере, Репродукционная фотография на сухих слоях и мокром колодионе, серия «Стахановцы полиграфии», Гизлэгпром, 1939.

А. Н. Ефимов, Мой метод работы в пробно-оригинальном и переводном отделениях.

А. Сизов, Способы копирования в цинкографии, серия «Библиотека рабочего-печатника», Гизлэгпром, 1932.

В. Михайлов, Свойства и применение светочувствительных материалов, Госкиноиздат, М., 1938.

И. Нечаева и Д. Удовиченко, Фотоцинкографская установка для районных газет (практическое руководство), Наркоммистпромиздат, М.—Л., 1937.

Н. В., Холодная эмаль, «Полиграфическое производство», 1939 (2).

Э. Заузэр, Клей и желатина, Гизлэгпром, М.—Л., 1931.

Д. Вирник, Производство клея и желатины.

Инструкция по внедрению способа изготовления клише холодной эмалью (метод А. Я. Байцурова), изд. Ленингр. отделения НИТО полиграфии и издательства, Л., 1939.

Большая советская энциклопедия.

¹ При работе над штриховым клише количество канифоли может быть увеличено до 8—10 г.

Глава шестая

ПРОЯВЛЯЮЩИЕ И ФИКСИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

I. ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Экспозиция на фотографической пластинке вызывает распадение галлондного серебра на свободное металлическое серебро и галоид в тех участках пластиинки, на которые действовал свет. При нормальных экспозициях на пластиинке образуется «скрытое изображение», содержащее настолько незначительное количество серебра, что его можно обнаружить только специальными методами анализа.

Для увеличения количества отложенного серебра пластиинку, как известно, подвергают проявлению с помощью специальных препаратов — проявляющих веществ. В результате проявления происходит дополнительное выделение металлического серебра и получают видимое изображение, пригодное для использования в процессе копирования. Различают два вида проявления: химическое и физическое. В первом случае увеличение количества металлического серебра происходит за счет галоидного серебра, имеющегося в светочувствительном слое. Во втором случае металлическое серебро выделяется из раствора проявителя.

1. Проявление сухих броможелатиновых пластиинок

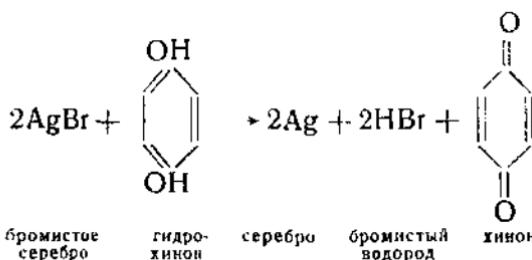
Проявление сухих броможелатиновых пластиинок производят погружением экспонированной пластиинки в раствор проявляющего вещества. Действие проявителя в данном случае заключается в восстановлении галоидного серебра слоя в металлическое. При этом проявитель разлагает преимущественно только затронутые светом (экспонированные) зерна галоидного серебра и лишь в незначительной степени остальные зерна. Восстановление неосвещенных зерен галоидного серебра вызывает вуалирование пластиинок, представляющее собой вредное явление в процессе проявления.

В настоящее время имеется большое количество веществ, применяемых для проявления сухих броможелатиновых пластиинок. Проявляющие вещества — это органические соединения, являющиеся производными бензола C_6H_5 , дифенила $C_{12}H_{10}$ и нафтилина $C_{10}H_8$. Из числа проявляющих веществ широкое техническое применение получили: гидрохинон, метол, параминофенол, глицин, амидол и др.

Молекулы всех органических проявляющих веществ содержат не менее двух так называемых активных групп, которыми являются

гидроксильная группа ($-\text{OH}$) и аминогруппа ($-\text{NH}_2$). Однако не всякое органическое вещество, содержащее активные группы и являющееся производным бензола и тому подобного продукта, обладает проявляющей способностью. Обязательным условием для наличия проявляющей способности будет вполне определенное расположение активных групп в молекуле вещества. Активные группы должны быть расположены в орто- или пара-положениях.

Процесс проявления очень сложен, он происходит в несколько стадий и еще до сих пор не изучен окончательно. В виде упрощенной схемы он может быть представлен следующим уравнением:



Как видно из схемы, в процессе проявления проявляющее вещество окисляется до хиона, восстанавливая при этом галоидное серебро. В результате реакции образуются металлическое серебро, бромистоводородная кислота и хинон.

Обыкновенно проявляющий раствор содержит следующие составные части: 1) проявляющее вещество, 2) сохраняющее, или консервирующее, вещество (обычно для этой цели применяют сульфит натрия), 3) ускоряющее вещество, в качестве которого чаще всего применяют соду или поташ, реже — едкие щелочи, а также буру и другие вещества и 4) противовалирующие вещества — бромистый калий (вводится не всегда).

Проявитель, изготовленный без сульфита, окисляется кислородом воздуха и теряет свои проявляющие свойства. В первой стадии окисления проявляющего вещества кислородом воздуха происходит образование довольно сложного соединения, называемого пероксидом. Пероксид в свою очередь обладает исключительно сильными окислительными свойствами и реагирует с проявляющим веществом, окисляя его до хиона. Роль консервирующего средства заключается в том, что оно вступает в реакцию с пероксидом с образованием ряда сложных, стойких по отношению к кислороду воздуха комплексных соединений, сохраняющих активные группы и обладающих вследствие этого проявляющей способностью.

Количество сульфита, потребное для составления различных проявителей, различно. Например, по А. Гюблю¹ метол, пирогаллол и амидол на 1 часть проявляющего вещества требуют 10 частей кристаллического сульфита натрия, тогда как на 1 часть глицина или гидрохина на достаточно 3—5 частей сульфита. В среднем обыч-

¹ Кириллов, Химические вещества для обработки фотослоев, изд-во «Искусство», М. — Л., 1937.

ные практические рецепты проявителей с различными проявляющими веществами содержат в растворе сульфита безводного от 2 до 5% (1 часть безводного сульфита соответствует 2 частям кристаллического). Специальные рецепты проявителей, например для мелкозернистого проявления, могут содержать значительно большие количества сульфита (до 20—40% кристаллического сульфита).

Щелочи вступают в реакцию с проявляющим веществом, образуя соединения, которые обладают повышенной, проявляющей способностью. По Гюблю оптимальная концентрация в проявляющих растворах для поташа составляет 5% и для соды 4%. В обычных рецептах проявителей концентрация углекислой щелочи составляет 2—5%, в зависимости от проявляющего вещества и назначения проявителя. В специальных проявителях, например мелкозернистых, количество щелочи значительно меньше — оно составляет для соды десятые доли процента и примерно до 1% для буры.

Бромистый калий вызывает некоторое замедление процесса проявления, особенно в его первых стадиях. Это обеспечивает получение максимально контрастных негативов.

В полиграфии для проявления сухих броможелатиновых пластиночек применяют преимущественно максимально контрастно работающие проявители. Для повышения контрастности очень часто в проявитель прибавляют значительное количество бромистого калия.

В 1-й Образцовой типографии Огиза стахановец-цинкограф В. М. Спере для проявления растровых негативов (трехцветная съемка) применяет проявитель следующего состава. Он готовят два исходных раствора по рецепту:

Раствор А

Воды	1000 мл
Парааминофенола	10 г
Гидрохинона	10 "
Сульфита	80 "

Раствор Б

Воды	1000 мл
Поташа	100 г

Непосредственно перед проявлением т. Спере готовит рабочий раствор, смешивая исходные растворы. При работе в кюветах размером 24 × 30 см он смешивает 400 мл раствора А и 100 мл раствора Б. Проявление нормально-экспонированных пластиночек продолжается 3—6 мин. Необходимость перед каждым проявлением готовить рабочий раствор объясняется быстрой порчей готового проявителя, в то время как исходные растворы сохраняются продолжительное время. Дозу поташа т. Спере увеличивает, когда необходимо получить мягкие негативы, и уменьшает, если хочет получить контрастные негативы. По мере увеличения поташа проявление ускоряется.

В. В. Пуськов¹ рекомендует применять следующие проявители.

¹ В. В. Пуськов, Фотомеханика, Гизлэгпром, 1936.

Приготовляют два исходных раствора:

Раствор А

Воды холодной	1000 мл
Метабисульфита калия	25 г
Гидрохинона	25 "
Бромистого калия	25 "

Раствор Б

Воды	1000 мл
Едкого натра	50 г

Непосредственно перед проявлением готовят рабочий раствор смешиванием равных количеств исходных растворов. Проявление пластинок производят при 18° в течение 3—4 мин.

Контрастный проявитель можно также приготовить по следующему рецепту:

Воды	1000 мл
Метола	1 г
Сульфита безводного	75 "
Гидрохинона	9 "
Поташа	25 "
Бромистого калия	5 "

Проявление пластиинки при 18° продолжается 5—6 мин. Проявитель хорошо сохраняется в течение продолжительного времени.

Для получения негативов с мягкой передачей градаций оригинала, например для негативов глубокой печати, можно применять следующий проявитель.

Воды	1000 мл
Сульфита кристаллического	40,0 г
Глицерина	16,0 "
Поташа	80,0 "
Бромистого калия	0,6 "

При работе на фотоцинкографской установке для районных газет системы НИИПИТ Огиза (производства Калининского завода фотоцинкографского оборудования) в случае проявления растровых негативов на репродукционных или диапозитивных пластинах применяют проявитель по рецепту¹:

Раствор А

Воды	250,0 мл
Сульфита кристаллического	60,0 г
Метола	0,5 "
Гидрохинона	4,5 "

Раствор Б

Воды	250,0 мл
Поташа	12,5 "
Бромистого калия	2,5 "

¹ И. Нечаева и Д. Удовиченко, Фотоцинкографская установка для районных газет. Гизмострой, 1937.

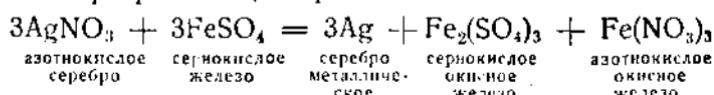
Растворение производят в горячей воде. Растворы сливают вместе и фильтруют через вату. Готовый раствор в герметически закрытой банке может храниться не более одного месяца. Если пластиинки слегка вуалируют, следует при составлении проявителя добавлять 3,5 г бромистого калия. Кристаллический сульфит можно заменить сульфитом безводным, взяв его в 2 раза меньше, т. е. 30 г. Поташ можно заменить кристаллической содой, взяв ее в 2 раза больше, т. е. 25 г, или содой безводной, взяв ее в количестве 10 г на то же количество проявителя.

Нормальная работа всех указанных проявителей происходит при температуре около 18°. При понижении температуры увеличивается время проявления. Нагревать проявитель выше 18° не рекомендуется, так как на пластиинке может появиться желтая вуаль. Поэтому в жаркое время года проявители нужно охлаждать, а в холодное — нагревать. Регулирование температуры проявителей легче всего производить погружением кюветы с проявителем в холодную или горячую воду.

2. Проявление мокроколлодионных пластиинок

Проявление мокроколлодионных пластиинок, в отличие от проявления сухих броможелатиновых пластиинок, происходит не вследствие разложения галоидного серебра, а вследствие отложения металлического серебра на зародышах кристаллов металлического серебра, образовавшихся под влиянием света. В этом случае зерна галоидного серебра служат только базой, на которой осаждаются при проявлении частицы металлического серебра. Поэтому этот вид проявления называют физическим. Проявление мокроколлодионных пластиинок производят раствором железного купороса FeSO_4 . Железный купорос не реагирует с галоидным серебром. Кристаллы иодистого или бромистого серебра не реагируют с железным купоросом.

Как известно, мокроколлодионная пластиинка, помимо галоидного серебра, содержит избыток азотнокислого серебра в водной пленке, покрывающей ее. При проявлении мокроколлодионной пластиинки железный купорос вступает в реакцию с этим избытком азотнокислого серебра. Реакция протекает по схеме:



Как видно из схемы, двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, а азотнокислое серебро восстанавливается до металлического серебра. Образовавшееся металлическое серебро выкристаллизовывается в первую очередь на поверхность зерен галоидного серебра, затронутых светом. Отложение металлического серебра происходит потому, что эти зерна уже имеют зародыши кристаллов серебра, являющиеся центрами кристаллизации. Роль зерен галоидного серебра в светочувствительном слое состоит в том, чтобы обеспечить соответствующее распределение металлического серебра выделенного при разложении азотнокислого серебра под дей-

ствием проявителя. Никакого непосредственного участия в образовании изображения галоидное серебро в мокроколлодионных пластинах не принимает и удаляется из светочувствительного слоя путем процесса фиксирования.

Действие железного купороса при проявлении мокроколлодионных пластиночек можно показать на следующем опыте. Перед проявлением пластинку ополаскивают водой для удаления азотнокислого серебра и после этого обрабатывают раствором железного купороса. В этом случае никакого изображения не появляется. Если же на пластинку вылить несколько капель раствора азотнокислого серебра, то в присутствии проявителя появляется изображение.

Обыкновенно проявитель мокроколлодионных пластиночек, помимо железного купороса, содержит некоторое количество уксусной или серной кислоты, винного спирта и иногда медного купороса. Приведим примерный рецепт проявителя (по Пуськову):

Железного купороса	от 30 до 50 г
Уксусной кислоты ледяной	25 . . . 50 мл
Медного купороса (если нужно)	15 . . . 25 г
Спирта винного 1	25 . . . 50 мл
Воды дистиллированной	625 . . . 905 "

Уксусная или серная кислота замедляет восстановление серебра, что препятствует образованию вуали. В нейтральной среде восстановление серебра происходит настолько энергично, что серебро осаждается не только на зернах галоидного серебра, подвергнутых действию света, но и по всей поверхности пластиинки. При замене уксусной кислоты серной необходимо брать кислоты примерно в 70 раз меньше количества, полученного непосредственным расчетом. Это уменьшение необходимо вследствие большей активности серной кислоты. Например, в 1 л проявителя содержится обычно около 25 мл ледяной уксусной кислоты; для замены этого количества нужно взять только около 0,3 г серной кислоты, несмотря на то что на основании молекулярных весов 25 г уксусной кислоты эквивалентны 41 г серной кислоты. При избытке серной кислоты в проявителе зерно изображения укрупняется, негативное изображение кажется белым в отраженном свете.

Если проявитель не содержит спирта, то при обливании им пластиинки произойдет отталкивание раствора. Проявитель не смачивает всей поверхности пластиинки, а располагается на ней в виде капель, примерно так же, как и в случае обливания водой жирной поверхности. Прибавление спирта способствует более полному и равномерному смачиванию поверхности пластиинки проявителем. Происходит это потому, что спирт, являясь поверхностно-активным веществом, понижает поверхностное натяжение проявителя, особенно в данном случае, когда колloidионный слой пластиинки содержит значительное количество спирта.

¹ Можно брать обыкновенный денатурат, но непригоден спирт, денатурированный формалином, так как формалин, как всякий алдегид, восстанавливает серебряные соли до металла и, следовательно, вызывает образование вуали.

Медный купорос вызывает некоторое замедление проявления; его прибавляют иногда с целью получения более контрастного изображения.

В табл. 23 приведено несколько рецептов проявителей, применяемых на полиграфических предприятиях Москвы.

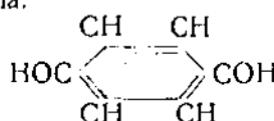
Рецепты проявителей

Таблица 23

Составные части	1-я Образцовая типография	Фабрика "Детская книга"	Типография "Красная звезда"	Типография "Московский Большевик"	1-я типография "Газетная"
Вода	1000 мл	1000 мл	1000 мл	1000 мл	1000 мл
Железный купорос	40 г	50 г	60 г	100 г	80 г
Медный купорос	—	—	20	45	58
Серная кислота (уд. вес 1,84)	6 мл	1,5 мл	—	—	—
Уксусная кислота 80%-ная (уксусная эссенция)	—	—	30 мл	50 мл	58 мл
Спирт денатурированный	40 мл	60 мл	50	50	83

3. Гидрохинон (парадиоксибензол)

Химическая формула: $C_6H_4(OH)_2$. Молекулярный вес — 110,05.
Структурная формула:

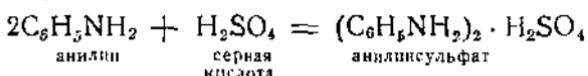


Свойства. Гидрохинон — бесцветные или слегка серовато-желтые кристаллы, без запаха. Температура плавления кристаллов 169—170°. Гидрохинон хорошо растворим в горячей воде, спирте и эфире. Растворимость гидрохинона в воде повышается вместе с повышением температуры. Например, в 100 мл воды при 15° растворяется 5,8 г гидрохиона, а при 28,5° — 9,4 г. Вследствие этого гидрохинон может быть очищен перекристаллизацией. Гидрохинон достаточно хорошо растворяется в растворах сульфита и сульфита с содой, или поташом. Например, в 100 мл 5%-ного раствора сульфита натрия при 15° растворяется 4 г гидрохиона. В 100 мл раствора, содержащего 0,5 г безводного сульфита и 0,5 г безводной соды, при 15° растворяется 7,4 г гидрохиона. Водный раствор гидрохиона, особенно щелочной, жадно поглощает кислород и при этом буреет. Гидрохинон способен восстанавливать при нагревании аммиачный раствор меди и фелингову жидкость. Гидрохинон способен вступать в реакции с параминофенолом и метолом (метилпараминофенолом), в результате которых в первом случае получают соединение, известное под названием пирамидола, а во втором метохиона. Оба эти соединения применяют в качестве проявляющих средств.

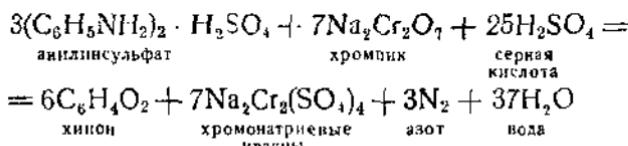
Получение. Гидрохинон впервые был выделен из продуктов сухой перегонки хинной кислоты. В природе встречается в растениях. Промышленный способ получения гидрохиона состоит в окислении

анилина в хинон и в восстановлении последнего с помощью сернистой кислоты.

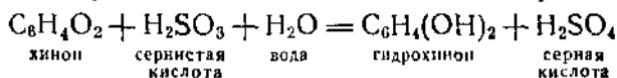
Для этого в охлажденный льдом 20%-ный раствор серной кислоты приливают анилин, в результате чего образуется анилинсульфат. Реакция идет по схеме:



Анилинсульфат в присутствии избытка серной кислоты окисляют хромником до хиона. Реакция идет по схеме:



Хинок отфильтровывают от раствора квасцов, а затем растворяют в воде и восстанавливают до гидрохинона сернистой кислотой; при этом сернистая кислота окисляется до серной по реакции:



Полученный гидрохинон извлекают эфиром, эфир отгоняют и остаток перекристаллизовывают из воды с животным углем.

Сорта. Гидрохинон для фотографических целей по стандарту (ОСТ ВКС 6767) должен удовлетворять следующим условиям: 1) содержать не менее 99,4% чистого гидрохинона, 2) содержать не более 0,3% золы и не более 0,3% влаги и 3) иметь температуру плавления 169—171°.

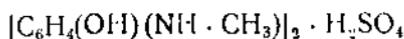
В продаже встречается специальный препарат гидрохинона, так называемый «постоянный гидрохинон», представляющий собой желтоватые блестящие кристаллы в виде игл, которые получаются перекристаллизацией обычного гидрохинона из водного раствора в присутствии сернистой кислоты. Этот препарат содержит лишь минимальное количество сернистого ангидрида и по своим свойствам вполне сходен с обычным гидрохиноном, но сохраняется дольше.

Упаковка и хранение. Для длительного хранения применяют герметическую упаковку, например, широкогорлые стеклянные банки с хорошо притертыми пробками или хорошими корковыми пробками, залитыми сверху парафином. В случае непродолжительного хранения, а также в сухих помещениях можно хранить гидрохинон в пакетах из пергаментной бумаги; крупные партии хранят в деревянных барабанах, выложенных внутри пергаментом.

Применение гидрохинона в полиграфии. Гидрохинол — основная составная часть различных проявителей. Проявители, составленные с одним гидрохиноном и углекислой щелочью, сравнительно мало энергичны и очень чувствительны к действию бромистого калия, а также к понижению температуры. Гидрохиноновые проявители с едкой щелочью действуют значительно более энергично, чем с углекислой, и дают значительно больший контраст.

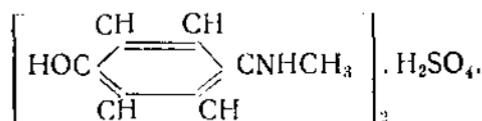
4. Метол (метилпарааминосульфат, сернокислая соль метилпарааминофенола)

Химическая формула:



Молекулярный вес — 344,32.

Структурная формула:



Свойства. Метол — белый, слегка желтоватый или сероватый мелкокристаллический порошок, без запаха, легко растворяющийся в воде и трудно — в спирте и эфире. Метол плавится с разложением при температуре около 230° . Растворимость метола в воде с повышением температуры увеличивается. Например, в 100 мл воды при 25° растворяется около 5 г метола, а при температуре кипения — около 16,5 г. Метол достаточно хорошо растворим в растворах сульфита и сульфита с содой. Например, в 100 мл 5%-ного раствора безводного сульфита натрия при 15° растворяется 2 г метола. В 100 мл раствора, содержащего 0,5 г безводного сульфита натрия и 0,5 г безводной соды, при 15° растворяется 4,5 г метола. Водный раствор метола, особенно щелочной, на воздухе быстро окисляется и становится буро-коричневым. Метол, подобно гидрохинону, при нагревании восстанавливает раствор фелинговой жидкости.

Сода, а также поташ вступают в химическую реакцию с метолом, в результате которой образуется свободное основание метилпарааминофенола, хорошо растворимое в горячей воде, спирте и эфире. При смешении 3,5 г метола и 1,1 г гидрохинона, растворенных в возможно малом количестве воды и в присутствии сульфита натрия, образуются чешуйчатой формы кристаллы метохинона, плавящиеся при 135° .

Получение. Существует несколько методов получения метола. В Советском Союзе значительные количества метола получают методом конденсации парааминофенола с бензоальдегидом и с последующей обработкой полученного продукта диметилсульфатом.

Сорта. Метол для фотографических целей по стандарту (ОСТ ВКС 6768) должен удовлетворять следующим требованиям: 1) содержать чистого метола не менее 93,4%, 2) содержать не более 6% парааминофенолсульфата и 3) содержать золы не более 0,3% и влаги — не более 0,3%.

Упаковка и хранение — см. упаковку и хранение гидрохинона.

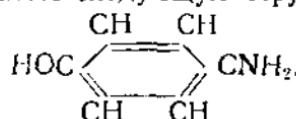
Применение метола в полиграфии. Метол — один из наиболее распространенных и проверенных проявителей. Метоловые проявители — одни из наиболее быстрых и энергичных. Большое практическое значение имеют так называемые смешанные проявители, состоящие из метола с гидрохиноном, адуролом, пирогаллом и др.

5. Парааминофенол (солянокислая или сернокислая соль парааминофенола)

Химическая формула солянокислой соли (хлоргидрат) парааминофенола: $C_6H_4(OH)(NH_2) \cdot HCl$. Молекулярный вес — 145,57.

Химическая формула сернокислой соли (сульфата) парааминофенола: $[C_6H_4(OH)(NH_2)]_2 \cdot H_2SO_4$. Молекулярный вес — 316,20.

Парааминофенол представляет собой фенол, в котором атом водорода бензольного ядра в параположении замещен аминогруппой. Парааминофенол имеет следующую структурную формулу:



При обработке парааминофенола кислотами образуются соответствующие соли. Так, действуя соляной кислотой, получают солянокислую соль парааминофенола $C_6H_4(OH)(NH_2) \cdot HCl$. HCl — парааминофенолхлоргидрат, а действуя серной кислотой, получают сернокислую соль парааминофенола $[C_6H_4(OH)(NH_2)]_2 \cdot H_2SO_4$ — парааминофенолсульфат. Эти две соли обладают практически одинаковой проявляющей способностью, и под общим названием фотографического парааминофенола их применяют в качестве проявляющего средства.

Свойства. Парааминофенол легко растворяется в воде, плохо — в спирте и эфире. Растворимость в воде повышается вместе с повышением температуры. Кристаллизуется из воды в виде игл. Водный раствор парааминофенола на воздухе становится буро-коричневым вследствие окисления.

Получение. Существует несколько методов промышленного получения парааминофенола: 1) восстановлением железом в кислой среде нитрозофенола или нитрофенола, 2) электрическим восстановлением бензола, 3) конденсацией парахлорфенола с аммиаком и др.

Сорта. Парааминофенолсульфат для фотографических целей по стандарту (ОСТ НКТП 1141/27) должен удовлетворять следующим техническим условиям: 1) парааминофенолсульфат представляет собой бесцветные или слегка сероватые кристаллы в виде игл, без запаха; 2) содержание в препарате парааминофенолсульфата не менее 99,4%; 3) содержание в препарате минерального остатка (золы) не более 0,3%; 4) содержание в препарате влаги не более 0,3%; 5) чистота раствора: 5%-ный раствор препарата в холодной воде должен быть прозрачным и бесцветным; растворимость препарата должна быть полная.

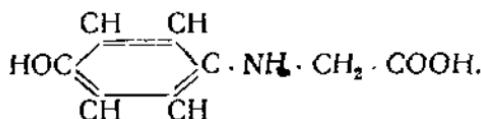
Доброкачественный парааминофенолхлоргидрат для фотографических целей должен удовлетворять следующим техническим условиям: 1) парааминофенолхлоргидрат представляет собой бесцветные или слегка сероватые кристаллы в виде игл; 2) содержание в препарате парааминофенолхлоргидрата не менее 98,7%; 3) содержание в препарате минерального остатка (золы) не более 1%; 4) содержание в препарате влаги не более 0,3%; 5) чистота раствора: 5%-ный раствор препарата в холодной воде должен быть прозрачным и бесцветным; растворимость препарата должна быть полная.

Упаковка и хранение — см. упаковку и хранение гидрохинона.

Применение парааминофенола в полиграфии. Парааминофенол является основной составной частью проявляющих растворов. Парааминофеноловые проявители с едкой щелочью работают быстро и энергично. Они хорошо сохраняются долгое время. Парааминофенол малочувствителен к прибавкам бромистого калия. Даже сравнительно большие количества бромистого калия не замедляют действия проявителя, лишь уменьшая вуалеобразование.

6. Глицин (параоксифенилглицин)

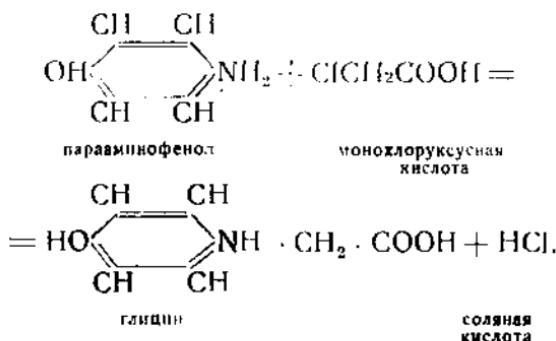
Химическая формула: $C_6H_4(OH)(NH \cdot CH_2 \cdot COOH)$. Молекулярный вес — 167,08. Структурная формула:



Свойства. Глицин — белый, слегка сероватый кристаллический порошок без запаха, плавящийся с разложением при температуре выше $245-247^\circ$. Глицин трудно растворим в воде и спирте; не растворим в эфире, легко растворим в щелочах и кислотах, за исключением уксусной. В 100 мл воды при 15° растворяется только 0,23 глицина. Глицин обладает амфотерными свойствами ввиду наличия амино- ($-NH_2$), окси- ($-OH$) и карбоксильной ($-COOH$) групп, поэтому он со щелочами и кислотами образует легко растворимые в воде соли.

В 5%-ном растворе безводного сульфита натрия глицин почти нерастворим. В то же время в 100 мл раствора, содержащего 0,5 г безводного сульфита и 0,5 г безводной соды, растворяется 12,8 г глицина. Щелочные растворы глицина на воздухе быстро окисляются, приобретая буро-коричневый цвет. Глициновый проявитель, содержащий в качестве консервирующего средства сульфит натрия, сохраняется очень хорошо.

Получение. Существует несколько способов получения глицина. В Советском Союзе глицин получают методом конденсации парааминофенола сmonoхлоруксусной кислотой. Реакция образования глицина может быть представлена схемой.



Сорта. Глицин для фотографических целей по стандарту (ОСТ НКТП 1140/27) должен удовлетворять следующим требованиям: 1) содержание параоксифенилглицина не менее 97,7%; 2) содержание золы не более 0,2% и влаги не более 0,3%; 3) допускается содержание следов парааминофенола.

Стандартом нормирована также чистота глицина, которую проверяют следующими реакциями:

1) 0,1 г глицина должны растворяться в 2 мл серной кислоты уд. веса 1,84, причем раствор должен оставаться бесцветным; допускается слабозеленоватое окрашивание;

2) 0,2 г глицина в 5 мл 15%-ного раствора едкого натра не должны давать темного окрашивания;

3) 0,2 г глицина в 5 мл соляной кислоты уд. веса 1,19, разведенной в отношении 1 : 2, должны растворяться нацело и не должны давать темного окрашивания;

4) при окислении глицина бихроматом калия в присутствии серной кислоты образуются хион и углекислый газ (эта реакция является только качественной на параоксифенилглицин).

Упаковка и хранение — см. упаковку и хранение гидрохинона.

Применение глицина в полиграфии. Глицин — один из наиболее распространенных проявителей. Обычно глициновые проявители составляют вместе с углекислой щелочью. Работает медленно, дает чистое, прозрачное изображение. Глициновые проявители применяют для медленного проявления и в микрофотографии. Они удобны для проявления снимков с неизвестной экспозицией.

II. ФИКСИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

После проявления мокролюционная и броможелатиновая пластиинки содержат значительное количество практически нерастворимого в воде галоидного серебра. Мокролюционные пластиинки содержат иодистое серебро, частично покрытое металлическим серебром изображения. Негативы, полученные обработкой броможелатиновых пластиинок, также содержат не менее 80% невосстановленного галоидного серебра (Пуськов), не участвующего в образовании изображения. Галоидные соли серебра должны быть удалены, так как способны разлагаться при освещении и дальнейшей обработке негатива. Поэтому проявленные пластиинки подвергаются процессу фиксирования, обеспечивающему удаление галоидного серебра, не участвовавшего в образовании изображения.

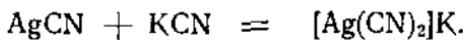
Для фиксирования мокролюционных пластиинок применяют или 5%-ный раствор цианистого калия KCN , или 20—30%-ный (а иногда и 40%-ный) раствор гипосульфита натрия $Na_2S_2O_3$. Для фиксирования броможелатиновых пластиинок применяют исключительно раствор гипосульфита. Раствор цианистого калия не применяют для фиксирования желатино-серебряных светочувствительных слоев вследствие его действия на желатину, а также потому, что этот препарат представляет собой один из самых сильных ядов. Именно вследствие ядовитости цианистого калия в полиграфии систематически сокращают его применение.

Растворы цианистого калия или гипосульфита переводят галоидные соли серебра в растворимые в воде соединения.

Цианистый калий переводит галоидное серебро в легкорастворимые в воде двойные соли по следующей схеме:

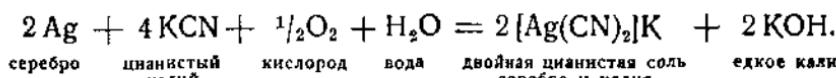


иодистое цианистый иодистый цианистое
серебро калий калий серебро



цианистое цианистый двойная цианистая соль
серебро калий серебра и калия

Цианистый калий в присутствии воды и кислорода воздуха вступает в реакцию с металлическим серебром, также с образованием растворимой в воде двойной цианистой соли серебра и калия:

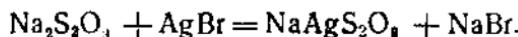


серебро цианистый кислород вода двойная цианистая соль едкое кали
калий

Эта реакция протекает значительно медленнее, чем реакция цианистого калия с галоидным серебром, что обеспечивает возможность процесса фиксирования. Обычно действие цианистого калия на металлическое серебро в процессе проявления ограничивается сниманием образующейся иногда легкой вуали.

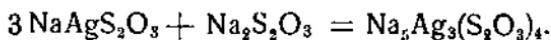
В мокроколлодионном процессе цианистый калий применяют для фиксирования штриховых и автотипных негативов, а для фиксирования полутонаовых негативов пользуются гипосульфитом. Скорость растворения галоидного серебра у цианистого калия большая, чем у гипосульфита. Кроме того, гипосульфит совершенно не действует на металлическое серебро изображения.

Реакция гипосульфита с галоидным серебром еще недостаточно изучена. По всей вероятности, она происходит в две стадии. Первоначально образуется почти нерастворимое в воде соединение по схеме:



гипосульфит бромистое нерастворимая бромистый
серебро серебро в воде серебряная натрий
ненатриевая двойная соль

Нерастворимая в воде двойная серебрянонатриевая соль реагирует затем с избытком гипосульфита и образует хорошо растворимую в воде соль состава: $\text{Na}_5\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4$. Реакция протекает по схеме:



нерастворимая в гипосульфит растворимая в воде
воде двойная се- серебрянонатриевая
ребрянонатрие- двойная соль
вая соль

Полученная по данной схеме растворимая в воде двойная серебрянонатриевая соль удаляется из негатива при его промывке.

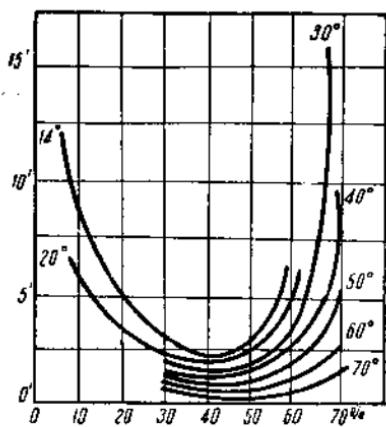


Рис. 30. Влияние концентрации раствора гипосульфита на продолжительность фиксирования

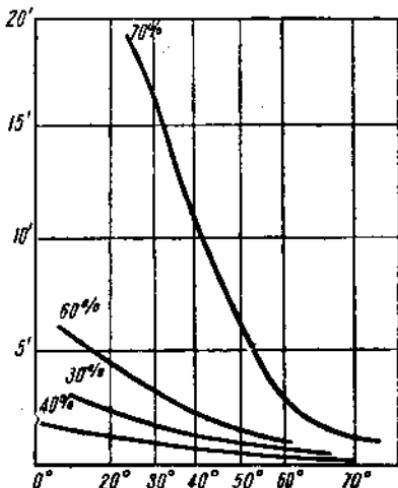


Рис. 31. Влияние температуры на продолжительность фиксирования

Поэтому фиксирование нужно довести до конца, т. е. до образования водорастворимой соли серебра и натрия. При фиксировании броможелатиновых пластинок придерживаются следующего правила: после исчезновения молочно-белого окрашивания пластиночку держат в растворе еще половину времени, потребовавшегося для ее посветления; например, если пластиночка стала прозрачной через 6 мин. после погружения ее в фиксаж, необходимо продержать ее в нем еще 3 мин.

Скорость фиксирования зависит от концентрации раствора гипосульфита и от температуры при фиксировании. Влияние концентрации на продолжительность фиксирования показано на рис. 30. Рисунок показывает, что при увеличении концентрации гипосульфита до 40—50% продолжительность фиксирования уменьшается. При увеличении концентрации раствора более 40—50% продолжительность фиксирования, наоборот, увеличивается. Влияние температуры на продолжительность фиксирования показано на рис. 31. Продолжительность фиксирования уменьшается в связи с увеличением температуры, что особенно заметно при работе с раствором гипосульфита малых и больших концентраций.

В табл. 24 приведено несколько рецептов фиксажей для мокроколлоидных пластинок, применяемых на полиграфических предприятиях Москвы.

Если раствор гипосульфита предназначен для фиксирования броможелатиновых пластинок, то в него обычно прибавляют небольшие количества слабых кислот (например, лимонной, молочной или боряной) или некоторых кислых солей (например, бисульфита), что необходимо для нейтрализации щелочи проявителя.

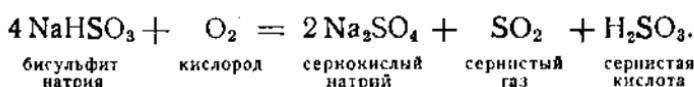
Сильные кислоты применять нельзя, так как они разлагают гипосульфит с выделением серы. Из кислых солей применяют би-

Рецепты фиксажей

Таблица 24

Составные части	1-я Образцовая типография	Фабрика „Детская книга“	Типография „Красная звезда“	Типография „Московский большевик“
Вода	1000 мл	1000 мл	1000 мл	1000 мл
Гипосульфит	500 г	100 г	500 г	200 г

сульфит натрия NaHSO_3 или метабисульфит калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Обе соли при растворении в воде образуют под влиянием кислорода сернистую кислоту H_2SO_3 по схеме:



Подкисление гипосульфита вызвано следующими причинами: 1) в фиксаж вместе с пластинкой неизбежно попадает некоторое количество проявляющих средств, содержащих щелочь, что приводит к быстрой порче фиксажа; 2) при фиксировании в гипосульфите без добавления кислоты на пластинке могут образоваться пятна и вуаль, вследствие того что и в фиксирующей среде некоторое время еще продолжалось проявление пластинки проявителем, задержавшимся на ее поверхности.

При работе в жаркое время или при применении пластинок с мягкой желатиной иногда наблюдается слишком сильное размягчение слоя, а в некоторых случаях даже сморщивание его по краям и сползание со стекла. Во избежание этого отрицательного явления производят некоторое задубливание желатинового слоя хромовыми или алюминиевыми квасцами или формалином. Обычно дубящее средство прибавляют к фиксажу. Фиксаж обязательно подкисляют в том случае, если дубящим веществом являются квасцы, так как квасцы в щелочной среде способны образовать гидрат окиси алюминия, выпадающий из раствора в виде объемистого осадка.

Фиксирование должно производиться при температуре не выше 18—20°.

Приводим несколько рецептов фиксажей для обработки сухих броможелатиновых пластинок, взятых из практики работы полиграфических предприятий. В 1-й Образцовой типографии Огиза стахановец В. М. Спере для фиксирования растровых негативов (трехцветная съемка на сухих броможелатиновых слоях) применяет фиксирующие средства следующего состава.

Простой фиксаж

Воды	1000 мл
Гипосульфита	400 г

Кислый фиксаж

Воды	1000 мл
Гипосульфита	400 г
Метабисульфита натрия	20 .

При работе на фотоцинкографской установке для районных газет системы НИИПИТ Огиза (производства Калининского завода фотоцинкографского оборудования) можно рекомендовать применение следующих фиксирующих растворов¹.

Быстрый фиксаж

Воды	500 мл
Гипосульфита	100 г
Хлористого аммония	20 "

Кислый дубящий фиксаж

Раствор А

Воды	500 мл
Гипосульфита	175 г

Раствор Б

Воды	100 мл
Сульфита кристаллического	25 г
Серной кислоты	4 мл

Раствор В

Воды	75 мл
Квасцов хромовых	6 г

Все три исходных раствора сливают вместе при температуре не выше 20°. Кислый дубящий фиксаж предназначен для работы в жарких местностях в летнее время; он предохраняет от сползания с негатива эмульсионного слоя.

Предел использования гипосульфитных фиксажных растворов был установлен Люмьером и Зееветцем. Они установили, что:

1) прибавление бисульфита, а также квасцов уменьшает количество светочувствительного материала, которое может быть отфиксировано, по сравнению с количеством, фиксируемым в чистом растворе гипосульфита;

2) в 1 л 5%-ного раствора гипосульфита, не вызывая последующего заметного пожелтения желатинового слоя, можно отфиксировать около 40 фотопластинок размером 9 × 12 см;

3) в 1 л 15-, 25- и 45%-ного растворов гипосульфита можно соответственно отфиксировать 100, 130 и 160 фотопластинок размером 9 × 12 см;

4) в 1 л кислого фиксажа, содержащего 15% гипосульфита и 1,5% бисульфита, можно отфиксировать при тех же условиях 60 фотопластинок размером 9 × 12 см;

5) в 1 л кислого дубящего фиксажа, содержащего 15% гипосульфита, 15% бисульфита и 0,5% хромовых квасцов, можно отфиксировать 75 фотопластинок размером 9 × 12 см.

Фиксирование пластинок лучше всего производить погружением в фиксирующее средство, находящееся в горизонтальной или вертикальной кювете. Фиксирование производят до полного разрушения галоидного серебра, что узнают по абсолютной прозрачности

¹ И. Нечаева и Д. Удовиченко, Фотоцинкографская установка для районных газет, Гизмостпром, 1937.

белых мест негатива, а также в случае фиксирования мокроколлоидных пластинок — по полному исчезновению белых пятен иодистого серебра. Пластинку вынимают из раствора фиксажа и промывают в течение 2—3 мин. водой под краном.

Дальнейшую обработку пластиинки после фиксирования производят на дневном свете.

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Пуськов, Фотомеханика, Гизлэгпром, М.—Л., 1936.
Ю. К. Лауберт, Фотомеханические процессы, изд. 3-е, Гизлэгпром, М.—Л., 1935.
В. М. Спере, Репродукционная фотография на сухих слоях и в мокром коллоиде, серия «Стакановцы полиграфии», Гизлэгпром, М.—Л., 1939.
И. Нечаева и Д. Удовиченко, Фотоцинографская установка для районных газет, практическое руководство, Наркоммистпромиздат, М.—Л., 1937.
Н. И. Кириллов, Химические вещества для обработки фотографических слоев, изд-во «Искусство», М.—Л., 1937.
В. И. Щеберстов, Химия проявителей и проявления, Фотокиноиздат, М., 1933.
В. Яштолльд-Говорко и К. Мархилевич, Фотоматериаловедение, изд-во «Огонек», М., 1928.
Д. Н. Попов, К вопросу о стандартизации метода, «Хим.-фм. промышленность», 1932 (6).
Н. И. Кириллов, Амидол, «Фотокинопромышленность», 1935 (6).
Г. А. Шкоруп, Приготовление растворов для мокроколлоидного процесса, «Полиграфическое производство», 1938 (II).
Техническая энциклопедия.

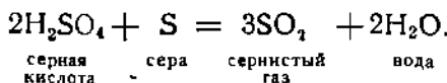
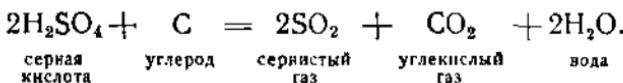
Глава седьмая КИСЛОТЫ

I. СЕРНАЯ КИСЛОТА

Химическая формула серной кислоты: H_2SO_4 , молекулярный вес ее — 98,09.

Свойства. Химически чистая 100%-ная серная кислота, так называемый моногидрат,— бесцветная маслянистая жидкость, затвердевающая в кристаллическую массу при 0°. Кристаллы плавятся при +10,49°. Продажная концентрированная серная кислота имеет обычно уд. вес 1,84 и содержит около 90% моногидрата.

Концентрированная серная кислота — довольно сильный окислитель. Например, она способна окислить уголь С до углекислого газа CO_2 и серу S — до сернистого газа SO_2 .



Серная кислота жадно поглощает воду; этим ее свойством пользуются для высушивания различных тел, в частности газов (например, воздуха). Кроме того, серная кислота способна отнимать воду многих органических веществ. Вследствие этого, а также вследствие своей окислительной способности серная кислота разрушает растительные и животные ткани, например дерево, бумагу, кожу и т. п. Попавшую на платье или кожу серную кислоту необходимо немедленно смыть водой, смочить пораженное место раствором нацистального спирта и вторично промыть водой.

При смешивании крепкой серной кислоты с водой происходит такое сильное разогревание, что иногда, если воды мало, она закипает, кислота разбрызгивается и может причинить серьезные ожоги. Поэтому при разбавлении серной кислоты водой следует осторожно при помешивании влиять кислоту в воду, а не воду в кислоту.

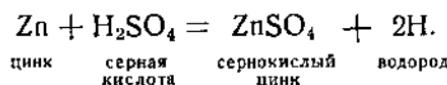
Серная кислота является сильной двусосновной кислотой. Она образует два типа солей: средние, называемые сульфатами (например Na_2SO_4), и кислые, называемые бисульфатами (например, NaHSO_4).

Сульфаты металлов: меди, железа, цинка, никеля и кобальта —

называют купоросами. Они хорошо растворяются в воде и кристаллизуются в кристаллы различного цвета: медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синие, железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — бледно-зеленые, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — белые, никелевый купорос $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — зеленые и кобальтовый купорос $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — красные.

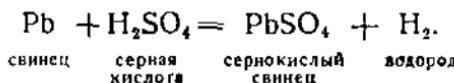
Серная кислота образует несколько нерастворимых в воде сульфатов, из числа которых для полиграфии имеют значение сернокислый барий, или бланфило BaSO_4 , сернокислый кальций, или гипс CaSO_4 , и сернокислый свинец PbSO_4 . Эти нерастворимые сульфаты применяют в качестве пигментов и субстратов при изготовлении печатных красок и мелованных бумаг.

Цинк, алюминий, никель и многие другие металлы растворяются как в концентрированной, так и в разбавленной серной кислоте. При растворении этих металлов образуется соответствующая соль и выделяется водород. Например, реакция между цинком и серной кислотой идет по схеме:

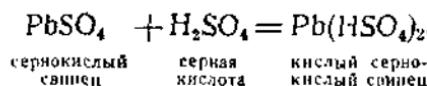


Железо в концентрированной серной кислоте не растворяется, так как образующийся при реакции тонкий слой сернокислого железа, не растворимого в серной кислоте, защищает металл от дальнейшего разрушения. Разбавленная серная кислота хорошо растворяет металл, так как сернокислая соль железа растворима в воде.

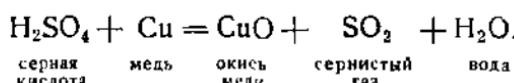
Свинец, наоборот, в разбавленной серной кислоте не растворяется, так как в этом случае образуется весьма мало растворимый сернокислый свинец по схеме:



В концентрированной серной кислоте свинец легко растворяется, так как образующийся в этих условиях сернокислый свинец (сульфат) переходит в кислый сернокислый свинец (бисульфат) по схеме:



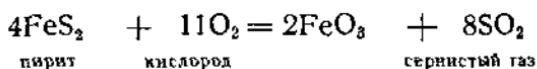
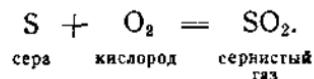
При действии серной кислоты на серебро, медь и ртуть происходит образование сернистого газа и окисла металла:



На золото и платину кислота не действует.

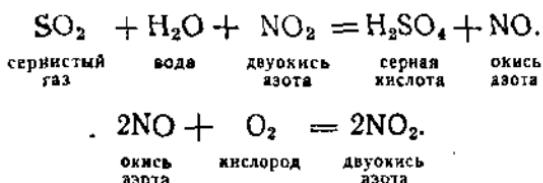
Получение. Для промышленного получения серной кислоты применяют два способа: камерный и контактный. В том и другом случае исходным продуктом является сернистый газ SO_2 , получаемый

сжиганием на воздухе серы или богатого серой минерала пирита (серного колчедана) FeS_2 .



В СССР сернистый газ добывают сжиганием пирита в особых печах. Для изготовления серной кислоты может быть также использован сернистый газ, содержащийся в отходящих газах меде- и цинкоплавильных заводов.

Камерный способ состоит в том, что смесь сернистого газа и водяного пара в больших свинцовых камерах или особых башнях подвергают действию окислов азота и кислорода. Происходящий при этом процесс может быть выражен схемой.

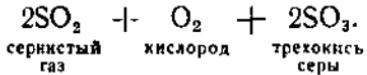


Как видно из приведенной схемы, при образовании серной кислоты двуокись азота теряет один атом кислорода и переходит в окись азота. Окись азота под влиянием кислорода, в присутствии которого происходит образование серной кислоты, окисляется до двуокиси и опять вступает в реакцию образования кислоты.

Камерным способом можно получить 60—65%-ную кислоту (собственно камерный способ) или 75—77%-ную кислоту (башенный способ). Кислота, полученная в камерах, имеет довольно большие количества примесей свинца, мышьяка и окислов азота.

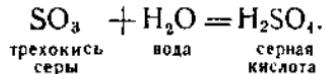
Камерная (слабая) кислота может быть «сконцентрирована», что достигается удалением из нее воды (упариванием в особых аппаратах); таким образом удается получить 97%-ную серную кислоту.

Контактный способ заключается в том, что двуокись серы (сернистый газ) действием кислорода воздуха переводят в трехокись серы SO_3 (серный ангидрид) по схеме:



Данная реакция протекает лишь в присутствии катализаторов. Обычно употребляют специальный ванадиевый катализатор или платину.

Растворяя трехокись серы в воде, получают серную кислоту.



Серный ангидрид SO_3 в любых соотношениях растворяется в серной кислоте. Растворы серного ангидрида в кислоте дымят на воздухе за счет выделения SO_3 ; их называют вследствие этого дымящей серной кислотой или олеумом.

Преимущество контактного способа перед камерным заключается в том, что он позволяет получить очень чистую кислоту любой концентрации.

Сорта. В продажу поступают реактивные и технические сорта серной кислоты.

По общесоюзному стандарту (ОСТ НКТП 7388/542) к реактивным сортам серной кислоты предъявляют следующие требования:

а) кислота должна представлять собой бесцветную маслянистую прозрачную жидкость уд. веса от 1,835 до 1,840; содержание серной кислоты H_2SO_4 должно быть от 93,56 до 95,60%;

б) кислота может содержать следующие максимальные количества допустимых примесей (в процентах):

Таблица 25

Допустимые примеси	Химически чистая	Чистая для анализов	Чистая
1. Нелетучий остаток	0,001	0,002	0,01
2. Соляная кислота Cl^-	0,0001	0,0002	0,0005
3. Азотная кислота NO_3^-	0,0001	0,0002	0,0005
4. Тяжелые металлы	0,0002	0,0005	0,0005
5. Железо Fe^{+++}	0,00005	0,0001	0,0003
6. Мышьяк As	0,000003	0,000003	0,00001
7. Селен Se	0,0002	0,0005	0,001
8. Аммонийные соли NH_4^+	0,0001	0,0003	0,001

в) кислота должна выдерживать испытание на примеси веществ, восстанавливающих KMnO_4 ;

г) кислота должна выдерживать испытание по методу Савалля.

Техническая серная кислота подразделяется по сортам на камерную, башенную, гловерную, купоросное масло, дымящую, или слеум, и аккумуляторную.

Камерная серная кислота 53° Вé содержит 65% серной кислоты (моногидрата) и примеси: азотистого ангидрида не более 0,01%, мышьяка не более 0,02% и твердого остатка не более 0,14%. Камерная серная кислота иногда окрашена в розовый цвет от примесей следов селена, но обычно она совершенно бесцветна и прозрачна. Камерную серную кислоту применяют для производства суперфосфата, медного, железного и цинкового купоросов, хромпиктов, железного сурика и мумии, а также в текстильной и других видах промышленности.

Гловерную серную кислоту получают при эксплоатации камерного процесса в башне Гловера. Кислота имеет крепость 58—60° Вé, что соответствует содержанию в ней 75—76,5% серной кислоты.

Гловерная серная кислота имеет темный цвет и содержит до 0,04% железа, до 0,02% свинца и до 0,2% твердого остатка. Гловерную серную кислоту применяют в производстве азотной кислоты из селитры, соляной кислоты, сульфата и уксусной кислоты и для производства разнообразных минеральных солей.

Купоросное масло есть крепкая серная кислота, получаемая «увариванием» технической серной кислоты или разбавлением олеума.

Купоросное масло имеет крепость 65,6—65,9° Вé и содержит 92,5—93% (редко 94—96%) серной кислоты. Если оно получено из камерной серной кислоты, то содержит железа до 0,04% (редко до 0,15%) и твердого остатка до 0,25%. Купоросное масло, полученное контактным способом, очень чистое и почти не содержит примесей (только железо и свинец в незначительном количестве).

Олеум (дымящая серная кислота) представляет собой моногидрат, в котором растворен газообразный серный ангидрид. Содержание этого растворимого серного ангидрида в продажных сортах олеума составляет 18,5—20%, и лишь специальные сорта олеума содержат до 40% серного ангидрида.

Камерная и гловерная серные кислоты обычно содержат мышьяк.

Кроме указанных сортов серной кислоты в продажу поступает чистая серная кислота для пополнения аккумуляторов. Этот сорт (аккумуляторная серная кислота) обычно содержит 92—93% серной кислоты и получается очищением сероводородом камерной серной кислоты или же представляет собой особый сорт чистой контактной серной кислоты. Она не должна содержать мышьяка и хлора.

Перегонкой олеума получают твердый серный ангидрид, применяемый для производства органических красителей.

Купоросное масло, моногидрат и олеум применяют для очистки продуктов перегонки нефти, в технике взрывчатых веществ, в производстве органических красителей и продуктов красочной промышленности и пр.

По стандарту (ОСТ ВКС 5354) техническая серная кислота должна удовлетворять следующим техническим условиям.

Таблица 26

Показатели качества	Камерная	Башенная и гловерная	Купоросное масло	Олеум
	в процентах			
1. Содержание моногидрата H_2SO_4	Не менее 65	75—76,5	Не менее 92,5	—
2. Содержание свободного серного ангидрида SO_3 .	—	—	—	18,5—20
3. Содержание азотистого ангидрида N_2O_3	Не более 0,01	Не более 0,02	—	—

Примечания. 1. Для башенной и гловерной кислот, получаемых из газов металлургических печей, допускается содержание азотистого ангидрида не выше 0,04%.

2. Для текстильной промышленности купоросное масло должно удовлетворять эталону цветности, согласно п. 6 методов испытаний.

3. Серная кислота техническая, п. единственный для целей текстильной, кожевенной и промышленности искусственного волокна, не должна содержать железа Fe более 0,03%.

4. Купоросное масло для нужд пищевой промышленности и заводов искусственного волокна не должно содержать окислов азота и мышьяка.

Аккумуляторная кислота по стандарту (ОСТ ВКС 5355) должна удовлетворять следующим техническим условиям:

1. Внешний вид: кислота должна быть прозрачна и в отношении цвета удовлетворять эталону, согласно п. 5 методов испытаний.

2. Содержание моногидрата H_2SO_4 — 92—93%.

3. Содержание железа Fe не более 0,015%.

4. Содержание мышьяка As — отсутствие.

5. Содержание хлора Cl: кислота должна выдерживать качественную пробу согласно п. 7 методов испытаний.

6. Содержание окислов азота: кислота должна выдерживать качественную пробу.

7. Содержание сернистого ангидрида SO_2 : кислота должна выдерживать качественную пробу согласно п. 8 методов испытаний.

8. Содержание металлов, осаждаемых сероводородом и сернистым аммонием, кроме свинца, железа и алюминия, — отсутствие.

Примечание. Аккумуляторная кислота может отпускаться по требованию потребителей в разбавленном виде. Технические показатели для разбавленной кислоты должны соответствовать вышеприведенным нормам, деленным на разведение, т. е. на частное от деления 92,5 на процентное содержание моногидрата в отпускаемой разбавленной кислоте.

Упаковка и маркировка. Реактивные сорта серной кислоты выпускают в склянках белого стекла, с тщательно притертymi стеклянными пробками, по 1, 2, 5 и 10 кг нетто. Пробки снаружи покрывают капсулой или пергаментной бумагой и гипсом. В мелкой таре (до 2 кг) вместо гипса допускается менделеевская замазка. Склянки запечатываются печатью или пломбой. Каждая склянка имеет этикетку с обозначением сорта кислоты, количества, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ НКТП 7388/542.

Технические сорта серной кислоты отпускаются потребителям в стеклянных бутылях; бутыли помещают в ивовые плетеные корзины или деревянные обрешетки, доходящие до горла бутыли; снизу и с боков бутыли тщательно обкладываются соломой или древесной стружкой. Предельный вес бутылей с кислотой, включая вес упаковки, не должен превышать 75 кг.

Бутыли закупоривают хорошо обожженными глиняными или стеклянными пробками, плотно перекрывающими горлышко.

Поверх пробки накладывается замазка из разведенного водой гипса, и головка бутыли обвязывается пеньковой тканью при помощи шпагата. К горлышку бутыли подвешивают бирку. На бирках и на железных бочках отмечают наименование завода, название кислоты, вес брутто и нетто и ОСТ 5355 или 5354.

Применение серной кислоты в полиграфии. В гальванопла-

стике. Реактивные сорта серной кислоты входят в состав медного электролита. Для гальванических целей особенно вредна примесь к серной кислоте соединений мышьяка. Технические сорта применяют для очистки поверхности металлов от налета окислов (декапировка).

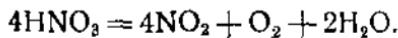
В фотомеханике. 1) Реактивные сорта серной кислоты иногда применяют для подкисления железного проявителя. 2) Кислота входит в состав люмьеровского ослабителя. 3) Применяется при ослаблении марганцевокислым калием. 4) Входит в состав кислых фиксажей. 5) Применяется для нейтрализации растворов щелочей. 6) Технические сорта серной кислоты служат для изготовления хромовой смеси (хромовую смесь, состоящую из 90% насыщенного раствора хромпика и 10% концентрированной серной кислоты, применяют в мокроколлоидном процессе для очистки бывших в употреблении стекол).

В фотографии и офсете. 1) 0,5—1,5%-ные растворы серной реактивной кислоты применяют в качестве очищающего средства для алюминия. 2) Технические сорта серной кислоты применяют иногда для обезжиривания алюминиевых пластин перед коронованием.

II. АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Химическая формула азотной кислоты: HNO_3 , молекулярный вес ее — 63,02.

Свойства. Химически чистая азотная кислота — бесцветная жидкость уд. веса 1,52, затвердевающая в кристаллическую массу при -41° и кипящая при $+86^\circ$. При кипении азотная кислота частично разлагается на двуокись азота, кислород и воду по схеме:



азотная двуокись кислород вода
кислота азота

Растворяющаяся в перегнанной кислоте двуокись азота окрашивает ее в желтый или красный цвет, что зависит от количества растворенной двуокиси азота. Двуокись азота способна выделяться из раствора, поэтому такую кислоту называют дымящей. Разрушение азотной кислоты, но гораздо более медленное, чем при кипении, происходит и на свету при нормальной температуре, вследствие чего кислота желтеет.

С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях, причем растворение сопровождается выделением большого количества тепла.

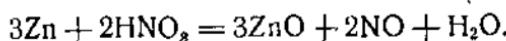
В химическом отношении азотная кислота является очень сильным окислителем. При окислительном процессе азотная кислота обычно восстанавливается до оксида азота NO . Окислительные свойства резко выражены только у крепкой азотной кислоты.

Концентрированная азотная кислота действует окисляющим образом не только на металлы, но и на металлоиды и их производные. Например, сера окисляется азотной кислотой при кипячении до серной кислоты. Крепкая азотная кислота разрушает многие

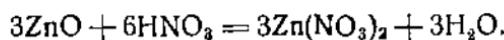
органические вещества, в том числе ткани, бумагу, солому и дерево, многие из которых при этом воспламеняются.

Азотная кислота является чрезвычайно сильной одноосновной минеральной кислотой и образует очень устойчивые при обычных условиях и хорошо кристаллизующиеся соли. Большинство ее солей растворимо в воде. Азотнокислые соли калия, натрия, кальция и аммония носят общее название — «селиитры».

Азотная кислота вступает в химическую реакцию с большинством металлов. Характер реакции меняется в зависимости от концентрации кислоты. Концентрированная кислота реагирует с металлами (за исключением золота и платины), переводя их в окислы. Если образовавшиеся окислы растворимы в азотной кислоте, то в результате получаются азотнокислые соли. Например, реакция цинка и концентрированной азотной кислоты протекает по уравнению:



цинк азотная окись окись вода
 кислота цинка азота



окись азотная азотнокислый вода
цинка кислота цинк

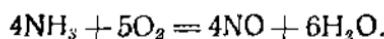
Некоторые металлы, например железо, практически не реагируют с концентрированной азотной кислотой, что объясняется образованием на поверхности металла тонкой плотной пленки нерастворимого в концентрированной кислоте окисла, защищающего металл от дальнейшего разъедания. Это позволяет перевозить азотную кислоту в железных цистернах.

Реакция многих металлов с разбавленной азотной кислотой проходит по общему типу, т. е. с вытеснением водорода. Водород в момент выделения является энергичным восстановителем и восстанавливает азотную кислоту, в некоторых случаях даже до амиака, который сам реагирует с азотной кислотой. Реакции азотной кислоты с цинком были разобраны в разделе «Травящие и очищающие растворы».

Азотная кислота является важнейшим сырьем в промышленности, вырабатывающей минеральные удобрения, взрывчатые вещества, искусственные органические красители, пластические массы, целлулоидные лаки и другие продукты.

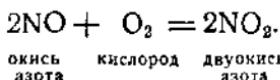
Получение. Азотную кислоту можно получить тремя способами: 1) из синтетического амиака, 2) из воздуха и 3) из природной селитры.

Аммиачный способ производства азотной кислоты состоит в окислении амиака кислородом воздуха. Для этого смесь амиака с воздухом пропускают над нагретыми до 500° платино-выми катализаторами. В результате этого окисления получают окись азота и воду. Реакция идет по уравнению:



амиак кислород окись вода
 азота

Затем окись азота при охлаждении переводят в двуокись азота по схеме:

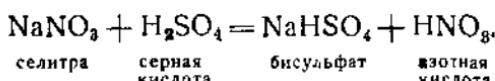


Растворяя двуокись азота в воде, получают азотную и азотистую кислоты.

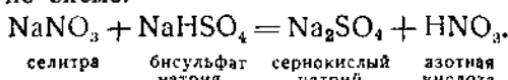
Способ получения азотной кислоты из воздуха в настоящее время потерял промышленное значение.

Способ получения азотной кислоты из селитры был раньше единственным промышленным способом, но теперь имеет лиць второстепенное значение.

При действии серной кислоты на селитру при нагревании до 150° образуются азотная кислота и бисульфат натрия. Реакция идет по уравнению:



При более высокой температуре бисульфат натрия реагирует с селитрой, превращается в сульфат и выделяет азотную кислоту. Реакция идет по схеме:



Сорта. Азотная кислота вырабатывается в нескольких сортах, различающихся степенью чистоты.

Реактивные сорта азотной кислоты по стандарту ОСТ НКТП должны удовлетворять следующим требованиям:

а) кислота должна представлять собой бесцветную или слегка желтоватую прозрачную жидкость уд. веса от 1,390 до 1,410, с содержанием азотной кислоты HNO_3 от 63,20 до 67,47%;

б) максимальное содержание допустимых примесей в реактивной азотной кислоте следующее (в процентах).

Таблица 27

Допустимые примеси	Химически чистая	Чистая для анализов	Чистая
1. Нелетучий остаток	0,0015	0,003	0,005
2. Серная кислота SO_4^{2-}	0,0005	0,002	0,005
3. Хлориды Cl^-	0,0001	0,0002	0,0005
4. Иодноватая кислота и иод	0,0000	0,0005	0,0005
5. Тяжелые металлы	0,0000	0,0005	0,0005
6. Железо Fe^{2+}	0,00005	0,0001	0,0003
7. Мышьяк As^{3+}	0,000003	0,000003	0,00001
8. Кальций Ca^{2+}	—	—	0,002

Испытание на кальций производят только в кислоте, содержащей более 0,004% недетучего остатка.

Техническую азотную кислоту — продукт окисления аммиака — вырабатывают двух типов: а) слабую (ОСТ ВКС 5374) и б) крепкую (ОСТ НКТП 2467). Крепкую кислоту получают концентрацией слабой кислоты. Стандартная азотная техническая кислота должна удовлетворять следующим требованиям (табл. 28).

Таблица 28

Показатели качества	Слабая		Крепкая
	Сорт А	Сорт Б	
1. Содержание HNO_3 (в весовых проц.) не менее	49	60	98
2. Содержание окислов азота (в пересчете на N_2O_4) (в %) не более ¹	—	—	0,6
3. Твердого прокаленного остатка (в %) не более	0,05	0,05	0,1

Кислота может быть бесцветной или иметь слегка желтоватый оттенок и не должна содержать осадка.

Дымящая азотная кислота — жидкость красного цвета вследствие содержания в ней окислов азота. Уд. вес — 1,52. Содержание чистой азотной кислоты — 99,67%.

Упаковка и маркировка. Реактивные сорта азотной кислоты упаковывают в склянки из белого, а иногда из оранжевого стекла с хорошо притертыми стеклянными пробками, с глубоким шлифом, по 1, 2, 5, 10 кг и (по особому согласованию) 20 кг (но не выше) нетто. Снаружи пробку закрывают эластичной капсулой или пергаментом, сверху накладывают гипс. Для мелкой тары (1—2 кг) гипс может быть заменен менделеевской замазкой. Склянки опечатывают печатями или пломбами. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта кислоты, количества, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ НКТП 7399/553.

Техническую азотную кислоту (слабую) выпускают в продажу в стеклянных бутылях. Бутыли закрывают глиняными пробками на алебастре или специальной мастике.

Бутыли помещают в корзины или деревянные обрешетки, доходящие до горла бутылей; снизу и с боков бутыли тщательно обкладывают соломой или стружками, пропитанными раствором хлористого кальция или хлористого магния. К каждой бутыли привязывают бирку с обозначением завода, сорта и концентрации кислоты, веса брутто и нетто и ОСТ/ВКС 5374.

Азотная кислота крепкая сдается в алюминиевых или других кислотоупорных цистернах.

Применение азотной кислоты в полиграфии и офсете. 1) Слабые растворы азотной кислоты в смеси с гуммиарабиком или декстрином применяют для травления литографского камня. 2) Азотная кислота вместе с квасцами и другими соединениями входит в состав очищающих растворов (сенсибилизаторов) для цинка.

В фотомеханике и цинкографии. 1) Растворы азотной кислоты различной концентрации применяют для травления

¹ В пробе, отобранный на заводе-производителе.

цинка при изготовлении цинковых клише. 2) Азотную кислоту применяют для создания кислой реакции в серебряных ваннах при мокроколлодионном процессе и для других целей. 3) Технической азотной кислотой очищают фотографические стекла.

В гальванотехнике. Техническую азотную кислоту применяют для очистки поверхностей металлов от окислов (декапировка).

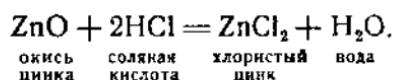
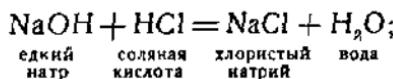
III. СОЛЯНАЯ КИСЛОТА (Хлористоводородная кислота)

Химическая формула соляной кислоты: HCl ; молекулярный вес ее — 36,47.

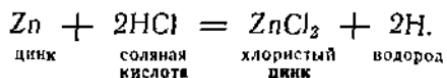
Свойства. Соляная кислота представляет собой раствор хлористого водорода в воде. Хлористый водород в обычных условиях — бесцветный газ. При температуре -85° превращается в жидкость, а при температуре -112° застывает в виде бесцветных кристаллов. Хлористый водород ядовит. Он хорошо растворим в воде. При 0° в 100 мл воды растворяется 41 г хлористого водорода, или, другими словами, один объем воды поглощает около 400 объемов газообразного хлористого водорода. Продажная концентрированная соляная кислота имеет уд. вес 1,19 и содержит около 37% хлористого водорода. Приблизительное процентное содержание хлористого водорода в растворе соляной кислоты можно узнать, умножив на 2 число дробных долей удельного веса. Например, при уд. весе 1,19 процентное содержание хлористого водорода равно $19 \cdot 2 = 38\%$. И обратно, зная процентное содержание хлористого водорода в соляной кислоте, можно узнать ее удельный вес.

Соляная кислота дымится на воздухе и обладает резким своеобразным запахом.

Соляная кислота принадлежит к числу сильных кислот. Она энергично реагирует со щелочами и окислами металлов, образуя соответствующие соли. Например, с едким натром и окисью цинка реакции идут по схемам:



Соляная кислота растворяет большинство металлов, за исключением свинца, меди, ртути, серебра, платины и золота, с образованием солей (хлоридов) и с выделением свободного водорода. Например, в результате действия на цинк соляной кислотой образуется хлористый цинк и водород по схеме:

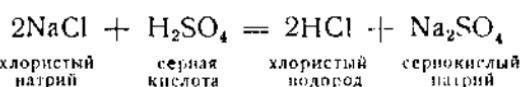


Соляная кислота хотя и вступает в реакцию со свинцом, медью и ртутью, но образующиеся хлориды (хлористые свинец, медь и ртуть) нерастворимы в воде; поэтому при действии кислоты поверхность этих металлов покрывается тонким плотным слоем соответствующего хлорида, препятствующего дальнейшему действию кислоты. На золото, серебро и платину соляная кислота вообще не действует. Но смесь 3—4 объемов концентрированных соляной и 1 объема азотной кислот (этую смесь называют царской водкой) растворяет все металлы, в том числе золото, серебро и платину, образуя соответствующие хлориды.

Получение. Хлор с водородом при обычных условиях на рассеянном свету соединяется крайне медленно, но при нагревании смеси газов или при сильном освещении (прямой солнечный свет, вспышка магния и др.) реакция идет бурно — со взрывом.

Прямое получение хлористого водорода непосредственно из газов применяют весьма редко.

Промышленный способ получения соляной кислоты заключается в действии на поваренную соль концентрированной серной кислоты.



Реакция идет при нагревании в специальных муфельных и так называемых сульфатных печах.

Получаемый в результате реакции газообразный хлористый водород охлаждают и растворяют в воде. Побочный продукт реакции Na_2SO_4 — глауберова соль — ценный технический продукт.

Сорта. Реактивная стандартная соляная кислота (ОСТ НКТП 3098/552) — бесцветная прозрачная, дымящая на воздухе жидкость уд. веса 1,18—1,19 с содержанием 35,39—37,23% хлористого водорода. Реактивная соляная кислота может содержать следующие максимальные количества допустимых примесей (в процентах) (табл. 29).

Таблица 29

Допустимые примеси	Химически чистая	Чистая для анализов	Чистая
1. Нелетучий остаток	0,001	0,002	0,004
2. Серная кислота SO_4^{2-}	0,0002	0,0005	0,002
3. Сернистая кислота SO_3^{2-}	0,0006	0,001	0,001
4. Хлор свободный	0,0002	0,0002	0,0002
5. Тяжелые металлы	0,0000	0,0005	0,0005
6. Железо Fe^{2+}	0,00005	0,0001	0,0003
7. Мышиак As^{3+}	0,000005	0,00001	0,00002

Техническая соляная кислота по ОСТ НКТП 6731 — жидкость слабожелтого цвета; не должна содержать осадка; допускается примесь сернистого газа SO_2 не более 0,6%. Вырабатывают два сорта технической соляной кислоты: сорт «А», содержащий не менее 31% хлористого водорода, и сорт «Б» — 27,5% хлористого

водорода. В технической соляной кислоте могут быть примеси: серная кислота, железо, аммоний и мышьяк.

Упаковка и маркировка. Реактивную соляную кислоту выпускают в склянках из белого стекла с хорошо притертыми стеклянными пробками, по 1, 2, 5 и 10 кг нетто. Пробки покрывают эластичной капсулой или пергаментной бумагой, поверх которой накладывают гипс или менделеевскую замазку. Каждая склянка имеет этикетку с обозначением сорта кислоты, количества, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ 359.

Техническая соляная кислота отпускается потребителям в стеклянных бутылях (ОСТ 3236); бутыли помещают в ивовые плетеные корзины или деревянные обрешетки, доходящие до горла бутыли. Снизу и с боков бутыли тщательно обкладывают соломой или древесной стружкой. Предельный вес бутыли с кислотой, включая вес упаковки, не должен превышать 50 кг. Бутыли закупоривают хорошо обожженными глиняными или стеклянными пробками, полностью перекрывающими горлышко, на специальной мастике. Головка бутыли обвязывается пеньковой тканью при помощи шпагата. К горлышку бутыли подвешивается бирка с обозначением наименования завода, названия продукта, номера партии, веса брутто и нетто и ОСТ НКТП 3098/552. Мастика, применяемая для укупорки бутылей с соляной кислотой, предназначенных для нужд текстильной, кожевенной и анилокрасочной промышленности, не должна содержать железа.

Применение соляной кислоты в полиграфии. В фотомеханике. 1) Соляная кислота входит в состав травящих растворов для цинка. 2) Применяется для осветления негативов при усиливании свинцом.

В литографии и офсете. Сильно разбавленный раствор соляной кислоты и хлорной меди (0,45% кислоты уд. веса 1,19 и 0,15% хлорной меди) применяют в качестве отводки для алюминиевых печатных форм¹.

В гальванотехнике. Соляную кислоту применяют для декапирования железа и цинка и для растворения металлического хрома и хромированных поверхностей.

IV. ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА (фосфорная кислота)

Химическая формула ортофосфорной кислоты: H_3PO_4 ; молекулярный вес ее — 98,06.

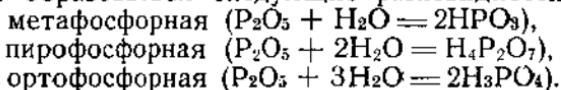
Свойства. Химически чистая фосфорная кислота — бесцветная сиропообразная жидкость уд. веса 1,88, без запаха, с приятным кислым вкусом. Легко растворима в воде и спирте, не ядовита. Из выпаренного водного раствора при охлаждении выделяется кристаллическая кислота в виде твердых хрупких четырех- или шестисторонних столбиков, плавящихся при $41,75^\circ$. Кристаллы фосфор-

¹ Отводка — состав, восстанавливающий способность пробельных мест (после травления) воспринимать литографскую тушь, переводные краски и пр.

ной кислоты очень гигроскопичны и поэтому расплываются на воздухе.

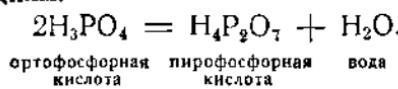
Фосфорную кислоту получают из фосфорного ангидрида P_2O_5 , образующегося при сжигании фосфора в избытке воздуха. Фосфорный ангидрид — белое, похожее на снег вещество, энергично реагирующее с водой.

В зависимости от количества присоединенных молекул воды могут образоваться следующие разновидности фосфорных кислот:



Ортофосфорная кислота имеет наибольшее практическое значение; ее называют просто фосфорной кислотой.

При сильном нагревании ортофосфорная кислота теряет воду и последовательно переходит в пирофосфорную и метафосфорную кислоту по реакциям:



Фосфорная кислота трехосновна, так как содержит 3 атома водорода, способных замещаться металлами. Вследствие этого фосфорная кислота способна образовать три ряда солей, например, кислые соли NaH_2PO_4 (первичный фосфорнокислый натрий), Na_2HPO_4 (вторичный фосфорнокислый натрий) и среднюю соль Na_3PO_4 (третичный фосфорнокислый натрий).

Сорта. Химически чистую кристаллическую, или ледяную, фосфорную кислоту выпускают в продажу в виде белых прозрачных палочек. Ее упаковывают в стеклянные банки с притертymi пробками. Химически чистая фосфорная кислота в растворе бывает различной концентрации. Концентрацию фосфорной кислоты можно определить по таблицам на основании измерений удельного веса.

Техническая фосфорная кислота (по стандарту Главхимпрома 15-1713)—бесцветная или со слабожелтоватым оттенком жидкость, непрозрачная в слое 15—20 мм при рассматривании на белом фоне. Фосфорная кислота должна удовлетворять следующим техническим требованиям (табл. 30, см. стр. 132).

Упаковка и маркировка. Реактивную фосфорную кислоту выпускают в склянках с тщательно притертными стеклянными или хорошими корковыми пробками, по 1, 2, 5 и 10 кг нетто. Пробки снаружи покрывают пергаментом и обмазывают гипсом или менделеевской замазкой. Склянки запечатывают печатью или пломбой. Каждая склянка имеет этикетку с обозначением сорта кислоты, количества, номера серии, номера анализа и знака контролера.

Техническую фосфорную кислоту «А» и «Б» упаковывают в стеклянные бутыли емкостью 25—30 л, помещаемые в плетеные корзины или деревянные обрешетки и обкладываемые снаружи со-

Таблица 30

Показатели качества	Сорт „А“ техни- ческая	Сорт „Б“ пылевая
1. Плотность при 20/4° не менее	1,530	1,476
2. Ортофосфорной кислоты (в %) не менее	70	65
3. Взвешенных частиц (в %) не более	0,75	Отсутствие
4. Судьфатов в пересчете на SO_4^{2-} (в %) не более	0,5	0,05
5. Пиро- и метаfosфорных кислот в пересчете на ортокислоту не более (в %)	2	Должна выдержать испытание на метаfosфорную кислоту по п. 6 раздела методов испытаний
6. Хлоридов в пересчете на Cl ⁻ (в %) не более	0,05	0,05
7. Фтора	Должна выдержать испытание по п. 8 раздела методов испытаний	Должна выдержать испытание по п. 9 раздела методов испытаний
8. Тяжелых металлов (кроме железа) в пересчете на Pb (в %) не более	0,03	Должна выдержать испытание по п. 12 раздела методов испытаний
9. Мышьяка в пересчете на As (в %) не более	0,01	0,0001
10. Железа в пересчете на Fe (в %) не более	0,05	0,02
11. Нитратов в пересчете на NO_3^-	Должна выдержать испытание по п. 13 раздела методов испытаний	Должна выдержать испытание по п. 13 раздела методов испытаний
12. Веществ, восстановливающих KMnO_4	Не кор- мируется	Должна выдержать испытание по п. 13 раздела методов испытаний
13. Солей щелочных или щелочноземельных металлов в пересчете на сернокислые соли не более	1%	1%
14. Низших окислов фосфора	Не кор- мируется	Должна выдержать пробу по п. 15 раздела методов испытаний

ломой или древесной стружкой. Бутыли закупоривают деревянными пробками, головки обмазывают гипсом и обвязывают тканью. К горлышку каждой бутыли на шпагате привешивают бирку, на которой отмечают наименование завода, название продукта и сорт, вес брутто и нетто, номер и дату анализа и стандарт ГПХ 15/1713.

Применение фосфорной кислоты в полиграфии. В литографии и офсете. 1) Фосфорная кислота входит в состав травящих средств, применяемых для изготовления цинковых и алюминиевых форм. 2) 0,5—1%-ные растворы фосфорной кислоты применяют иногда в качестве травящего средства при обработке оригинальных литографических камней.

В фотографии фосфорную кислоту прибавляют иногда к альбуминовому раствору для его разжижения.

V. БОРНАЯ КИСЛОТА (ортоборная кислота)

Химическая формула борной кислоты: H_3BO_3 , молекулярный вес ее—61,84.

Свойства. Борная кислота — кристаллическое вещество, имеющее вид шестиугольных белых чешуек с перламутровым блеском. Уд. вес 1,46. Чешуйки жирные наощупь.

Борная кислота растворима в воде, спирте и глицерине. Вместе с водяными парами несколько летучая. Растворимость в воде характеризуется следующими цифрами.

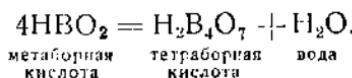
Таблица 31

t°	% H_3BO_3	t°	% H_3BO_3	t°	% H_3BO_3
0	2,59	50	10,35	90,5	28,10
12,2	3,69	60	12,90	107,5	36,70
21	4,90	69	15,58	115,0	45,00
31	6,44	80	19,11	120,0	52,40
40	8,02	90	23,30		

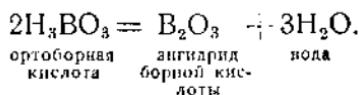
При 107° , теряя часть воды, ортоборная кислота переходит в метаборную кислоту HBO_2 по схеме:



При $140-160^{\circ}$ переходит в тетраборную кислоту по схеме:



При красном калении теряет всю воду, переходя в борный ангидрид B_2O_3 по схеме:



При растворении в воде мета- и тетраборной кислот, а также борного ангидрида все они переходят обратно в ортоборную кислоту.

Водные растворы борной кислоты (1 : 50) имеют слабо кислую реакцию на лакмус. Соли борной кислоты называют боратами.

Получение. В земной коре встречаются соединения борных кислот в виде минералов, напр. бура (тетраборнокислый натр $Na_2B_4O_7$), углексит (борнонатрокальцит $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$) и др., переработкой которых получают борную кислоту.

Производство борной кислоты из углексита заключается в следующем. Измельченный минерал при нагревании растворяют в соляной кислоте. Раствору дают отстояться и отделяют от осадка декантацией; после охлаждения из раствора кристаллизуется борная кислота. Полученная этим способом кислота имеет значительные примеси железа и др. Борную кислоту очищают от примесей обработкой хлорной известью (окисление соединений железа), фильтрованием через животный уголь и перекристаллизацией.

Химически чистую борную кислоту обычно получают из химически чистой буры.

Сорта. Борную кислоту вырабатывают двух сортов: медицинскую и техническую.

Техническая борная кислота должна удовлетворять по стандарту (ОСТ НКТП 3235/2212) следующим требованиям: а) содержать борной кислоты H_3BO_3 не менее 99%; б) влаги не более 0,5%; в) нерастворимого остатка не более 0,1%; г) выдерживать испытание на содержание железа и тяжелых металлов.

Упаковка и маркировка. Борную кислоту упаковывают в деревянные бочки весом 50 и 100 кг нетто. Бочки внутри выкладывают оберточной бумагой. На днище бочки указывают: название завода и товара, вес нетто и брутто, номер партии и бочки и ОСТ НКТП 3235/2212. Борная кислота может быть также упакована в фанерные барабаны весом не более 50 кг нетто.

Применение борной кислоты в полиграфии. В фотомеханике. 1) Борная кислота входит в состав щелочных проявителей броможелатиновых пластинок. Добавка борной кислоты предохраняет негативы от пожелтения при продолжительном проявлении. Для этой цели обычно приготовляют 10%-ный раствор бромистого калия, насыщенный борной кислотой. 2) Применяется вместо бромистого кальция в качестве замедлителя. 3) Входит в состав кислого фиксажа.

. В гальванотехнике. 1) Борная кислота входит в состав электролита ванн «быстрого» и «твердого» никелирования. 2) Входит в состав кислого электролита для хромирования печатных форм, как добавка с целью усиления свойства глубокого крытья.

В переплетно-брошировочных цехах. 2—3%-ный раствор борной кислоты применяют в качестве консервирующего вещества переплетных kleev.

VI. УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Химическая формула уксусной кислоты: CH_3COOH ; молекулярный вес ее—60,03.

Свойства. Чистая 98—99%-ная уксусная кислота, называемая ледяной, — прозрачная жидкость с характерным очень резким запахом, застывает в массу бесцветных кристаллов при температуре 16—17°. Ледяная уксусная кислота имеет уд. вес 1,0563 и кипит при 118°. Она хорошо растворяется в воде во всех отношениях и сама является прекрасным растворителем многих органических веществ, например желатины, коллоксилина, клетчатки и др.; смешивается в любых отношениях со спиртом, эфиром, хлороформом и глицерином. 80%-ный раствор уксусной кислоты называют уксусной эссенцией. Уксус есть 5—10%-ный раствор уксусной кислоты в воде.

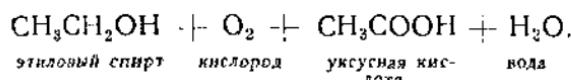
Уксусная кислота одноосновна, так как только один атом водорода способен замещаться металлом. Ее соли называют уксусокислыми или ацетатами. Они хорошо растворяются в воде.

Получение. В промышленном масштабе уксусную кислоту полу-

чают тремя способами: 1) сухой перегонкой дерева (лиственных пород), 2) уксуснокислым брожением спиртовых жидкостей и 3) окислением ацетальдегида.

При сухой перегонке дерева образуется жидкость, разделяющаяся на два слоя: верхний—так называемый древесный деготь и нижний—подсмольная вода. Эта подсмольная вода помимо древесного спирта и ацетона содержит до 10% уксусной кислоты. Уксусную кислоту переводят в уксуснокальциевую соль действием гашеной извести (известковым молоком) или мелом, а затем отгоняют спирт и ацетон. Уксуснокальциевая соль, как нелетучая, по выпариванию остается в виде так называемого уксусного порошка. Соль разлагают соляной кислотой и выделившуюся уксусную кислоту перегоняют. В результате получают крепкую уксусную кислоту, или древесный уксус.

Процесс уксуснокислого брожения спиртовых жидкостей происходит только под воздействием особых организмов, так называемых уксусных грибков. При процессе уксуснокислого брожения происходит окисление винного спирта в уксусную кислоту по схеме:



Ледяная уксусная кислота может быть получена перегонкой водной уксусной кислоты и другими способами.

Сорта. В Советском Союзе значительное количество уксусной кислоты получают синтетически путем окисления ацетальдегида. Полученная этим способом кислота представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, свободную от взвешенных частиц и смешивающуюся с водой в любых отношениях без всякого помутнения.

Синтетическую уксусную кислоту вырабатывают двух сортов: сорт I — для целей пищевых, реактивных и фармацевтических и сорт II — для производства уксусного ангидрида и ацетилцеллюлозы. Синтетическая уксусная кислота должна удовлетворять следующим техническим требованиям.

	I сорт	II сорт
1. Уксусной кислоты CH_3COOH не менее	97,5%	98,5%
2. Муравьиной кислоты CH_3COOH не более	0,05%	0,4%
3. Сумма уксусной и муравьиной кислот не менее	не нормир.	98,9%
4. Ацетальдегида CH_3CHO не более	0,14%	0,1%
5. Сульфатов в пересчете на SO_4^{2-} не более	0,0005%	0,001%
6. Хлоридов Cl^- не более	0,0004%	0,001%
7. Тяжелых металлов (гр. H_2S) не более	0,0005%	0,001%
8. Железа Fe^{2+} не более	0,0015%	0,002%
9. Нелетучего остатка не более	0,015%	0,01%
10. Кислота должна выдерживать испытание на вещества, восстанавливающие перманганат.		
11. Кислота, предназначенная для целей пищевых и фармацевтических, должна выдерживать испытания на отсутствие тяжелых металлов гр. H_2S (в том числе и ртути) и мышьяка, предусмотренные для уксусной кислоты по государственной фармакопее.		

Сухой перегонкой дерева вырабатывают два сорта уксусной кислоты: чистую (80%-ная и ледяная) и техническую (30- и 60%-ную). Уксусная кислота по стандарту (ОСТ ВКС 717 и ОСТ ВКС 718) должна удовлетворять следующим техническим требованиям.

Таблица 32

Показатели качества	Чистая		Техническая	
	80%-ная	ледяная	30%-ная	60%-ная
Содержание уксусной кислоты (CH_3COOH) (в вес. процентах)	80 ± 0,5	Не менее 98	30 ± 1	60 ± 1
Сухого остатка (в %) не более	0,02	0,02	0,08	0,04

Уксусная кислота, полученная сухой перегонкой дерева, должна выдерживать испытания:

- а) на вещества, восстанавливающие перманганат;
- б) на содержание солей меди;
- в) на содержание солей свинца (испытания производят только для сорта «чистая»);
- г) на содержание серной кислоты и ее солей;
- д) на содержание соляной кислоты и ее солей.

Упаковка и маркировка. Для упаковки уксусной кислоты применяют стеклянные флаконы с притертymi пробками емкостью 20 л, помещаемые в деревянную обрешетку, края которой находятся не ниже, чем на уровне основания горла флакона, и обкладываемые снаружи (сбоку и снизу) соломой или деревянной стружкой. Поверх пробки горло флакона обвертывают пергаментной или гудронированной бумагой и обвязывают шпагатом.

Флаконы с кислотой, предназначенней для пищевых и фармацевтических целей, пломбируют.

К каждому флакону привешивают бирку с обозначением наименования завода, названия и сорта продукта, веса брутто и нетто, номера анализа и номера стандарта.

Применение уксусной кислоты в полиграфии. В литографии и офсете. 1) Слабые растворы уксусной кислоты применяют в качестве очищающих средств для алюминия. 2) Уксусная кислота входит составной частью в травящие растворы для алюминия. 3) Она применяется для восстановления восприимчивости пробельных мест литографского камня и цинка к жирым веществам туши, карандашей, красок и т. п. (отводка).

В фототехнике. Уксусная кислота служит для подкисления железного проявителя в мокроколлоидном процессе и в различных виражах с солями тяжелых металлов.

В гальванотехнике. Уксусная кислота применяется для подкисления никелевых ванн.

VII. ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

Химическая формула щавелевой кислоты: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$; молекулярный вес ее—126,05.

Свойства. Щавелевая кислота—сильная органическая двуосновная кислота. Кристаллизуется с 2 молекулами воды в бесцветные прозрачные иглы. На воздухе кристаллы выветриваются, теряя часть воды, которая может быть совершенно удалена нагреванием до 70° . При осторожном подогревании щавелевая кислота сначала плавится в кристаллизационной воде, а затем частью возгоняется без разложения. При нагревании выше 189° она распадается на воду, углекислоту и окись углерода. Щавелевая кислота легко растворяется в воде и этиловом спирте, трудно — в эфире; как сама она, так и соли ее ядовиты.

Получение. Щавелевая кислота находится в виде калиевых и известковых солей в различных растениях: щавеле, кислице и ревене, откуда она раньше и добывалась. В настоящее время щавелевую кислоту получают переработкой древесных опилок или муравьинокислого натрия.

Древесные опилки (древесная мука) смешивают с раствором едкого кали или натрия и смесь высушивают на железных сковородках. Затем смесь постепенно нагревают, сплавляют до $170-240^\circ$ и выдерживают (при постоянном помешивании) при этой температуре до полного разложения органических веществ. Плав растворяют в воде и полученные соли щавелевой кислоты разлагают разбавленной серной кислотой; освобождающаяся щавелевая кислота выкристаллизовывается из раствора по охлаждении и очищается перекристаллизацией.

По новому способу щавелевую кислоту получают накаливанием смеси муравьинокислого и углекислого калия. Чтобы совершенно очистить щавелевую кислоту от трудно отделимых сернокислых и щавелевокислых солей, ее извлекают горячим безводным спиртом или возгоняют при 157° .

По стандарту (ОСТ ВКС 4104) реактивные сорта щавелевой кислоты должны удовлетворять следующим требованиям:

а) содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ для химически чистого препарата не менее 99,8%;

б) наибольшие количества допустимых примесей (в процентах):

Таблица 33

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,002	0,005	0,01
2. Нелетучий остаток.	0,01	0,02	0,05
3. Хлориды Cl^-	0,002	0,002	0,005
4. Сульфаты SO_4^{2-}	0,001	0,002	0,005
5. Тяжелые металлы	0,0002	0,0005	0,001
6. Железо Fe^{2+}	0,0002	0,0005	0,002
7. Азот N (общий из нитратов и солей аммония)	0,001	0,002	0,005

в) препарат должен выдерживать пробу на органические примеси; в тщательно прокаленной пробирке нагревают 1 г препарата с 10 мл серной кислоты (уд. веса 1,84) до прекращения выделения газов; для химически чистого препарата не должно быть потемнения, для чистого допускается едва заметное потемнение раствора.

Упаковка и маркировка. Реактивную щавелевую кипоту упаковывают в широкогорлые стеклянные банки со стеклянными притертыми или хорошими корковыми пробками, по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу защищают пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением квалификации препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ ВКС 4104.

Техническую щавелевую кислоту упаковывают в фанерные барабаны вместимостью не более 150 кг, выложенные внутри пергаментной бумагой. На каждом барабане должны быть обозначены: название продукта, наименование треста и завода, вес брутто и нетто.

Применение щавелевой кислоты в полиграфии. В гальвано-технике щавелевую кислоту применяют для подкисления ванн при «сталировании» стереотипов.

В литографии и офсете. 1) 1—2%-ный раствор кислоты применяют как очищающее средство (сенсибилизатор) перед нанесением изображения на алюминий. 2) При гравировальных работах камень обрабатывают крепким раствором щавелевой кислоты; в результате образуется на поверхности камня тонкий стекловидный слой щавелевокислого кальция, плохо растворимого в воде и не воспринимающего жиры.

В фототехнике щавелевую кислоту применяют для изготовления некоторых светочувствительных бумаг с солями железа и платины. Щавелевая кислота входит в состав виража для бумаг с видимым копированием при вирировании с солями платины.

VIII. ЛИМОННАЯ КИСЛОТА

Химическая формула лимонной кислоты: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$; молекулярный вес ее 210,08.

Свойства. Лимонная кислота получила свое название от того, что содержится в значительном количестве в соке лимона. Особенно много лимонной кислоты (до 6—7%) находится в соке недозрелых лимонов. Она содержится также в апельсинах, клюкве и плодах крыжовника.

Лимонная кислота—бесцветные прозрачные кристаллы ромбической формы. Эта кислота трехосновна, так как только 3 атома водорода из 6, входящих в ее состав, способны замещаться металлом, образуя соответствующие соли. Лимонная кислота легко растворяется в воде и спирте. В эфире растворяется с трудом. Из водного раствора кислота кристаллизуется с 1 молекулой воды. В 100 частях воды при 15° растворяется 133 части лимонной кислоты, при 100° — 207 частей. Температура плавления кристаллов 70—75°.

Безводную лимонную кислоту получают высушиванием гидрата при 130° . Безводная кислота плавится при 153° . При нагревании до 175° безводная лимонная кислота разрушается, она отщепляет воду, превращаясь в аконитовую кислоту. При действии серной кислоты происходит отщепление муравьиной кислоты и образование ацетодикарбоновой кислоты. Если обработку серной кислотой производить при нагревании, то лимонная кислота распадается на углекислый газ и ацетон. При хранении лимонной кислоты в сырых помещениях она притягивает влагу и кристаллы расплываются.

Получение. Лимонную кислоту в промышленных количествах до последнего времени получали исключительно переработкой недозревших или порченых лимонов. Теперь значительные количества лимонной кислоты получают сбраживанием свекловичного или тростникового сахара при помощи особых плесневых грибков.

Лимонная кислота поступает на производство большей частью в кристаллическом виде и содержит 99—99,5% $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

Упаковка и маркировка. Лимонную кислоту упаковывают по 50 кг в деревянные бочки или ящики, выложенные внутри пергаментной или подпергаментной бумагой. На крышках бочек или ящиков указывают: наименование завода, наименование фабриката, дату выпуска, номер бочки или ящика, вес нетто и номер стандарта.

Лимонную кислоту для нужд широкого потребления выпускают в стеклянных пробирках по 5, 10 и 25 г, закрытых корковыми пробками. Снизу пробки защищены пергаментной бумагой. Сверху пробки залиты парафином.

Применение лимонной кислоты в полиграфии. В литографии и офсете лимонная кислота входит как составная часть в травящий раствор для алюминиевых печатных форм.

В фотографии лимонная кислота служит составной частью метолового усилителя в мокроколюционном процессе. Иногда она применяется в качестве консервирующего вещества наряду с сульфитом при приготовлении проявителей. 2—5%-ный раствор лимонной кислоты применяется как средство, прерывающее проявление при обработке бромосеребряных бумаг, а также как средство, уничтожающее желтизну белых мест отпечатков. Лимонную кислоту применяют при сенсибилизации пигментных бумаг с целью увеличить их сохранность.

IX. РАСТВОРЫ КИСЛОТ

По удельному весу кислот можно узнать их концентрацию, т. е. содержание HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и др. Например, самая концентрированная соляная кислота имеет удельный вес 1,2 и содержит 39,11% хлористого водорода. Обычно употребляемая в лабораториях соляная кислота имеет удельный вес 1,19 и содержит 37,23% хлористого водорода.

Чтобы узнать, сколько нужно взять крепкой исходной кислоты для получения кислоты данной концентрации, производят расчет.

Например, для того чтобы приготовить 1 л 5%-ного раствора соляной кислоты, исходя из имеющейся кислоты с удельным весом

1,19, по таблице узнают, что 5%-ный раствор соляной кислоты должен иметь удельный вес 1,024; следовательно, 1 л ее будет весить $1,024 \cdot 1000 = 1024$ г; в этом количестве должно содержаться чистого хлористого водорода:

$$\frac{100 - 5}{1024 - x} \mid x = \frac{1024 \cdot 5}{100} = 51,2 \text{ г.}$$

Чтобы узнать, сколько нужно взять кислоты с удельным весом 1,19 и содержанием 37,23% хлористого водорода, составляют пропорцию:

$$\frac{100 - 37,23}{x - 51,2} \mid x = \frac{100 \cdot 51,2}{37,23} = 137,5 \text{ г.}$$

Кислоты удобнее всего отмеривать объемами, поэтому узнают, какой объем имеют 137,5 г соляной кислоты удельного веса 1,19. Для этого 137,5 делят на 1,19 и получают результат — 115,5 мл. В сосуд наливают 115,5 мл соляной кислоты и доводят объем до 1 л, приливая воду.

При разбавлении концентрированных соляной, серной и азотной кислот соблюдают следующие правила.

Концентрированная соляная и азотная кислоты на воздухе дымят, и поэтому работать с ними нужно в вытяжном шкафу.

При разбавлении серной кислоты водой следует осторожно, при помешивании вливать кислоту в воду, а не воду в кислоту. Обязательное выполнение этого условия вызвано тем, что при смешении крепкой кислоты с водой происходит такое сильное разогревание, что иногда, если воды мало, она закипает, кислота разбрызгивается и может причинить серьезные ожоги. Если кислота попала на одежду или обувь, нужно быстро облить ее водой и нейтрализовать содой или нашатырным спиртом. В случае попадания кислоты на кожу рук или лица нужно немедленно обмыть эти места большим количеством воды (струей из водопроводного крана).

При разбавлении азотной кислоты нужно соблюдать те же правила, так как происходит разогревание смеси, хотя и не такое сильное, как в случае серной кислоты.

X. ХРАНЕНИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Большие запасы кислот необходимо хранить в специальном каменном помещении, изолированном от рабочих цехов. Асфальтовый или земляной пол кладовой должен быть покатым к центру для отвода промывных жидкостей и розлитых кислот в сточную трубу. В этой же кладовой одновременно хранят и запасы щелочей: соды каустической, поташа, гашеной извести, нашатырного спирта и т. п. На тот случай, если будет разбита бутыль с какой-либо кислотой или щелочью, необходимо иметь под руками соответствующее средство для нейтрализации, а также водопроводные кран и шланг для промывки водой пола кладовой после нейтрализации. На видном месте должна быть вывешена инструкция о правилах хранения кислот и щелочей, о порядке разлива этих жидкостей в мелкую тару.

и о способах нейтрализации пролитой жидкости. Бутыли с кислотами устанавливают на деревянных полках—помостах. Разливать кислоту из бутылей в мелкую тару можно лишь при помощи специального станка, соблюдая необходимые меры предосторожности.

Станок (рис. 32) состоит из железного, закрепленного особой собачкой в вертикальном положении футляра, подвешенного на горизонтальной оси. В футляр вставляют корзину с бутылью, содержащей кислоту. При нажиме на высокий стержень корзина плавно наклоняется, и происходит разлив кислоты без разбрызгивания в мелкую рабочую тару. Разлив кислоты из большой бутыли в мелкие неизбежно требует наклона всей бутыли, вследствие чего нередко откалывается ее горло или же от неосторожного толчка лопается бок бутыли, и кислота разливается и разбрызгивается. Это влечет за собой потери самой кислоты и грозит ожогами рук или лица рабочих.

Ни в каком случае нельзя хранить вместе с кислотами (особенно с азотной) скипидар, нефтепродукты, спирт и другие органические продукты.

Реактивную кислоту хранят в шкафах вместе с другими реактивами, причем периодически контролируют состояние герметичности упаковки.

Расходное количество серной, азотной и соляной кислот хранят в вытяжных шкафах.

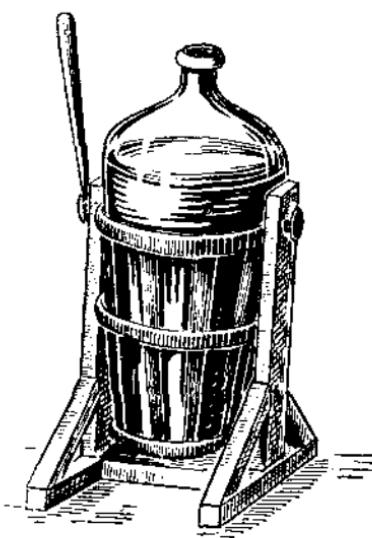


Рис. 32. Станок для разлива кислот

Глава восьмая ЩЕЛОЧИ

I. НАТРИЙ ЕДКИЙ (Каустик, сода каустическая)

Химическая формула NaOH . Молекулярный вес — 40,01.

Свойства. Едкий натрий представляет собой гидрат окиси натрия и входит в группу химических веществ, объединяемых общим названием «едких щелочей». Технический едкий натрий называется также каустической содой, или каустиком.

Чистый едкий натрий — твердое вещество в виде белых, непрозрачных, хрупких кусков или палочек, имеющих волокнистый излом. Удельный вес едкого натрия 2,0—2,13. Едкий натрий очень гигроскопичен: на воздухе он притягивает влагу и при этом расплывается.

Едкий натрий реагирует также с углекислым газом, содержащимся, например, в воздухе, в результате чего куски едкого натрия покрываются белым плотным налетом сравнительно негигроскопичного углекислого натрия или соды, что предохраняет от расплывания остальную массу вещества.

В воде и спирте едкий натрий легко растворяется, причем выделяется большое количество тепла. Поэтому едкий натрий нужно растворять в холодной воде, соблюдая большую осторожность (прибавлять едкий натр небольшими кусочками, не разбрызгивать растворы и др.). Более подробные сведения о приготовлении растворов щелочей см. в разделе «Растворение щелочей» в конце этой главы.

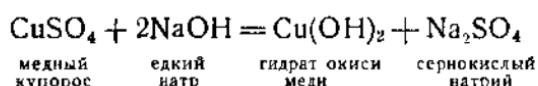
Растворимость едкого натрия в воде в зависимости от температуры следующая:

Температура (в $^{\circ}\text{C}$)	12,3	18,0	40,2	57,8	64,3	80,0	110,0	159,0	192,0
Растворимость едкого натрия (в %)	50,8	51,7	56,4	62,8	68,5	75,8	78,2	81,1	83,9

С водой едкий натрий образует несколько гидратов с 1, 2, 3 и 5 молекулами воды.

Едкий натрий — типичное сильное основание и в 1*N* водном растворе диссоциирует на ионы в количестве 70%, а в 0,1*N* растворе —

в количестве около 95%. Он энергично реагирует с кислотами, образуя соответствующие прочные натриевые соли. Едкий натрий реагирует также с нейтральными солями других металлов, образуя гидраты окислов этих металлов. Например:



Как сильная щелочь, едкий натрий энергично омыляет жиры. Поэтому едкий натрий находит большое применение в мыловарении, где он получил название мыльного камня. При действии едкого натрия на жир образуется мыло и глицерин.

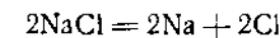
На кожу едкий натрий действует обезжикивающее, разъедающее образом. Поэтому твердый едкий натрий нельзя брать голыми руками: его нужно брать тигельными щипцами или пинцетом, в крайнем же случае руками, но в резиновых перчатках.

Едкий натрий имеет широкое применение в различных отраслях промышленности.

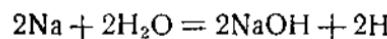
Получение. В заводской практике применяют следующие способы получения едкого натрия. 1) электролитический способ, 2) известковый способ и 3) способ Левига.

Электролитический способ. Главную массу едкого натрия получают электролизом поваренной соли. При электролизе водного раствора хлористого натрия на аноде выделяется хлор, а на катоде—натрий, который реагирует с водой с образованием NaOH и выделением водорода.

Реакция образования едкого натрия протекает по следующей схеме:



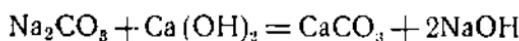
хлористый натрий хлор
натрий



натрий вода едкий водород
натрий

Известковый способ получения едкого натрия заключается в кипячении гашеной извести с раствором обыкновенной соды.

При действии извести на соду образуется углекальциевая соль CaCO_3 , не растворимая в воде, а в растворе остается едкий натрий:

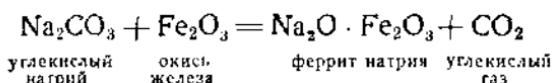


сода гашеная углекальциевая едкий
известь соль натр

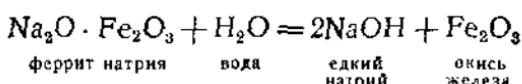
Отфильтровав осадок CaCO_3 и выпарив воду, можно выделить едкий натрий.

Способ Левига основан на свойстве углекислой соды разлагаться при прокаливании с окисью железа и образовывать соединение окиси натрия с окисью железа—так называемый феррит натрия

Схематично реакцию образования феррита натрия можно выразить следующим уравнением:



При действии на феррит натрия горячей воды он разлагается по уравнению:



Выделившаяся окись железа возвращается в производственный цикл, а раствор едкого натрия после очистки подвергают упариванию.

Химически чистый едкий натрий готовят из металлического натрия.

Сорта. В зависимости от количества содержащихся примесей и от способа получения едкий натрий разделяется на несколько сортов: 1) технический едкий натрий очищенный (стандарт Главхимпрома 27/1870), 2) сода каустическая (общесоюзный стандарт 5254), 3) реактивный едкий натрий (общесоюзный стандарт 7375).

Технический едкий натрий, очищенный по стандарту Главхимпрома 27/1870 (утвержден 29 декабря 1935 г.), должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

- Внешний вид—белые, сильно гигроскопические куски с кристаллической структурой в изломе.

 1. Содержание едкого натрия (NaOH)—не менее 94%.
 2. Содержание хлоридов (Cl)—не более 0,1%.
 3. Содержание сульфатов (SO_4)—не более 0,05%.
 4. Содержание кремнекислоты и веществ, осаждаемых аммиаком (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3),—не более 0,2%.
 5. Содержание азота (N)—общее количество из нитратов, нитритов и аммиака и пр.—не более 0,01%.
 6. Содержание железа (Fe)—не более 0,004%.
 7. Содержание тяжелых металлов—не более 0,005%.
 8. Содержание кальция (Ca)—не более 0,08%.
 9. Содержание соды (Na_2CO_3)—не более 3,0%.

10. Содержание соды (Na_2CO_3) не более 0,5 %.
Сода каустическая, или технический натрий, по стандарту ОСТ 5254 (утвержден 31 января 1933 г.) вырабатывалась четырех сортов—А, Б, В и Г. Сорт А изготавливается электролитическим или химическими способами и имеет преимущественное назначение для вискозной промышленности. Сорт Б вырабатывают по способам: известковому и Левига. Сорт В изготавливают электролитическим способом, причем плавка производится в открытых чугунных горшках с применением освещения. Сорт Г изготавливают также электролитическим способом, причем плавка производится под вакуумом, а освещение не применяется. Эти сорта каустической

соды по стандарту должны удовлетворять следующим техническим требованиям (в процентах):

Показатели качества	С о р т а			
	А	Б	В	Г
Содержание едкого натрия (NaOH), не менее	95	94	92	90
Содержание углекислого натрия (Na_2CO_3), не более	2,5	3	3	3
Содержание хлористого натрия (NaCl), не более	1,5	2	3,75	3,75
Содержание сернокислого натрия (Na_2SO_4), не более	0,5			
Содержание кремнистого натрия (Na_2SiO_3), не более	0,5			
Содержание железа, алюминия, марганца (в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_4$), не более	0,03			
Содержание нерастворимого в воде минерального остатка (прокаленного), не более	0,1	0,15	0,15	0,2
В том числе железа в пересчете на Fe_2O_3 , не более	—	0,05	0,05	0,15
Цвет	Белый; допускается слабо-синеватый оттенок	Белый; допускаются славые шатные оттенки	Коричневато-серый	

Упаковка. Натрий едкий технический очищенный упаковывают в керамиковые банки по 25—30 кг нетто. Банки закрывают керамиковыми или корковыми пробками, защищаемыми снизу пергаментной бумагой; сверху пробки заливают парафином, обертывают пергаментной бумагой и завязывают шнагатом. Каждая банка имеет этикетку или бирку с обозначением наименования треста и завода, назначения и квалификации препарата, а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и номера стандарта.

Каустическую соду упаковывают в железные барабаны. На каждом барабане должны быть обозначены название и сорт продукта, наименование треста и завода, вес брутто и нетто, номер серии, номер анализа, знак контролера и номер стандарта. Барабан с каустической содой необходимо хранить в сухом помещении. Барабаны должны быть хорошо пропаяны со всех сторон. На открытом воздухе каустическая сода быстро увлажняется и расплывается, частично превращаясь в углекислый натрий от действия углекислого газа воздуха. При этом быстро ржавеет железо, и таким образом весь барабан приходит в негодность. Поэтому в случае обнаружения продырявленной тары необходимо немедленно содержимое переложить в новую.

Реактивный едкий натрий упаковывают в стеклянные банки емкостью 0,25—0,5—1 и 2 кг или глиняные банки емкостью 5 кг. Эти банки закрывают корковыми пробками. Стеклянные при-

тертые пробки непригодны, так как образующийся от действия углекислоты воздуха углекислый натрий и другие соединения спаивают пробку с горлышком. Сверху пробки заливают парафином и обворачивают пергаментом.

Помощь в несчастных случаях. При отравлении едкой щелочью дают пить масло: льняное, конопляное, прованское или хлопковое, а также молоко или белок. Для нейтрализации щелочи дают по столовой ложке разведенный уксус, лимонный сок или квас.

При наружных ожогах необходимо немедленно смыть чистой водой или мыльной водой попавшую на кожу едкую щелочь и затем обильно смазать пострадавшее место растительным маслом или салом. При ожоге глаз промыть их из шприца чистым маслом, пустить в глаза масло, белок, но не воду.

Применение едкого натрия в полиграфии. В печатных цехах раствор технического едкого натрия применяют как смывающее вещество в тех случаях, когда краска на печатной форме настолько сильно засохла, что обычные смывающие вещества (керосин, бензин, скрипидар и т. п.) не действуют. В этих случаях обычно применяют водные растворы технического едкого натрия, концентрация которых колеблется от 3 до 10%, в зависимости от степени загрязнения печатной формы. После смычки печатной формы ее необходимо тщательно промыть теплой водой, чтобы удалить неизбежно остающийся после каждой смычки налет твердого вещества (углекислых солей натрия). Для просушки набор должен быть поставлен на клонно, чтобы излишняя вода легко стекала.

Раствор каустической соды можно применять для смычки печатной формы и шрифтов после отпечатания тиража, а также для чистки красочных корыт и машинных частей. Раствор каустической соды может быть также применен для мытья обтирочного тряпья.

Раствор едкого натрия не может быть применен для смычки вальцмассовых валиков, так как вследствие выщелачивания глицерина водой вальцевая масса теряет свою эластичность. Раствор не может быть применен для смычки печатной формы на машине, так как на машине невозможно ополаскивание формы водой, а медленное испарение раствора задерживает дальнейшую печать. Кроме того, нельзя применять растворы щелочей для смычки деревянных шрифтов, так как они разрушают дерево.

К недостаткам раствора едкого натрия как смывочного вещества относится разрушающее его действие на щетки, применяемые при смычке печатных форм. Едкий натрий разъедает руки и разрушает ткани (спецодежду), поэтому при промывке печатной формы необходимо беречь руки от попадания на них щелочи. Если же в процессе работы это все-таки случится, то следует тщательно промыть руки холодной водой.

В литографии и офсете раствор едкого натрия применяют иногда при шлифовке литографского камня, а также для удаления старых рисунков с цинка и алюминия перед шлифовкой.

В фотографике реактивный едкий натрий вводят в состав некоторых проявляющих растворов (с органическим проявителем) для ускорения процесса.

II. КАЛИЙ ЕДКИЙ (Поташ каустический)

Химическая формула—КОН. Молекулярный вес—56,1.

Свойства. Едкий калий представляет собой гидрат окиси калия и входит в группу химических веществ, объединяемых общим названием «едких щелочей».

Чистый едкий калий—кристаллического строения вещество в виде непрозрачных белых кусков или палочек. Удельный вес едкого калия—2,04. Едкий калий—сильно гигроскопическое вещество, расплывающееся на воздухе. Едкий калий, так же как и едкий натрий, способен поглощать углекислоту воздуха, в результате чего куски вещества покрываются слоем углекислого калия. Слой углекислого калия, в отличие от углекислого натрия, расплывается на воздухе.

В воде и спирте сухой калий легко растворяется с выделением большого количества тепла. При растворении едкого калия нужно соблюдать те же предосторожности, что и при растворении едкого натрия. Растворимость едкого калия в воде в зависимости от температуры следующая:

Температура (в °С)	8,8	15,0	22,5	32,8	33,0	49,0	88,5	110,0	134,6	143,0
Растворимость едкого калия (в %)	50,5	51,7	53,4	56,7	57,0	58,0	62,5	66,4	70,2	73,7

С водой едкий калий образует несколько гидратов—с 1, 2 и 4 молекулами воды.

Едкий калий, так же как и едкий натрий, типичное сильное основание, энергично реагирующее с кислотами, образуя при этом соответствующие соли калия. Едкий калий из растворов солей выделяет металлы в виде гидратов окислов. Едкий калий способен омылять жиры с образованием калийного мыла и глицерина. На кожу действует обезжиривающе, разъедающим образом. Едкий калий разъедает также, хотя и в незначительной степени, стекло.

Получение. Едкий калий получают теми же способами, что и едкий натрий. Главную массу калия производят электролитическим способом—из хлористого калия, а некоторое количество получают по известковому способу—из поташа. Способ Левига—сплавление поташа с окисью железа—не применяется, так как производство едкого калия не носит такого массового характера, как, например, производство едкого натрия.

Сорта. В зависимости от количества примесей едкий калий разделяется на несколько технических и реактивных сортов.

Технический едкий калий, вырабатываемый электролитическим способом из хлористого калия, по общесоюзному стандарту 3901 (утверждён 2 августа 1937 г.) должен удовлетворять следующим требованиям (в процентах):

Показатели качества	Высший сорт	Сорт А	Сорт В
Внешний вид—плава (цвет)	Белый	Белый или светлосерый	Сиреневатый или слабофиолетовый
Едкого калия (КОН), не менее	96	94	88
Карбонатов (в пересчете на K_2CO_3), не более	2,0	3,2	3,5
Хлоридов (в пересчете на Cl^-), не более	0,75	1,0	1,35
Сульфатов (в пересчете на SO_4^{2-}), не более	0,8	0,9	0,9
Железа (в пересчете на Fe), не более	0,005	0,05	0,5

Технический едкий калий очищенный по стандарту Главхимпрома 27-1872 (утвержден 29 декабря 1935 г.) должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

1. Внешний вид—белые, сильно гигроскопические куски с кристаллической структурой в изломе.
2. Содержание едкого калия (КОН)—не менее 80%.
3. Содержание хлоридов (Cl^-)—не более 0,04%.
4. Содержание сульфатов (SO_4^{2-})—не более 0,05%.
5. Содержание кремнистоты и веществ, осаждаемых аммиаком (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)—не более 0,2%.
6. Содержание азота (N)—общее количество из нитратов, нитритов, аммиака, и пр.—не более 0,01%.
7. Содержание железа (Fe)—не более 0,004%.
8. Содержание тяжелых металлов—не более 0,005%.
9. Содержание кальция (Ca)—не более 0,08%.
10. Содержание поташа (K_2CO_3)—не более 4,0%.

Упаковка. Едкий калий упаковывают так же, как едкий натрий.

Едкий калий технический упаковывают в железные барабаны емкостью в 100 л, технический очищенный—в керамиковые банки по 25—30 кг нетто, а реактивные сорта—в стеклянные банки.

Едкий калий не следует хранить в банках с притертой пробкой, так как они быстро начинают «заедать».

Реактивные, наиболее чистые сорта едкого калия содержат 95—96% КОН. Реактивный едкий калий упаковывается так же, как и едкий натрий.

Помощь в несчастных случаях. При отравлении едким калием принимают те же меры, что и при отравлении едким натрием.

Применение едкого калия в полиграфии. В печатных цехах раствор технического едкого калия применяют иногда как смывающее средство.

В литографии и офсете едкий калий применяют для полировки литографических камней и для удаления старых рисунков с цинка и алюминия.

В фототехнике реактивный едкий калий вводят в состав проявителей для ускорения процесса проявления, причем действие едкого калия в этом случае сильнее, чем едкого натрия.

III. АММИАЧНАЯ ВОДА

(Нашатырный спирт, гидрат окиси аммония, аммоний едкий, аммиак)

Химическая формула— NH_4OH . Молекулярный вес—35,05.

Свойства. Аммиачная вода, или нашатырный спирт, представляет собой раствор газа—аммиака—в воде. Аммиак в чистом виде—бесцветный газ с острый запахом, жадно растворяющийся в воде. Растворимость газа-аммиака в воде чрезвычайно велика, но убывает с повышением температуры. Один объем воды при нормальном давлении и при разных температурах растворяет следующее количество объемов аммиака:

Температура (в $^{\circ}\text{C}$)	0	5	10	15	20
Растворяется объемов аммиака . . .	1049,6	917,9	812,0	727,2	654,0

При нагревании раствора аммиака до кипения происходит полное выделение газообразного аммиака.

Аммиак при нормальной температуре (15°) и давлении в 760 мм легче воздуха; он струится в жидкость при -40° , а при температуре -75° —твёрдеет.

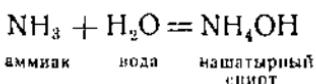
Аммиачная вода—бесцветная прозрачная жидкость с резким характерным запахом и ясно выраженным щелочными свойствами.

Образование аммиачных солей происходит при прямом соединении кислоты с аммиаком, без выделения воды. Влажный аммиак соединяется с хлористым водородом, образуя белые пары нашатыря.

Характерной особенностью нашатырного спирта является резкий запах аммиака. Кроме того красная лакмусовая бумажка резко синеет, если ее подержать над открытой склянкой с нашатырным спиртом. Характерной особенностью аммиака является также его способность образовывать комплексные соединения (аммиачные). Очень прочными являются аммиачные комплексы меди, хрома и кобальта.

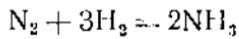
Водные растворы аммиака применяются в качестве щелочи для нейтрализации кислых растворов, осаждения нерастворимых в воде гидратов окисей металлов и т. д.

Получение. Аммиак обычно получают на газовом заводе как побочный продукт газового производства. Часть азота, который содержится в каменном угле, вместе с водородом последнего, дает газ—аммиак, который после очистки улавливается и растворяется в воде по схеме:



В последнее время все более распространяется способ получения аммиака из азота воздуха путем соединения с водородом при высо-

кой температуре и высоком давлении, а также при участии различных катализаторов. Процесс идет по схеме:



азот водород аммиак

Вдыхание больших количеств аммиака вредно влияет на организм человека, поэтому необходимо нашатырный спирт держать в закрытой посуде, а работы с нашатырным спиртом следует производить в вытяжных шкафах.

Сорта. Вода аммиачная синтетическая техническая по стандарту Главазота 39-2195 (утвержден 29 апреля 1936 г.) вырабатывается двух концентраций: I — с содержанием не менее 25 вес. проц. аммиака и II — с содержанием не менее 20% аммиака. Стандартная аммиачная вода должна быть прозрачной, бесцветной (допускаются только слабая муть и незначительный осадок) и удовлетворять следующим техническим условиям:

	I	II
Удельный вес при 20% не менее	0,907	0,923
Остаток (от выпаривания 1 л аммиачной воды), высущенный при 100°	0,2 г	0,2 г

Медицинский нашатырный спирт готовят растворением аммиака в дистиллированной воде; он отличается высокой чистотой. Так, по общесоюзному стандарту 8881 предусмотрено отсутствие в медицинском нашатырном спирте солей серной, соляной, угольной и сероводородной кислот, а также солей кальция, тяжелых металлов, мышьяка, органических веществ и пиридиновых оснований.

Упаковка. Техническую аммиачную воду разливают в стеклянные бутыли. Бутыли закрывают глиняными или стеклянными пробками, которые оберывают материей, обвязывают бечевкой и обмазывают слоем гипса. Бутыли помещают в безгвоздевые деревянные обрешетки; снизу и с боков бутыли тщательно обкладывают соломой, стружкой или другими подобными материалами. К каждой бутыли привязывают бирку с обозначением завода, треста, наименования товара, концентрации, веса брутто и нетто, номера партии и номера стандарта.

Реактивные сорта нашатырного спирта упаковывают в стеклянные банки различной емкости с тщательно притертymi пробками. Сверху пробки защищены бумажной капсулой и залиты парафином.

Хранить аммиак лучше всего в стеклянных банках с притертыми стеклянными пробками, так как корковые пробки с течением времени разъедаются аммиаком. Большие запасы нашатырного спирта следует хранить в специальном изолированном помещении, например, в кладовых для хранения кислот и щелочей. Нашатырный спирт необходимо хранить в прохладном месте, защищенном от солнечных лучей, так как при повышении температуры скорость испарения аммиака увеличивается.

Применение нашатырного спирта в полиграфии. В фототехнике: 1) как средство для чернения усиленных сухой негативов и позитивов; 2) как прибавка к хромированному альбумину; 3) вхо-

дит в состав холодных эмалей; 4) служит для приготовления фотографических эмульсий.

В полиграфии и офсете: 1) добавляют в краски для повышения их консистенции и нейтрализации свободных жирных кислот; 2) входит в состав хромовой ванны, в которую предварительно погружают бумагу для получения хроможелатинового слоя.

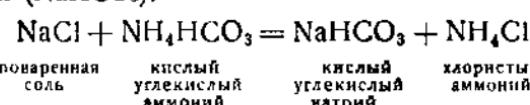
IV. УГЛЕКИСЛЫЙ НАТРИЙ

(Сода углекислая, сода кальцинированная, сода кристаллическая)

Промышленность основной химии вырабатывает соду в виде безводного углекислого натрия (Na_2CO_3) и в виде кристаллической соды, содержащей около 60% углекислого натрия и около 40% воды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Технический углекислый натрий называют кальцинированной содой. Молекулярный вес безводной соды, т. е. Na_2CO_3 —106,00, а кристаллической—286,16.

Свойства. Сода хорошо растворима в воде с выделением тепла. Водный раствор соды показывает щелочную реакцию. От взаимодействия соды с кислотами образуются соответствующие натриевые соли. Раствор соды способен также в известных условиях соединяться со свободными жирными и смоляными кислотами, образуя мыла.

Получение. Сода встречается в природе в готовом виде, например, в воде содовых озер, которые имеются у нас в Западной Сибири и в других районах. Количество этих озер крайне невелико, поэтому основные количества соды производят химическим способом. Наиболее распространенный и совершенный способ получения соды—из поваренной соли. Первоначально получают кислый углекислый натрий (NaHCO_3):



Кислый углекислый натрий отфильтровывают и нагреванием переводят в соду.

Сорта. Советская промышленность вырабатывает несколько стандартных сортов соды: сода кальцинированная, или технический безводный углекислый натрий, сода безводная, или безводный углекислый натрий, более чистый, чем технический, и сода кристаллическая.

Сода кальцинированная представляет собой белый мелкий порошок удельного веса 2,5, плавящегося при температуре около 850°. Растворимость кальцинированной соды в зависимости от температуры следующая:

Температура (в °C)	0	15	30	35,5	50	100
Растворимость соды (в %)	6,6	13,8	33,3	33,7	32,2	31,1

Уменьшение растворимости кальцинированной соды в воде при температуре выше 55,5° объясняется выделением кристаллов моногидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При температурах ниже 32° из насыщенных растворов выкристаллизовывается кристаллическая сода состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

По общесоюзному стандарту 4892 (утвержден 1 апреля 1932 г.) кальцинированная сода, получаемая по аммиачному способу, должна удовлетворять следующим техническим требованиям:

a) Кальцинированная сода должна быть белой, порошкообразной и растворимой в воде; при растворении допускается легкая муть.	
b) Потеря при прокаливании в двойном тигле не более	4%
c) Содержание углекислого натрия (Na_2CO_3), не менее	98%
d) Содержание хлористого натрия (NaCl), не более	1%
e) Содержание сернокислого натрия (Na_2SO_4), не более	0,1%
	} в прокаленном в двойном тигле веществе

Сода безводная реактивная по стандарту 7390 (утвержден в 1935 г.) должна содержать не менее 99% углекислого натрия; в ней также нормировано содержание хлоридов, сульфатов, фосфатов, тяжелых металлов, железа и др.

Сода безводная для фотографических целей (по Кириллову) должна удовлетворять следующим техническим условиям: 1) сода безводная представляет собой белый мелкий порошок, легко растворимый в воде; при растворении в воде допускается лишь легкая муть; 2) содержание углекислого натрия (Na_2CO_3)—не менее 98%; 3) содержание хлористого натрия (NaCl)—не более 0,5%; 4) содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 —не более 0,01%; содержание растворимого в воде остатка—не более 0,05%.

Сода кристаллическая представляет собой различные по величине прозрачные кристаллы удельного веса 1,47. Кристаллическая сода легко выветривается на воздухе, т. е. теряет часть кристаллизационной воды и кристаллы покрываются налетом безводной соды. Кристаллы соды при температуре 34° начинают плавиться в своей кристаллизационной воде. Кристаллическую соду получают кристаллизацией из растворов кальцинированной соды при температуре ниже 32°.

Реактивный углекислый натрий в форме бесцветных прозрачных кристаллов по общесоюзному стандарту 7391 (утвержден в 1935 г.) должен содержать в обезвоженном препарате 99,8% углекислого натрия (Na_2CO_3) и только 0,2% различных примесей.

Кристаллическая сода для фотографических целей (по Кириллову) должна удовлетворять следующим техническим требованиям: 1) сода кристаллическая представляет собой бесцветные, прозрачные кристаллы различной величины, легко растворимые в воде; на кристаллах допускается белый налет выветрившейся соли; 2) содержание углекислого натрия кристаллического ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)—не менее 98,5%; 3) содержание хлористого натрия—(NaCl) не более

0,2% ; 4) содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 — не более 0,01% ;
5) содержание нерастворимого в воде остатка — не более 0,03% .

Упаковка. Сода кальцинированная упаковывается в деревянные бочки по 150—200 кг или же в мешки по 80—100 кг. Она также упаковывается в фанерные барабаны по 5, 10 и 25 кг. В мелкой упаковке сода кальцинированная и безводная выпускается в картонных коробках, бумажных пакетах и в стеклянных банках.

Сода кристаллическая упаковывается в бочки, мешки и другую тару, так же как и сода безводная.

Применение соды в полиграфии. В печатных цехах раствор соды применяют как смывающее средство, так как сода омыливает свободные жирные и смоляные кислоты краски, что значительно облегчает удаление печатной краски с различных поверхностей. Нужно помнить, что на высохшие краски сода почти не действует и не смыывает их с печатной формы. Поэтому 5—10%-ный раствор кальцинированной соды можно применять для вываривания или для мытья щеткой, пропитанной горячим раствором соды, печатных форм, предназначенных к разбору, красочных корыт и т. п. После применения соды необходимо обильное ополаскивание формы, корыт и т. п. горячей водой, чтобы избежать образования налета высыхающего содового раствора. Для смычки применяют только кальцинированную, а не кристаллическую соду.

В фотографии сода входит составной частью в проявляющие растворы, так как процесс проявления бромо-желатиновых пластинок может идти только в щелочной среде.

V. УГЛЕКИСЛЫЙ КАЛИЙ

(Поташ)

Химическая формула — $\text{K}_2 \cdot \text{CO}_3$. Молекулярный вес — 138,20.

Свойства. Поташ, или безводный углекислый калий,—белый кристаллический порошок или твердая белая аморфная масса. Поташ очень гигроскопичен и расплывается на воздухе. Поташ легко растворим в воде с выделением тепла. Растворимость поташа в зависимости от температуры следующая:

Температура (в $^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40	50	60	70
Растворимость поташа (в %) . . .	52,2	52,9	53,3	53,9	54,8	55,9	57,1
Температура (в $^{\circ}\text{C}$)	80	90	100	110	120	130	135
Растворимость поташа (в %) . . .	58,3	59,6	60,9	62,5	64,4	66,7	67,2

С водой поташ образует несколько гидратов, из которых главнейшим является двухосновной $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Водный раствор поташа имеет сильно щелочную реакцию. Углекислый калий вступает в реакцию с кислотами, образуя соответствующие соли калия. Поташ также способен омылять жиры, хотя и менее энергично, чем каустическая сода.

Получение. Поташ изготавливают несколькими способами: 1) из золы растений, 2) из паточного (бардяного) угля, 3) из промывных вод после обработки овечьей шерсти (из овечьего пота) и 4) из природных солей калия, главным образом из хлористого калия.

Поташ, полученный переработкой хлористого калия или других природных солей калия, называют минеральным поташом; его изготавливают различными методами: а) методом Леблана, б) методом Энгель-Прехта и в) электролитическим методом.

В настоящее время наибольшее значение имеет электролитический метод изготовления поташа. Электролитический поташ получают электролизом хлористого калия. Образующийся на катоде ёдкий калий в растворе карбонизуется пропусканием углекислого газа с образованием поташа.

Большое распространение имеет метод Энгель-Прехта, при котором холодный раствор хлористого калия подвергают обработке углекислым магнием и углекислотой. Образующаяся двойная соль двууглекислого калия и углекислого магния выделяется в виде кристаллического осадка, который отделяют на фильтрпрессе и обрабатывают кипящей водой, при этом получается раствор K_2CO_3 и в осадке $MgCO_3$. Раствор поташа упаривают и полученный сухой остаток прокаливают.

Сорта. Технический поташ вырабатывают трех сортов, которые по ОСТ 373 должны удовлетворять следующим техническим требованиям (в процентах):

	I сорт	II сорт	III сорт
1. Углекислого калия (K_2CO_3), не менее	96	94	91
2. Содержание хлористого калия (KCl) и сернокислого калия (K_2SO_4), не более	3,5	5,5	8,5
3. Содержание солей натрия в пересчете на окись натрия (Na_2O), не более	0,2	0,4	0,4
4. Нерастворимый осадок, не более	0,3	0,4	0,5
5. Влаги, не более	3,0	3,0	3,0

Приложение. Пункты 2, 3, 4 даны в пересчете на безводный продукт.

Реактивные сорта углекислого калия по ОСТУ 7402 должны содержать не менее 97—99% углекислого калия. Кроме того, нормируется допустимое содержание хлоридов, фосфатов, тяжелых металлов, железа, нерастворимого остатка и др.

Упаковка. Реактивные сорта углекислого калия упаковывают в стеклянные банки с плотно притертymi пробками.

Технический поташ упаковывают в плотные деревянные бочки, выложенные внутри бумагой. Хранить поташ следует обязательно в сухом помещении.

Применение поташа в полиграфии. В печатных цехах технические сорта поташа применяют для смывки печатных форм подобно каустической соде; преимущество поташа состоит в том, что он не так сильно разъедает кожу рук.

В Фототехнике реактивные сорта поташа входят составной частью в проявляющие растворы, так как процесс проявления (органическими проявителями) практически может ити только в щелочной среде.

VI. РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧЕЙ

При изготовлении растворов едких щелочей (NaOH , KOH) нужно твердо усвоить, что куски щелочи голыми руками брать нельзя: их следует брать тигельными щипцами или пинцетом, в крайнем же случае руками, но в резиновых перчатках.

Нужное количество едкой щелочи отвешивают на технических весах в фарфоровой чашке или стакане. Нужно избегать применения стеклянной посуды, потому что она может легко разбиться и работающий может пострадать (крепкие растворы едкой щелочи разъедают кожу рук и одежду!). Применение стеклянной посуды допустимо только при изготовлении небольших количеств растворов щелочей. В этом случае куски щелочи предварительно измельчают, чтобы при насыпании в посуду не разбить ее. Для ускорения растворения раствор нужно перемешивать стеклянной палочкой. Растворение щелочей сопровождается сильным разогреванием раствора, в особенности в тех местах, где лежат куски щелочи.

Рекомендуется первоначально готовить крепкие растворы щелочей с содержанием щелочи 32—40% (удельным весом 1,35—1,45), так как в таких растворах многие примеси, содержащиеся в техническом едком натрие или едком калие, не растворяются и оседают на дно. Отстаивание примесей продолжается несколько дней (не менее 2). Раствор крепкой щелочи сливают в стеклянную банку и плотно закрывают пробкой во избежание попадания углекислоты воздуха.

Отстоявшуюся щелочь отделяют от осадка, осторожно переливая в другой сосуд. Для отделения отстоявшейся щелочи лучше всего пользоваться сифоном. Далее измеряют удельный вес и по таблицам узнают процентное содержание щелочи в растворе. Разбавление крепких растворов щелочей производят описанными выше способами.

Глава девятая

І. БРОМИСТЫЙ КАЛИЙ

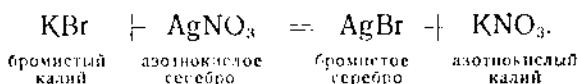
Химическая формула бромистого калия— KBr . Молекулярный вес его—119,02.

Свойства. Бромистый калий представляет собой бесцветные кубические кристаллы уд. веса 2,69, с температурой плавления 750°. Бромистый калий хорошо растворим в воде и нашатырном спирте (аммиаке), трудно—в этиловом спирте. Растворимость бромистого калия повышается с повышением температуры, что видно из табл. 34.

Таблица 34

Температура (в °C)	0	20	40	60	80	100
В 100 мл воды растворяется иодистого калия (в г)	54,1	65,0	76,0	86,0	95,6	105,0

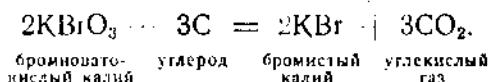
Бромистый калий вступает в реакцию с раствором азотнокислого серебра; при этом образуется желтоватый осадок бромистого серебра. Реакция идет по схеме:



Получение. Бромистый калий можно получить несколькими способами. Большим распространением пользуется получение бромистого калия из брома и едкого кали по схеме:



После выпаривания воды полученную массу прокаливают с углем для восстановления бромноватокислого калия. Восстановление идет по схеме:



Сорта. По общесоюзному стандарту (ОСТ ВКС 2599) допускается содержание в бромистом калии следующих максимальных количеств примесей (в процентах) (табл. 35).

Таблица 35

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,005	0,01	0,02
2. Щелочность K_2CO_3	0,01	0,03	0,05
3. Броматы BrO_3^-	0,0005	0,002	0,005
4. Сульфаты SO_4^{2-}	0,002	0,005	0,01
5. Азот N (общий из пиратов, нитритов, аммиака и пр.)	0,001	0,002	0,002
6. Барий Ba	0,002	0,004	0,008
7. Кальций Ca	0,002	0,015	0,01
8. Магний Mg	0,001	0,003	0,005
9. Тяжелые металлы	0,0002	0,0005	0,001
10. Железо Fe	0,0002	0,0005	0,001
11. Хлориды Cl	0,05	0,2	0,8
12. Иодиды I	0,02	0,05	0,1

Упаковка и маркировка. Препарат упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертными стеклянными или хорошими корковыми пробками, по 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу эщищены пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», а также количества препарата, номера, серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ ВКС 2599.

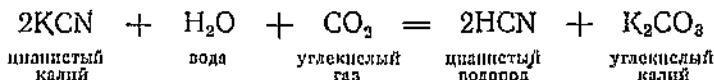
Применение бромистого калия в полиграфии. В фотомеханике. 1) Бромистый калий применяют в процессах проявления, усиления и ослабления сухих броможелатиновых негативов. 2) В производстве бромосеребряных желатиновых эмульсий. Для приготовления фотографических эмульсий, требующих, как известно, особенно чистых препаратов, применяют только стандартные реактивные сорта бромистого калия. В процессах же обработки светочувствительных слоев допустимо применение бромистого калия, удовлетворяющего следующим условиям:

- а) препарат должен представлять собой белый кристаллический порошок или кристаллы, растворимые в воде;
- б) содержание бромистого калия KBr не менее 98%;
- в) содержание хлоридов в пересчете на хлористый калий KCl не более 1,7%;
- г) содержание иодидов в пересчете на иодистый калий KJ не более 0,13%;
- д) содержание железа Fe не более 0,005%;
- е) содержание нерастворимого в воде остатка не более 0,05%.

II. щианистый калий

Химическая формула цианистого калия — KCN. Молекулярный вес его — 65,11.

Свойства. Цианистый калий представляет собой бесцветные кристаллы кубической формы. Цианистый калий выпускают в продажу также в виде комков, палочек или белого порошка. Цианистый калий хорошо растворяется в воде и разбавленном этиловом спирте. В абсолютном этиловом спирте растворяется с трудом. Цианистый калий очень гигроскопичен и расплывается на воздухе. На воздухе под влиянием влаги и углекислого газа постепенно разлагается, превращаясь в углекислый калий (поташ) и выделяя чрезвычайно ядовитый цианистый водород по схеме:



Цианистый водород имеет характерный запах горького миндаля.

Цианистый калий—сильный яд, поэтому применение цианистого калия в полиграфии, а также и в других областях промышленности систематически сокращают.

Сорта. Химическая промышленность вырабатывает несколько сортов цианистого калия.

Реактивные сорта цианистого калия содержат 98—100% цианистого калия и до 2% примеси поваренной соли.

Технический цианистый калий выпускают трех сортов с содержанием 95, 70 и 60% цианистого калия.

Упаковка. Цианистый калий упаковывают в металлические банки, которые затем запаивают. Небольшие количества цианистого калия можно хранить в стеклянных банках с хорошо притертыми пробками. На этикетке каждой банки должен быть рисунок черепа и надпись «яд». Цианистый калий хранят в специально для этого отведенном помещении, строго придерживаясь правил, предусмотренных специальной инструкцией.

При работе с цианистым калием нужно соблюдать следующие правила техники безопасности:

1. Нельзя вдыхать испарений, выделяемых цианистым калием.
 2. Избегать прикасаться руками к цианистому калию, а если прикосновение произошло, то немедленно вымыть руки.
 3. Не допускать разбрзгивания раствора.
 4. Тщательно промывать посуду, в которой был цианистый калий.
 5. Всегда хранить в плотно закрытой посуде как сухой, так и растворенный цианистый калий.
 6. После работы с цианистым калием немедленно тщательно вымыть руки.

Применение цианистого калия в полиграфии. В фотомеханике. 1) Растворы цианистого калия применяют в качестве фиксирующего средства в мокроколлодионном процессе (5 г цианистого калия в 100 мл воды растворяют 2,75 г хлористого, 6,55 г бромистого и 8,23 г иодистого серебра). 2) Цианистый калий применяется

для ослабления негативов. 3) Для уничтожения желтой вуали на бромосеребряных отпечатках. 4) В усилителе Монкговена.

В гальванотехнике. Цианистый калий применяется в качестве декапирующего средства.

III. ДВУХРОМОВОКИСЛЫЙ КАЛИЙ

(Бихромат калия, калиевый хромник)

Химическая формула двухромовокислого калия: $K_2Cr_2O_7$; молекулярный вес его — 294,23.

Свойства. Двухромовокислый калий—оранжево-красные кристаллы в форме игл (столбиков) или таблеток уд. веса 2,70. При нагревании до 395° кристаллы двухромовокислого калия плавятся; при белом калении распадаются на Cr_2O_3 и K_2CrO_4 . Кристаллы хорошо растворяются в воде и нерастворимы в спирте. Растворимость в воде сильно повышается вместе с повышением температуры, что видно из табл. 36.

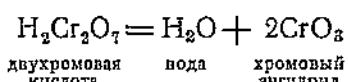
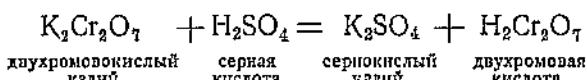
Таблица 36

Температура (в $^\circ C$) . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость двухромовокислого калия (в %) . .	4,4	7,5	11,1	15,4	20,6	25,9	31,2	36,2	41,1	45,2	50,5

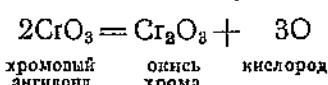
Раствор дает слабо кислую реакцию на лакмусовую бумажку и имеет горько-вяжущий вкус. Сохраняется хорошо.

Растворы солей хромовых кислот в кислой среде—сильные окислители. Это свойство хромовых солей используется между прочим для мытья лабораторной посуды. Так называемая «хромовая смесь» состоит из смеси равных объемов насыщенного на холоду раствора $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной H_2SO_4 .

Окислительное действие растворов хромовых солей в кислой среде обусловлено тем, что кислота (в хромовой смеси—серная) вытесняет из двухромовокислого калия двухромовую кислоту. Двухромовая кислота в свободном виде не существует, так как сейчас же разлагается на воду и хромовый ангидрид, например:



Хромовый ангидрид в кислой среде является сильным окислителем, так как превращается в окись хрома и выделяет кислород.



Окись хрома — коричневый порошок, не растворимый в воде.

Окисление хромовыми солями и хромовым ангидридом веществ, способных окисляться, происходит также и в водном растворе, например соли залеса железа быстро окисляются даже на холоду в соли — окиси.

Получение. Изготовление двухромовокислого калия производят из природного хромистого железняка $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, залежи которого в СССР расположены на Урале. Хромистый железняк переводят в хромовокислый калий сплавлением на воздухе с углекислым калием (поташом). Сплав растворяют в горячем растворе поташа для осаждения побочного продукта реакции — хромовокислого кальция. Отфильтровав раствор хромовокислого кальция от углекислого кальция и других примесей, его упаривают и подкисляют серной кислотой; при этом хромовокислый калий переходит в двухромовокислый калий. Из раствора двухромовокислый калий извлекают кристаллизацией.

Сорта. К реактивным сортам двухромовокислого калия по общесоюзному стандарту (ОСТ НКТП 7392/546) предъявляют следующие требования:

а) содержание $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ должно быть не менее 99,8%;

б) препарат может содержать следующие максимальные количества примесей (в процентах) (табл. 37).

Таблица 37

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые вещества	0,001	0,003	0,01
2. Хлориды Cl^-	0,002	0,015	0,01
3. Сульфаты SO_4^{2-}	0,01	0,025	0,05
4. Соли алюминия Al^{3+}	0,002	0,01	0,025
5. Соли кальция Ca^{2+}	0,005	0,01	0,02

Технический двухромовокислый калий называют хромпиком. Хромпик по стандарту (ОСТ НКТП 4315) должен удовлетворять следующим условиям (в процентах):

I сорт II сорт

1. Содержать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не менее	98,5	98,0
2. Влаги не более	1	1
3. Нерастворимого минерального остатка не более	0,15	0,15

Упаковка и маркировка. Реактивный препарат упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертными стеклянными или хорошими корковыми пробками, по 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу защищают пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» или «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ НКТП 7392/546.

Технический хромпик упаковывают в деревянные плотные бочки весом нетто 150—200 кг. На каждой бочке должно быть отчетливо обозначено: наименование завода, название продукта, номер партии, вес брутто и нетто и ОСТ НКТП 4315.

Применение двухромовокислого калия в полиграфии. В фотографии. 1) Двухромовокислый калий применяется для очувствления клея и альбумина. 2) Разведенный раствор двухромовокислого калия и серной кислоты (воды — 1000 мл, двухромовокислого калия — 5 г, серной кислоты концентрированной — 5 мл) является хорошим пропорциональным ослабителем. 3) Двухромовокислый калий входит в состав отбеливающего раствора в процессе «бромойль». 4) Растворы $K_2Cr_2O_7$ применяются в качестве светофильтров при обработке мокроколлоидных пластинок для освещения темных лабораторий.

В глубокой печати $K_2Cr_2O_7$ применяется для очувствления пигментных бумаг.

В художественной фотографии служит очувствляющим раствором в многочисленных процессах на солях хрома (гуммиарараковый процесс, масляный процесс, карбон и многие другие).

IV. ДВУХРОМОВОКИСЛЫЙ АММОНИЙ (Бихромат аммония)

Химическая формула двухромовокислого аммония: $(NH_4)_2Cr_2O_7$; молекулярный вес его — 252,1.

Свойства. Двухромовокислый аммоний — желтовато-оранжевый кристаллический порошок или большие красивые кристаллы уд. веса 2,15, хорошо растворимые в воде, слабее — в спирте. В 100 мл воды при 15° растворяется 9 г двухромовокислого аммония, при 30° — 47 г и при 100° — 422 г. На воздухе кристаллы не изменяются. При нагревании до 190—200° разлагаются с появлением пламени на азот, воду и окись хрома (зеленого цвета), трудно растворимую в обычных растворителях. Двухромовокислый аммоний ядовит. И в обращении с ним требуется большая осторожность.

Сорта. По стандарту (ОСТ НКТП 7393/547) в реактивных сортах двухромовокислого аммония могут содержаться следующие количества примесей (в процентах) (табл. 38).

Таблица 38

Допустимые примеси	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,003	0,005
2. Щелочные металлы в виде сульфатов	0,9	1,6
3. Хлориды Cl^-	0,004	0,01
4. Сульфаты SO_4^{2-}	0,015	0,05
5. Соли алюминия Al^{3+}	0,005	0,01
6. Соли кальция Ca^{2+}	0,01	0,02

Упаковка и маркировка. Реактивный двухромовокислый аммоний упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертыми стек-

лянными или хорошими корковыми пробками, по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки защищают снизу пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «чистый для анализа» или «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ НКТП 7393/547.

Применение двухромовокислого аммония в полиграфии. Двухромовокислый аммоний применяется в полиграфии для тех же целей, что и двухромовокислый калий (см. предыдущий раздел настоящей главы).

V. ХЛОРИСТЫЙ АММОНИЙ

(Хлорид аммония, нашатырь)

Химическая формула хлористого аммония: NH_4Cl ; молекулярный вес его — 53,50.

Свойства. Химически чистый хлористый аммоний — белый мелко-кристаллический порошок уд. веса 1,53. На воздухе не изменяется. При нагревании до 335° разлагается на аммиак и соляную кислоту, которые, соединяясь опять вне сферы нагревания, образуют плотный белый «дым», состоящий из мельчайших кристаллов нашатыря. Нашатырь легко растворяется в воде, трудно — в спирте. Растворимость в воде увеличивается с повышением температуры.

Таблица 39

Температура (в °C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость нашатыря (в %)	23,0	25,0	27,1	29,3	31,4	33,5	35,6	37,6	39,6	41,6	45,6

Раствор имеет нейтральную реакцию.

Сорта. Реактивные сорта хлористого аммония по стандарту (ОСТ ВКС 2602) должны удовлетворять следующим требованиям:

- а) содержать не менее 98,5% NH_4Cl ;
- б) допустимые примеси не должны превышать следующих количеств (в процентах) (табл. 40):

Таблица 40

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,002	0,005	0,01
2. Нелетучие вещества	0,005	0,02	0,06
3. Фосфаты PO_4^{3-}	0,0005	0,001	0,002
4. Сульфаты SO_4^{2-}	0,002	0,005	0,02
5. Роданиды CNS^-	0,001	0,005	0,01
6. Мышьяк As	0,00001	0,00005	0,0001
7. Тяжелые металлы	0,0005	0,0005	0,001
8. Железо Fe^{2+}	0,00025	0,0005	0,001
9. Кальций и магний	0,002	0,003	0,01

в) препарат должен выдерживать испытание на содержание органических примесей;

г) препарат должен иметь нейтральную реакцию.

Технический хлористый аммоний (нашатырь) может быть в порошке или прессованый. Нашатырь по стандарту (ОСТ ВКС 56) должен содержать не менее 97% NH_4Cl ; содержание примеси NaCl не должно превышать 2%.

Упаковка и маркировка. Реактивный препарат упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертыми стеклянными или хорошими корковыми пробками по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу защищены пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» или «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ ВКС 2602.

Технический нашатырь упаковывают в деревянные бочки или ящики. На каждой бочке или ящике должно быть обозначено: название продукта, название треста, завода, вес брутто и нетто и ОСТ 56.

Хлористый аммоний сохраняется как в твердом, так и в растворенном состоянии неограниченное время. Нашатырь хранят в стеклянных широкогорлых банках, закрытых корковой пробкой.

Применение хлористого аммония в полиграфии. В ф о т о м е х а н и к е. 1) Нашатырь иногда вводят в состав иодировок, применяемых при изготовлении мокроколлоидонных пластинок. 2) NH_4Cl с сулемой применяют в отбеливающих ваннах в процессе усиления негативов. 3) С раствором гипосульфита нашатырь образует так называемый «быстрый фиксаж» (воды—1000 мл, гипосульфита—250 г, хлористого аммония—50 г). 4) Нашатырь применяется также при пайке клише.

VI. БРОМИСТЫЙ АММОНИЙ (Бромид аммония)

Химическая формула бромистого аммония: NH_4Br ; молекулярный вес его — 97,96.

Свойства. Бромистый аммоний—белые кубические кристаллы уд. веса 2,327, остро соленые на вкус, хорошо растворяющиеся в воде, труднее — в этиловом спирте и почти нерастворимые в эфире. В 100 мл воды при 15° растворяется 78 г бромистого аммония. В 100 мл спирта при этих же условиях растворяется только 3 г бромистого аммония. Бромистый аммоний очень гигроскопичен. Желтеет на свету вследствие выделения иода; хорошо сохраняется только в банках темного стекла с хорошо притертой пробкой. Водный раствор бесцветен, не имеет запаха, но при нагревании пахнет аммиаком вследствие разложения на аммиак и бромистоводородную кислоту. Свежеприготовленный раствор имеет нейтральную реакцию, после кипячения—кислую.

Реактивный бромистый аммоний по стандарту (ОСТ НКТП 7666/1658) должен содержать не менее 96,5% NH_4Br .

Наибольшее количество допустимых примесей (в процентах) (табл. 41).

Таблица 41

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,002	0,005	0,01
2. Нелетучие вещества	0,01	0,05	0,2
3. Сульфаты SO_4^{2-}	0,005	0,01	0,02
4. Хлориды Cl^-	0,05	0,2	0,8
5. Иодиды I^-	0,02	0,05	0,1
6. Железо Fe^{2+}	0,0002	0,0005	0,001
7. Тяжелые металлы	0,0005	0,0005	0,001
8. Кислотность HBr	0,01	0,03	0,05

Упаковка и маркировка. Реактивный бромистый аммоний упаковывают обязательно в банки темно-желтого стекла с хорошо притертыми пробками.

Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка снабжена этикеткой с указанием сорта препарата, веса нетто, номера серии, номера анализа и знака контролера.

Применение бромистого аммония в полиграфии. В фотомеханике. 1) Бромистый аммоний входит в состав иодировок, применяемых при изготовлении мокроколлоидных пластиинок. 2) Применяется при изготовлении коллоидной эмульсии. 3) Входит в состав проявителя для коллоидной эмульсии. 4) Входит в состав сулемового усилителя.

VII. ИОДИСТЫЙ АММОНИЙ (Иодид аммония)

Химическая формула иодистого аммония: NH_4J ; молекулярный вес его — 144,96.

Свойства. Иодистый аммоний—чрезвычайно гигроскопические бесцветные кубические кристаллы уд. веса 2,86. Очень легко растворяются в воде и этиловом спирте. Кристаллы иодистого аммония и особенно его водные растворы на свету разлагаются, окрашиваясь выделяющимся иодом в желтый цвет. Частично разрушенный светом продукт дает жестко работающие пластинки пониженной чувствительности. Поэтому иодистый аммоний нужно хранить в желтых банках в темноте.

Упаковка и маркировка иодистого аммония аналогична упаковке и маркировке бромистого аммония (см. предыдущий раздел настоящей главы).

Применение иодистого аммония в полиграфии. Иодистый аммоний входит в состав иодировок, применяемых при изготовлении мокроколлоидных пластиинок.

VIII. ИОДИСТЫЙ КАДМИЙ

(Иодид кадмия)

Химическая формула иодистого кадмия: CdI; молекулярный вес его — 239,33.

Свойства. Иодистый кадмий — бесцветные кристаллы или чешуйки с перламутровым блеском, устойчивые на свету и воздухе. Кристаллы легко растворимы в воде, спирте и эфире.

Применение иодистого кадмия в полиграфии. Иодистый кадмий входит в состав иодировок, применяемых при изготовлении мокроколлоидных пластиинок.

IX. ХЛОРИСТЫЙ КАЛЬЦИЙ

(Хлорид кальция)

Химическая формула хлористого кальция: CaCl₂; молекулярный вес его — 110,99.

Химическая формула кристаллического: CaCl₂ · 6H₂O; молекулярный вес — 219,05.

Свойства. Хлористый кальций — большие бесцветные ромбические кристаллы уд. веса 1,65, горько-соленого вкуса. При температуре 29,5° плавятся в кристаллизационной воде. При нагревании кристаллический хлористый кальций превращается в белую пористую массу вследствие потери 4 молекул кристаллизационной воды. При красном калении теряет остальную воду. Хлористый кальций хорошо растворяется в воде, спирте и ацетоне.

Растворимость хлористого кальция характеризуется следующими данными (табл. 42):

Таблица 42

ρ	% CaCl ₂	ρ	% CaCl ₂	ρ	% CaCl ₂
-55	29,9	40	53,5	100	61,4
-25	33,3	45,3	56,6	120	63,4
0	37,5	60	57,8	140	65,6
+10	39,4	70	58,6	170	71,8
20	42,7	80	59,5	175,5	74,8
29,8	50,1	90	60,4	—	—

По общесоюзному стандарту (ОСТ ВКС 5457) кальций хлористый плавленый (реактив) должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

- 1) содержание CaCl₂ не менее 93%;
- 2) наибольшее количество допустимых примесей:

а) щелочность [Ca(OH)₂] — 1%;

б) магния и щелочных солей (в виде сульфатов) — 0,5%.

Упаковка и маркировка. Препарат упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертыми стеклянными или хорошиими корковыми пробками по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки

снизу защищены пергаментной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ ВКС 5457.

Применение хлористого кальция в полиграфии. Хлористый кальций входит в состав иодировок, применяемых при изготовлении макроколлодионных пластинок.

Х. АЗОТНОКИСЛОЕ СЕРЕБРО (Нитрат серебра, ляпис, адский камень)

Химическая формула азотного серебра: AgNO_3 ; молекулярный вес его — 169,89.

Свойства. Азотнокислое серебро — белые пластинчатые, плавящиеся при 209° кристаллы без запаха или с незначительным запахом азотной кислоты. Азотнокислое серебро хорошо растворяется в воде и спирте. Растворимость азотнокислого серебра увеличивается с повышением температуры растворения. Азотнокислое серебро должно храниться в стеклянных банках с притертymi пробками, причем необходимо особенно оберегать азотносеребряную соль от попадания в нее бумажек, пыли и других органических примесей, так как от этого она разлагается с выделением черного металлического серебра.

Получение. Азотнокислое серебро получают растворением металлического серебра, а чаще сплавов серебра с медью в азотной кислоте и последующим удалением примесей и выделением азотнокислого серебра.

Азотнокислое серебро — исходный продукт для получения всех остальных соединений серебра, например бромистого, иодистого и хлористого.

Продажное азотнокислое серебро может содержать примеси: медь, свинец, свободную азотную кислоту и селитру.

Реактивные сорта азотнокислого серебра вполне пригодны для фотографических целей; они содержат по стандарту (ОСТ НКТП 7395/549) следующие количества AgNO_3 : химически чистый — не менее 99,9%, чистый для анализов — не менее 99,8% и чистый — не менее 99,7%. Реактивные сорта азотнокислого серебра содержат следующие максимальные количества допустимых примесей (в процентах) (табл. 43).

Таблица 43

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализов	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,003	0,005	0,015
2. Вещества, не осаждаемые соляной кислотой	0,02	0,04	0,08
3. Свободная азотная кислота HNO_3	отсутствие	0,005	0,01
4. Сульфаты	0,002	0,004	0,006
5. Железо Fe^{++}	0,002	0,0004	0,001
6. Медь Cu^{++}	0,0004	0,0006	0,001
7. Свинец и висмут $\text{Pb}^{++}, \text{Bi}^{++}$	0,004	0,01	0,02

В 110 г воды при 20° растворяется около 215,5 г AgNO_3 .

Упаковка и маркировка. Препарат упаковывают в банки оранжевого стекла с хорошо притертыми пробками по 0,05; 0,1; 0,25; 1 и 2 кг нетто. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ НКТП 7395/549.

Применение азотокислого серебра в полиграфии. Растворы реактивных сортов азотокислого серебра применяют для очувствления мокроколloidионных пластинок и для усиления (чернения) фотографических негативов.

XI. СЕРНОКИСЛОЕ ЗАКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО (Сульфат железа, железный купорос)

Химическая формула железного купороса: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; молекулярный вес его — 278,02.

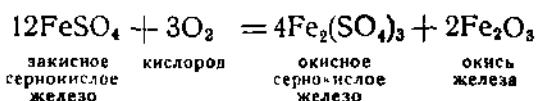
Свойства. Сернокислое железо — большие бледнозеленые кристаллы, очень хорошо растворяющиеся в воде, особенно при нагревании. Растворимость железного купороса в воде показана в табл. 44.

Таблица 44

t°	% FeSO_4	t°	% FeSO_4	t°	% FeSO_4
0	15,53	50,21	32,71	70,04	35,93
10	17,02	52	33,42	77	31,46
20,1	21,00	54,03	34,25	80	30,35
30,03	24,87	60,01	35,46	85,02	28,8
40,05	28,07	65,0	35,73	90,13	27,5

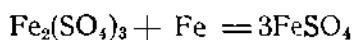
Из водных растворов железный купорос кристаллизуется с 7 молекулами кристаллизационной воды, что необходимо учитывать при составлении растворов заданной концентрации. На воздухе кристаллы выветриваются, теряя часть кристаллизационной воды; при этом двухвалентное железо постепенно окисляется в трехвалентное. В результате окисления образуется окисная сернокислая соль железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и частично окись железа Fe_2O_3 .

Реакция идет по уравнению:



Способность окисляться характерна не только для железного купороса, но и для большинства солей закисного железа. В растворах окисление идет быстрее, чем в твердом состоянии, поэтому растворы железного купороса нужно хранить в склянках, хорошо закрытых пробками. При подкислении раствора железного купороса какой-либо кислотой, например серной, лимонной и др., окисление

сильно замедляется. Для очищения железного купороса от образовавшейся при хранении окисной соли железный купорос растворяют и к раствору прибавляют несколько капель серной кислоты и кусочки железного лома. При кипячении подкисленного раствора железного купороса в присутствии металлического железа окисные соединения переходят в закисные по уравнению:



окисное железо закисное
сернокислое железо сернокислое
железо

Металлическое железо в данном случае необходимо также для перевода возможного избытка серной кислоты в сернокислое железо.

При нагревании до 100° железный купорос теряет 6 молекул воды, причем образуется $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; при дальнейшем подогревании до 250—300° получают безводное сернокислое железо. При еще более сильном прокаливании железный купорос разрушается с выделением сернистого газа и образованием закиси железа, которая немедленно окисляется, переходя в окись железа.

Железный купорос при совместной кристаллизации с солями щелочных металлов и аммония образует двойные соли, которые достаточно устойчивы и не окисляются на воздухе. Для полиграфической промышленности имеет значение двойная соль закиси железа и аммония состава $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора), применяемая иногда как проявитель в мокроколлодионном процессе.

Получение. В технике железный купорос получают действием на железные отбросы (обрзки железа, ржавые листы кровельного железа и т. п.) разбавленной серной кислотой. Железо растворяется в серной кислоте, образуя железный купорос и выделяя водород. Железный купорос выделяют из раствора кристаллизацией.

Согласно ОСТ ВКС 3409, в реактивных сортах железного купороса допускаются следующие максимальные количества примесей (в процентах) (табл. 45).

Таблица 45

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,005	0,010	0,020
2. Хлориды Cl ⁻	0,0005	0,002	0,005
3. Медь Cu ⁺	0,002	0,005	0,010
4. Цинк Zn ⁺	0,005	0,010	0,020
5. Мышьяк As	0,00002	0,00005	0,00005
6. Щелочные и щелочноземельные металлы	0,05	0,1	0,2

Купорос железный технический по стандарту ОСТ ВКС 3896 должен удовлетворять следующим техническим условиям:

- содержание сернокислой закиси железа FeSO_4 не менее 52,5%;
- содержание нерастворимого остатка не более 0,5%;
- содержание свободной серной кислоты не более 0,3%.

Упаковка и маркировка. Реактивный железный купорос упаковывают в стеклянные банки с хорошими корковыми пробками по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Снизу пробки защищены пергаментной бумагой. Сверху пробки закрыты пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка снабжена этикеткой с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ 3409.

Железный купорос технический упаковывают в деревянные бочки или ящики весом нетто не более 20 кг. На каждой бочке (или ящике) должны быть обозначены: название продукта, наименование завода, вес брутто и нетто и ОСТ 3896.

Реактивные сорта железного купороса хранят в герметически закрытой стеклянной посуде в реактивном шкафу. Технический купорос хранят в прохладном месте с нормальной влажностью воздуха (слишком сухой воздух и повышенная температура способствуют выветриванию препарата).

Применение железного купороса в полиграфии. В фотомеханике раствор реактивных сортов железного купороса применяют в качестве проявляющего средства в мокроколloidонном процессе.

В гальваниотехнике железный купорос — главная составная часть электролита железных гальванизаций.

XII. ЖЕЛЕЗОСИНЕРОДИСТЫЙ КАЛИЙ

(Красная кровяная соль, красное синькали, гексацианоферрат калия)

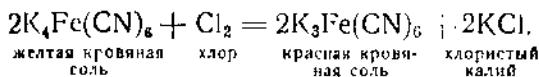
Химическая формула железосинеродистого калия: $K_3Fe(CN)_6$; молекулярный вес его — 329,19.

Свойства. Железосинеродистый калий (красная кровяная соль) кристаллизуется из растворов без кристаллизационной воды в форме красивых рубиново-красных блестящих кристаллов уд. веса 1,845. Кристаллы красной кровяной соли, хорошо растворяющиеся в воде, нерастворимы в абсолютном спирте. Водные растворы имеют желто-зеленый цвет. Растворимость в воде повышается с повышением температуры. Так, в 100 мл воды при 10° растворяется 26,8 г красной кровяной соли, при $15,6^{\circ}$ — 29 г, при $37,8^{\circ}$ — 37 г и при 100° — 43,7 г.

Водные растворы красной кровяной соли на свету разлагаются с образованием желтой кровяной соли. Процесс разложения ускоряется в присутствии органических веществ (сахара, щавелевой и лимонной кислот и др.).

Раствор красной кровяной соли с растворами солей закисного (двуихалантного) железа (железного купороса, хлорного железа) образует синий осадок — турбидовой сини.

Получение. Красную кровяную соль получают окислением желтой кровянной соли хлором. Реакция идет по уравнению:



Реактивные сорта красной кровяной соли по стандарту (ОСТ ВКС 4103) должны удовлетворять следующим условиям:

- а) содержание не менее 99% $K_3Fe(CN)_6$;
- б) препарат может содержать следующие максимальные количества допустимых примесей (в процентах) (табл. 46).

Таблица 46

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,005	0,01	0,02
2. Железистосинеродистая соль $Fe(CN)_6^{4-}$	0,05	0,06	0,10
3. Сульфаты SO_4^{2-}	0,005	0,01	0,02
4. Хлориды Cl^-	0,005	0,02	0,04

Упаковка и маркировка. Реактивные сорта препарата упаковывают в стеклянные банки желтого стекла с хорошо притертными стеклянными пробками по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Сверху пробки закрыты пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с указанием сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ 4103.

Техническую красную кровяную соль упаковывают в деревянные бочки или ящики весом нетто не более 200 кг. На каждой бочке (или ящике) должно быть обозначено: название продукта, наименование треста, завода, вес брутто и нетто.

Применение красной кровяной соли в полиграфии. В фоторомеханике. 1) Красная кровяная соль применяется для ослабления и усиления негативов. Ослабление (ослабитель Фармера) основано на реакции металлического серебра с красной кровяной солью и на растворимости продукта этой реакции — железистосинеродистого серебра — в гипосульфите. Усиление (свинцовое усиление) основано на реакции железистосинеродистого серебра с азотникислым свинцом. Полученное ослабленное изображение чернят сернистым аммонием. 2) Красную кровяную соль применяют для получения ферро-прусиатных копий. 3) Соль входит в состав различных виражей.

XIII. СЕРНОКИСЛАЯ МЕДЬ (Сульфат меди, медный купорос)

Химическая формула медного купороса: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; молекулярный вес его — 249,72.

Свойства. Медный купорос — темносиние кристаллы, очень хорошо растворяющиеся в воде, особенно при нагревании (табл. 47).

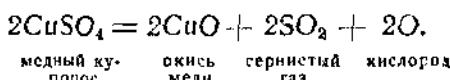
Из водных растворов медный купорос кристаллизуется с 5 молекулами кристаллизационной воды, что необходимо учитывать при составлении растворов заданной концентрации.

В сухом воздухе медный купорос несколько выветривается и теряет часть воды. При нагревании выше 100° медный купорос

Таблица 47

Температура (°C)	0	15	25	50	100
Количество медного купороса, растворяющегося в 100 мл воды (в г)	14,8	19,3	23,05	33,5	73,6

начинает терять кристаллизационную воду, переходя последовательно в голубые гидраты: $\text{CuS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; при температуре выше 220° образует безводную сернокислую медь CuSO_4 в виде белого рыхлого порошка. Безводная сернокислая медь на воздухе притягивает влагу и переходит в кристалгидрат ($\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Порошок безводной сернокислой меди применяют для обезвоживания спирта (изготовление абсолютного спирта). Уд. вес медного купороса 2,29. Медный купорос, как и все соединения меди, ядовит. При прокаливании разлагается на порошок окиси меди, сернистый газ и кислород по схеме:



Получение. Технический медный купорос получают растворением медного лома или окиси меди CuO в серной кислоте.

Медный купорос может быть загрязнен соединениями железа и мышьяка, серной кислотой, нерастворимыми примесями и др. В зависимости от количества этих примесей различают несколько сортов медного купороса.

Реактивные сорта медного купороса по ОСТ ВКС 538 должны удовлетворять следующим требованиям:

- содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не менее 99,5%;
- препарат может содержать следующие максимальные количества примесей (в процентах) (табл. 48).

Таблица 48

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые вещества	0,002	0,005	0,1
2. Хлориды Cl^-	0,001	0,002	0,005
3. Железо Fe^{++}	0,001	0,01	0,03
4. Соли металлов, не осаждаемых сероводородом	0,05	0,1	0,2

Технический медный купорос по стандарту (ОСТ НКТП 3902) должен удовлетворять следующим условиям (в процентах):

	I сорт	II сорт
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не менее	98,2	96,2
Железа Fe не более	0,6	0,4
Мышьяка As не более	0,015	0,02
Кислотность H_2SO_4 не более	0,25	0,25
Нерастворимый остаток не более	0,10	0,45

Упаковка и маркировка. Реактивный медный купорос упаковывают в стеклянные банки емкостью 0,25; 0,5; 2 и 5 кг. Банки плотно закупоривают корковыми пробками, обвернутыми в пергаментную бумагу, сверху пробки закрывают также пергаментной бумагой или специальной капсулой.

Технический медный купорос упаковывают в деревянные бочки емкостью 50—100 кг. На каждой бочке должно быть ясно обозначено: наименование завода, название и сорт продукта, вес нетто и брутто и ОСТ НКТП 3902.

Реактивные сорта медного купороса хранят в плотно закрытых стеклянных банках. Технический медный купорос хранят в прохладном помещении с нормальной влажностью воздуха. Слишком сухой воздух и повышенная температура способствуют выветриванию препарата.

Применение медного купороса в полиграфии. В гальванотехнике. Медный купорос служит главной составной частью медных гальванований.

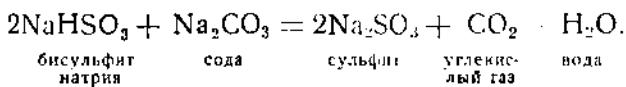
В фотомеханике. 1) Медный купорос прибавляют к железному проявителю в мокроколлондционном процессе. 2) Применяется в процессах усиления, ослабления и вирирования фотографических негативов и отпечатков.

XIV. СЕРНИСТОКИСЛЫЙ НАТРИЙ (Сульфит натрия)

Химическая формула безводного сернистокислого натрия: Na_2SO_3 ; молекулярный вес его — 126,06. Химическая формула кристаллического сернистокислого натрия: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; молекулярный вес его — 252,18.

Свойства. Сернистокислый натрий (сульфит натрия или просто сульфит) — бесцветные кристаллы различной величины или порошок, хорошо растворимые в воде. Из водных растворов кристаллизуется сульфит натрия с 7 молекулами кристаллизационной воды, что необходимо учитывать при составлении растворов заданной концентрации. На воздухе кристаллы быстро выветриваются, вследствие чего их поверхность покрывается налетом белого порошка. Слабые растворы сульфита натрия сохраняются недолго, так как легко окисляются воздухом. Концентрированные растворы в герметически закупоренных банках сохраняются долгое время. Сульфит натрия обладает восстановительными свойствами; на этих свойствах основано его применение как консервирующего средства в органических проявителях.

Получение. Сульфит натрия получают действием на бисульфит натрия (бисульфитные щелока крепостью 38—40° Вé) раствором соды. Реакция идет по схеме:



Сульфит натрия выделяют из раствора кристаллизацией. Безводный сульфит натрия можно получить нагреванием кристалличес-

ского продукта при обыкновенном давлении или под вакуумом и другими способами.

Сульфит натрия безводный — белый рассыпчатый порошок без запаха.

Реактивные сорта сернистокислого натрия безводного в виде белого растворимого в воде порошка должны удовлетворять следующим условиям (ОСТ НКТП 576/114):

а) содержать Na_2SO_3 в препарате «чистом для анализа» не менее 90% и в «чистом» — не менее 85%;

б) максимальные количества допустимых примесей (в процентах) (табл. 49).

Таблица 49

Допустимые примеси	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,01	0,02
2. Тяжелые металлы	0,0005	0,002
3. Железо	0,0005	0,002
4. Хлориды Cl	0,001	0,005
5. Мышьяк As	0,0001	0,0005

Кроме реактивных сортов сернистокислого натрия промышленность вырабатывает два сорта сульфита натрия кристаллического:
а) фотографический и б) технический.

Фотографический сульфит натрия по стандарту (ОСТ НКТП 4317) должен удовлетворять следующим требованиям: 1) цвет кристаллов должен быть белым, 2) содержание сернистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) не менее 87%; содержание углекислого натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) не более 3%; 3) содержание железа в пересчете на FeO не более 0,0005% и 4) нерастворимого остатка не более 0,05%.

Технический сульфит натрия кристаллический по стандарту (ОСТ НКТП 4317) должен удовлетворять следующим условиям: 1) цвет кристаллов должен быть белым; допускается слабо желтый или серый оттенок; 2) содержание сернистого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) не менее 85%; содержание углекислого натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) не более 4%; 3) содержание железа в пересчете на FeO не более 0,1%; 4) нерастворимый остаток не более 0,1%.

Упаковка и маркировка. Реактивные сорта сернистокислого натрия упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертymi стеклянными или хорошими корковыми пробками по 0,15, 0,5; 1 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу закрывают пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «чистый для анализа», «чистый», а также его количества, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ ВКС 5764/114.

Технический и фотографический сульфиты натрия упаковывают в прочные, чистые, сухие деревянные бочки вместимостью 130—150 кг нетто, выложенные внутри водонепроницаемой бумагой. На каждой бочке должен быть трафарет или прибитая к днищу бирка

с указанием: 1) наименования завода, 2) названия и сорта продукции, 3) даты выпуска из цеха, 4) веса брутто и нетто и 5) ОСТ НКТП 4317. Кроме того, должна быть надпись: «Продукт скоропортящийся».

Применение сернистокислого натрия в полиграфии. Сульфит натрия обладает восстановительными свойствами, и на них основано его применение в фотомеханике в качестве консервирующего вещества при приготовлении проявителей и кислых фиксажей.

XV. СЕРНОВАТИСТОКИСЛЫЙ НАТРИЙ (Тиосульфат натрия, гипосульфит, антихлор)

Химическая формула гипосульфита: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; молекулярный вес его—248,22.

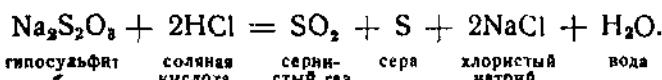
Свойства. Гипосульфит— бесцветные кристаллы различной величины, содержащие 5 молекул кристаллизационной воды. Кристаллы на воздухе устойчивы, но при температуре 35° выветриваются. При 45—50° плавятся в собственной кристаллизационной воде; по охлаждении расплавленная масса остается жидкой, что объясняется способностью гипосульфита образовывать пересыщенные растворы. При 215° гипосульфит теряет свою кристаллизационную воду, а при 233° разлагается, выделяя серу. Гипосульфит хорошо растворяется в воде. Растворимость гипосульфита значительно увеличивается с повышением температуры, что видно из табл. 50.

Таблица 50

Температура (в °C)	10	20	40	60	100
Количество безводного гипосульфита, растворяющееся в 100 мл воды (в г)	62	71	103	207	266

При растворении гипосульфита происходит сильное поглощение тепла, поэтому гипосульфит можно применять для изготовления охлаждающего раствора.

При длительном кипячении растворов гипосульфита он разлагается. Разложение гипосульфита наступает также при действии сильных кислот. Разложение идет по схеме:



Растворы гипосульфита показывают нейтральную реакцию на лакмус и метилоранж.

Гипосульфит реагирует с иодом по схеме:

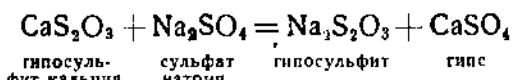
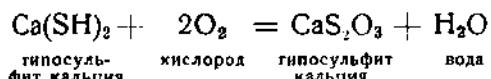


Характерной качественной реакцией для гипосульфита будет взаимодействие его водного раствора с соляной кислотой. Спустя некоторое время после смешения 6%-ного раствора гипосульфита с 50 мл 1/10N соляной кислоты происходит помутнение жидкости вследствие выделения серы в виде осадка. Одновременно раствор начинает сильно пахнуть сернистым газом.

В том случае, если раствор гипосульфита по каплям прибавлять к кипящей концентрированной соляной кислоте, происходит распад гипосульфита с выделением сернокислого натрия и сероводорода.

Получение. В технике гипосульфит получают несколькими способами. Большим распространением пользуется способ получения гипосульфита окислением гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{SH})_2$ или из сернистого кальция CaS . Реакция происходит в две стадии: первоначально получают гипосульфит кальция, который затем выщелачивают сульфатом натрия.

Реакции протекают по схемам:



Советская промышленность вырабатывает три сорта гипосульфита: реактивный (ОСТ ВКС 2760), фотографический и технический (ОСТ НКТП 6703/360).

Реактивные сорта гипосульфита по стандарту (ОСТ НКТП 7496/560) должны удовлетворять следующим условиям:

- содержать $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не менее 99%;
- препарат может содержать следующие максимальные количества допустимых примесей (в процентах) (табл. 51).

Таблица 51

Допустимые примеси	Химически чистый	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества . . .	0,005	0,010	0,015
2. Кальций Ca^{++}	0,005	0,007	0,010
3. Сульфиды S^{--}	0,0003	0,0006	0,001
4. Сульфаты и сульфиты SO_4^{--} и SO_3^{--} . . .	0,10	0,15	0,20

Фотографический гипосульфит — бесцветные кристаллы, размером не менее 0,5 мм. Содержание серноватистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) должно быть не менее 99%. Содержание влаги — в пределах 35—36,3%. Железа не более 0,003%. Нерастворимый остаток не более 0,05%. Фотографический гипосульфит совершенно не должен содержать примесей сернистого натрия Na_2S . Для доказательства отсутствия сернистого натрия 1 г гипосульфита растворяют в 10 мл воды и прибавляют 0,5 мл ще-

лочного раствора окиси свинца. В течение 1 мин. раствор гипосульфита совершенно не должен темнеть. Щелочной раствор окиси свинца приготавливают прибавлением 10%-ного раствора едкого натра к 10%-ному раствору уксуснокислого свинца до растворения выпавшего осадка.

Технический гипосульфит — бесцветные или слегка желтоватые кристаллы различного размера. Содержание серноватистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) должно быть не менее 97%. Содержание влаги, нерастворимого остатка и других примесей в техническом продукте не нормируется.

Упаковка и нормировка. Реактивные сорта упаковывают в стеклянные банки с хорошо притертыми стеклянными или хорошими корковыми пробками по 0,25; 0,5; 1; 2 и 5 кг нетто. Корковые пробки снизу защищают пергаментной бумагой. Сверху пробки закрывают пергаментной бумагой или эластичной капсулой. Каждая банка имеет этикетку с обозначением сорта препарата: «химически чистый», «чистый для анализа» и «чистый», а также количества препарата, номера серии, номера анализа, знака контролера и ОСТ 2760.

Фотографический и технический сорта гипосульфита упаковывают в деревянные бочки вместимостью 50; 150 и 200 кг нетто. На каждой бочке должны быть указаны: наименование треста и завода, название сорта продукта, номер партии, вес брутто и нетто и ОСТ НКТП 6703/360.

Хранить гипосульфит нужно в хорошо закрытой упаковке во избежание выветривания и загрязнения. При выборе тары нужно всегда помнить о способности гипосульфита легко расплываться в кристаллизационной воде при слабом нагревании. Нужно также иметь в виду, что мелкокристаллический гипосульфит может со временем слежаться в очень твердую массу.

Применение гипосульфита в полиграфии. В фотомеханике. 1) 20—30%-ный раствор гипосульфита применяют в качестве фиксажа при проявлении мокроколлоидных и броможелатиновых пластинок, а также для фиксирования фотобумаг. 2) Гипосульфит входит как составная часть во многие ослабители (ослабитель Фармера, Белицкого и др.).

В фототипии раствор гипосульфита в глицерине и воде служит в качестве жидкости, вызывающей набухание и образование рельефа на фототипных печатных пластинах.

В глубокой печати. Раствор хлористого серебра в гипосульфите применяется для серебрения печатных цилиндров.

XVI. АЛЮМОКАЛИЕВЫЕ КВАСЦЫ

(Калийные квасцы, двойная соль сернокислого алюминия и сернокислого калия)

Химическая формула алюмокалиевых квасцов: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес их — 948,90 (или химическая формула: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и молекулярный вес — 474,45).

Общее название квасцов носят комплексные соли серной кислоты

и двух металлов, один из которых трехвалентный, другой — одновалентный. Из числа трехвалентных металлов квасцы могут содержать алюминий, хром, железо и др. Из одновалентных металлов в их состав могут входить калий, натрий, аммоний и некоторые другие (например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — калиевоалюминиевые квасцы, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ — аммониевоалюминиевые квасцы, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ — калиевохромовые квасцы и т. д.).

Квасцы растворяются в воде и выпадают из раствора в виде кристаллов правильной формы (октаэдров) с 12 молекулами воды (например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), что необходимо всегда учитывать при составлении растворов определенной концентрации. Вследствие наличия в квасцах двух металлов эти соли называют двойными сульфатами (сульфаты — соли серной кислоты).

Свойства. Из числа квасцов наиболее широкое применение имеют алюмокалиевые. Они очень часто называются просто квасцами и представляют собой бесцветные прозрачные правильной формы кристаллы. Квасцы имеют довольно ограниченную растворимость в холодной воде. Растворимость квасцов быстро увеличивается вместе с повышением температуры, что видно из табл. 52.

Таблица 52

Температура (в $^{\circ}\text{C}$)	0	15	30	60	100
Количество квасцов, растворяющихся в 100 мл воды (в г).	3,0	5,0	8,4	24,8	154

Получение. В лабораторных условиях квасцы можно получить, смешивая в стаканчике насыщенные растворы сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и сернокислого калия и сильно размешивая жидкость стеклянной палочкой. Через короткое время жидкость становится мутной и из нее осаждается большое количество мелких кристаллов двойной соли — квасцов.

Промышленный способ производства квасцов состоит в обработке предварительно прокаленной чистой глины концентрированной серной кислотой при нагревании. После удаления выпадающей при этом кремнекислоты к горячей жидкости, содержащей сернокислый алюминий, прибавляют сернокислый калий. При охлаждении из жидкости выпадают кристаллы квасцов. Для очищения их подвергают перекристаллизации.

Реактивные сорта алюмокалиевых квасцов по стандарту (ОСТ НКТП 7389/543) должны удовлетворять следующим требованиям:

а) содержать (в пересчете на безводную) не менее 19,5% Al_2O_3 ;

б) препарат должен содержать следующие максимальные количества допустимых примесей при расчете на водный препарат (в процентах) (табл. 53, см. стр. 178).

Стандартные технические алюмокалиевые квасцы (ОСТ НКТП 8869/2295) должны удовлетворять следующим условиям: 1) кристаллы квасцов должны быть прозрачны и иметь достаточно ясно

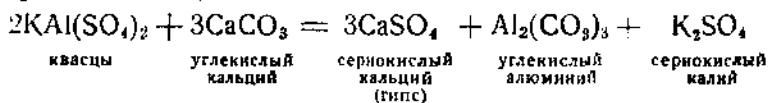
Таблица 53

Допустимые примеси	Чистый для анализа	Чистый
1. Нерастворимые в воде вещества	0,005	0,01
2. Хлориды Cl ⁻	0,001	0,004
3. Аммиак NH ₄ ⁺	0,005	0,01
4. Железо Fe ⁺⁺	0,001	0,002
5. Железные металлы	0,001	0,002
6. Мышиак As	0,00005	0,0001
7. Свободная серная кислота H ₂ SO ₄	0,2	0,2

выраженную кристаллическую форму, 2) должны содержать не менее 10,5% окиси алюминия, что соответствует содержанию не менее 97,7% алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), и 3) содержание железа в пересчете на окись железа Fe_2O_3 не более 0,01% и содержание нерастворимых в воде остатков не более 0,25%.

Упаковка и маркировка. Квасцы технические упаковывают в деревянные бочки емкостью 200 кг, выложенные внутри бумагой. На каждой бочке трафаретом должно быть обозначено: наименование завода, название продукта, вес брутто и нетто и ОСТ НКТП 8869/2295.

Применение алюмокалиевых квасцов в полиграфии. В литографии и офсете. 1) Квасцы применяют для так называемого «откисления» поверхности плоской печатной формы, т. е. для восстановления восприимчивости пробельных мест печатной формы к различным жировым веществам. Это бывает необходимым в случае внесения поправок в уже готовую печатную форму. 2) Квасцы являются основной составной частью очищающих растворов (сенсибилизаторов), применяемых для обработки цинковых печатных форм перед нанесением рисунка. 3) Иногда производят обработку поверхности литографского камня квасцами (квасцевание камня) непосредственно после шлифовки или корнования, что позволяет получить более прочные печатающие элементы. Квасцевание состоит в смачивании поверхности камня раствором квасцов в течение 2—3 мин., после чего поверхность камня промывают водой и высушивают. Реакция между квасцами и углекислым кальцием (литографским камнем) идет по схеме:



Углекислый алюминий — вещество непрочное и в водной среде распадается на гидрат окиси алюминия $Al(OH)_3$ и угольную кислоту, которая в свою очередь распадается на углекислый газ и воду. Сернокислый калий растворяется в воде и смывается с поверхности печатной формы. Поэтому на поверхности камня после его высыхания образуется белый налет не растворимых в воде гипса и гидрата окиси алюминия.

В фотомеханике алюмокалиевые квасцы применяют для дубления жёлатины, входящей в состав светочувствительного эмульсионного слоя пластиинок и фотобумаги, а также для «горячего» вирорования бромосеребряных отпечатков в тон сепии (совместно с гипосульфитом).

XVII. МЕЛ

Природный отмученный мел по химическому составу — более или менее чистый углекислый кальций CaCO_3 . Отмученные сорта добываемого в СССР мела содержат от 1,5 до 5% примесей, состоящих из углекислого магния, небольших количеств соединений железа и органических веществ. Хорошо отмученный мел — тонкий кристаллический порошок чистобелого цвета.

В холодной воде мел растворим в количестве 0,2%, а в горячей — до 0,9%. В кислотах мел растворяется с выделением углекислого газа и образованием кальциевых солей примененной кислоты. В щелочах мел нерастворим. Удельный вес его около 2,70.

В природе мел встречается в виде залежей, способ разработки которых зависит от местных условий и природы залежей.

Важнейшие месторождения мела в СССР: под Белгородом (самый чистый и лучший мел), в Средневолжском районе, в Куйбышевской области, в Донбассе, Харьковской области и др. Мел, добывший из залежей, обычно содержит посторонние примеси, преимущественно песок. На заводы мел поступает для определения этих примесей, а также для измельчения. Перед отмучиванием мел измельчают на бегунах или на шаровой мельнице.

Измельченный мел подвергают взмучиванию в больших чанах с водой. Через некоторое время взмученный мел начинает осаждаться на дно. В первую очередь осаждаются наиболее тяжелые частицы, т. е. песок и крупные частицы мела. Через некоторое время еще плавающий мел сливают вместе с водой в другой чан. Во втором чане осаждаются частицы более легкие, т. е. более мелкие, чем в первом. Через некоторое время неосевший мел сливают в третий чан. В каждом последующем чане получают все более мелкие осадки мела. Такое отмучивание позволяет получить мел любой степени измельчения. Осевший на дно чанов мел отделяют от воды и высушивают.

XVIII. МАГНЕЗИЯ

Белые, очень легкие, очень пушистые (объемистые) порошки, состоящие из окиси магния или углекислых солей магния, называют магнезиями. В зависимости от состава различают три типа магнезий: 1) жженую, 2) углекислую и 3) белую.

Магнезия жженая — белый рыхлый порошок, уд. веса 3,19—3,71, состоящий из окиси матния MgO , практически нерастворима в воде (растворимость при 18° равна $8,4 \times 10^{-4}\%$), но растворяется в кислотах с образованием соответствующих магниевых солей. Жженая магнезия постепенно притягивает из воздуха влагу и углекислый газ, частично переходя при этом в углекислый

магний. Смешанная с 10—12 частями воды, переходит через некоторое время в кашицеобразную массу состава $Mg(OH)_2$.

Магнезия углекислая — белый, рыхлый кристаллический порошок уд. веса 3,04, состоящий из углекислого магния $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, практически нерастворима в воде (растворимость при 18° равна $1,1 \times 10^{-2} \%$), но растворяется в кислотах с образованием соответствующих магниевых солей. При нагревании до 100° теряет воду и углекислый газ; углекислый газ теряет также при кипячении с водой.

Магнезия белая (основной углекислый магний) — белый, рыхлый кристаллический порошок; состав приблизительно соответствует формуле: $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$. Практически нерастворима в воде (растворимость при 15° равна 0,02%), но растворяется в растворах аммонийных солей и кислотах.

Магнезия жженая (по стандарту — СТГПХ 15/1465) и магнезия белая (по стандарту — СТГПХ 15/1466) должны удовлетворять следующим техническим требованиям.

	Жженая	Белая
1. Оксид магния (MgO) не менее	92%	40—45%
2. Оксид кальция (CaO) не более	10%	0,5%
3. Полупторных окислов ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) не более	0,5%	0,3%
в том числе железа Fe_2O_3 не более	0,3%	—
4. Нерастворимого в соляной кислоте прокаленного остатка не более	0,2%	0,1%
5. Серной кислоты SO_3 связанный не более	0,6%	0,3%
6. Хлора Cl не более	0,02%	0,01%
7. Влаги не более	0,8%	2,5%
8. Потери при прокаливании не более	6%	—
9. Объем, занимаемый 1 г магнезии в 25 мл толуола, не менее	8 мл	6 мл
10. Тонина помола: магнезия должна полностью проходить через сито в 1600 отверстий на 1 см ² (100 меш.).		

Магнезию упаковывают в железные завальцованные барабаны или фанерные барабаны емкостью 100—200 л. На упаковке должны быть указаны: наименование завода, название продукта, вес брутто и нетто и номер стандарта: СТГПХ 1465/15 или СТГПХ 1466/15.

XIX. ТАЛЬК

Тальк, или кремнекислая магнезия, приближающаяся к химическому составу $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 3H_2O$ (SiO —63,5%; MgO —31,7%; H_2O —4,8%), — минерал кристаллического строения, встречающийся в природе в виде горной породы — талькового камня и талькового сланца. Эти породы, размолотые и освобожденные в большей или меньшей степени от посторонних минералов методами механического обогащения, дают продукт, называемый молотым тальком или тальковой мукой. Посторонними минералами, загрязняющими тальк, являются: водные окислы железа, кварц, хлорит, магнезит, актинолит, магнетит, серпентин и др. Водные окислы железа и магнетит в значительной степени понижают качество талька и наравне с хлоритом и серпентином понижают степень его белизны.

Молотый тальк — тонкий кристаллического строения порошок от чистобелого до серовато-, желтовато- или зеленовато-белого цвета. Тальк нерастворим в воде и кислотах, не плавится при нагревании. В зависимости от количества примеси окислов железа по стандарту (ОСТ НКТП 2522) различают пять сортов молотого талька (табл. 54).

Таблица 54

Сорта талька

Сорт	Цвет	Сумма окислов ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)	Количество окислов же- леза, растворимых в со- ляной кислоте, пересчи- танных на Fe_2O_3
I	Белый	Не более 2%	Не более 0,5%
II	Белый	Не нормируется	" " 0,5%
III	Белый или сероватый	" "	" " 1,0%
IV	Сероватый, желтова- тый или зеленоватый	" "	" " 2,0%
V		" "	Не нормируется

Эти сорта должны обладать мягкостью и скользкостью составляющих тальк кристаллических частиц.

Сорта талька, предназначенные для косметической, химико-фармацевтической, кондитерской и резиновой промышленности, должны удовлетворять следующим дополнительным требованиям (табл. 55).

Тальк упаковывают в холщевые или джутовые совершенно чистые мешки весом брутто около 80 кг и в бумажные пакеты различной емкости.

Каждая партия молотого талька должна сопровождаться указанием на его сорт, месторождение, степень помола и цвет, кроме белого; последний цвет не маркируется.

Тонкость помола обозначается цифрой количества отверстий, приходящихся на 1 лин. сантиметр сита.

Для талька, предназначенного для кондитерской промышленности, устанавливается дополнительная маркировка: «пищевой»; для талька, предназначенного для химико-фармацевтической промышленности, — дополнительная маркировка: «медицинский».

Применение мела, магнезии и талька в полиграфии. В многокрасочной печати при недостаточно полном закреплении краски на оттисках — оттиски осторожно протирают мелом, магнезией или тальком при помощи мягкой шерстяной тряпки. Таким же образом обрабатывают оттиски, если они должны итти немедленно после печатания в резальную машину или в фальцовку.

Оттиски протирают тальком также и в тех случаях, когда краска на оттиске застеклилась и оттиск не принимает следующей краски. Застекление заключается в том, что слой краски на оттиске, высохнув, превращается в прочную, нелипкую, блестящую пленку, закрывающую поры бумаги. Талькованные оттиски позволяют хорошо нанести последующую краску.

Таблица 55

Требования к талку

Для косметической промышленности	Для кондитерской и химико-фармацевтической промышленности	Для резиновой промышленности
Влажность не выше 0,3%		
a) Потери при прокаливании на сильном пламени газовой горелки не более 8%	5%	8%
b) Отсутствие запаха, вкуса и растворимых в воде щелочей и солей железа		
	При прокаливании тальк может приобретать лишь сероватый оттенок	b) Отсутствие спекаемости и значительного потемнения после прокаливания
		c) Прокаленный нерастворимой частицами обработки соляной кислотой пль. 1,05 не менее 92 %
		d) Отсутствие металлов группы HgS. Содержание мышьяка не более 0,0014 %
		e) Отсутствие содержания CO ₂
		f) Отсутствие блеска

Мел и магнезию прибавляют к печатным краскам для увеличения их вязкости.

Небольшие количества магнезии и талька прибавляют к печатным краскам для получения матовых оттисков. Прибавлять тальк можно только в очень небольших количествах, так как присутствие талька может иногда вызвать недостаточно прочное закрепление краски на оттиске: краска хотя и высыхает хорошо, но лежит на бумаге довольно слабо и стирается пальцем. Это объясняется прежде всего тем, что тальк совершенно не реагирует химически со связующими веществами. В противоположность тальку, магнезия и мел вступают в химическое соединение (омыление) с жирными кислотами связующих веществ; это свойство используется в печати для предотвращения недостаточно полного закрепления краски на оттиске.

В литографии и офсете. Иногда в процессе плоского печатания краски начинают закатывать пробельные места печатной формы («салят», «тенят» перевод). Для устранения зажиравания перевода, если оно вызвано повышенным содержанием в краске свободных жирных кислот, в краску прибавляют небольшие количества мела или магнезии. Мел и магнезия нейтрализуют в краске излишнее количество свободных жирных кислот, переводя их в соответствующие мыла.

При изготовлении плоской печатной формы тальком припудривают слой копировальной и переводной краски или краски при перекатывании для увеличения кислотопрочности слоя этих красок.

В цинкографии магнезию применяют тоновые травильщики и граверы для припудривания пластин для лучшей видимости рисунка.

Мел применяют часто для полировки цинковых пластин и очистки стекол для коллоидиона.

Тальк применяют также в фотографии для полировки стекол при получении глянцевых отпечатков путем прикатки их к зеркальному стеклу.

Глава десятая

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

I. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЛИТОГРАФСКИХ КАМНЕЙ

Печатно-технические свойства литографского камня и его тиражность падежнее всего можно проверить путем изготовления пробного перевода и последующего печатания тиража.

При первом перекатывании перевода (после нанесения краски) на камнях, обладающих хорошей жировосприимчивостью, рисунок не должен ослабевать. На камнях с несколько меньшей жировосприимчивостью должно быть заметно некоторое ослабление рисунка. Эти камни при условии квасцевания могут быть применены для печатания малотиражных и нетонких по рисунку работ (например, заливка, крупный штрих и т. п.).

Если при перекатывании перевода рисунок сильно ослабевает, камень бракуют. Для оценки качества перевода эталоном служит контрольный оттиск с оригинальной формы.

При печатании тиража первый оттиск каждой новой тысячи сравнивают с эталонами; при этом определяют качество печатной продукции и тиражеспособность камня. Этапоном для оценки качества печати служит оттиск, снятый с машинной печатной формы после изготовления перевода. Тиражеспособность высококачественного камня должна составлять в среднем не менее 15 тыс. оттисков.

Качество литографского камня может быть также установлено на основании лабораторного анализа. Этот анализ заключается в определении структуры камня, его водопоглощаемости, пористости, твердости, сопротивления сжатию и состава.

Структуру литографского камня определяют, рассматривая в микроскоп прозрачные шлифы камня. Для каждого камня изготавливают не менее трех шлифов. Характер микроструктуры литографских камней с хорошими и плохими печатными свойствами показан на рис. 1 и 2.

Водопоглощаемость определяют при медленном погружения в воду образцов камня. Для этого предварительно просушенные при 60° образцы камня размером $2 \times 2 \times 2$ см помещают в кювету. На дно этой кюветы постепенно (со скоростью подъема уровня воды 1 см/час) поступает вода. Образцы остаются в кювете до полного их насыщения водой, что наступает обычно не ранее чем через 3 суток. Полное насыщение образца водой характеризуется достижением им постоянного веса. Водопоглощаемость вычисляют по формуле:

$$a = \frac{b_1 - b}{b} \cdot 100\%,$$

где a — водопоглощаемость камня в процентах,

b — вес просушенного образца камня,

b_1 — вес образца камня после вымачивания.

Пористость (кажущуюся) определяют по объемному количеству поглощенной воды при медленном погружении испытуемого образца камня в воду. Пористость вычисляют по формуле:

$$C = \frac{b_1 - b}{V} \text{ мл},$$

где C — пористость в мл ,

b — вес просушенного образца камня в г ,

b_1 — вес образца камня после вымачивания в г ,

V — объем образца в см^3 .

Твердость определяют с помощью пескоструйного аппарата Макензена. Под давлением в 3 атм. из сопла выпускают на образец струю люберецкого песка (3 см^3 песка определенной зернистости). Глубина лунки, образующейся от струи песка, характеризует твердость камня. Чем меньше лунка, тем тверже камень, и, наоборот, чем больше лунка, тем мягче камень. За величину твердости принимают частное от деления 1000 на глубину лунки в миллиметрах.

Временное сопротивление сжатию определяют на 100-тонном прессе Амслера. Коэффициент сопротивления сжатию K образцов размером $5 \times 5 \times 5 \text{ см}$ определяют отношением наибольшей нагрузки P к первоначальной площади поперечного сечения F по формуле:

$$K = \frac{P}{F} \text{ кг}/\text{см}^2.$$

Анализ химического состава камня производят по следующей методике, проверенной и уточненной руководителем аналитической лаборатории Научно-исследовательского института полиграфической и издательской техники Н. В. Федоровой.

Для производства химического анализа необходимы следующие оборудование и реактивы: 1) аналитические весы, 2) сушильный шкаф (водяной или с электрообогревом и реостатом), 3) муфельная печь, 4) стаканы химические в 200—300 мл , 5) воронки химические (маленькие), 6) стаканчики для взвешивания (бьюкси), 7) шпатели, 8) фарфоровые тигли, 9) фарфоровая ступка, 10) фарфоровые чашки, 11) молоток, 12) банки с притертymi пробками, 13) песчаная баня, 14) промывалка, 15) колбы Эрленмейера на 800 мл , 16) бюретка, 17) цилиндр мерный на 50 мл , 18) соляная кислота (уд. веса 1,19, 10%-ная и 1 : 1), 19) амманак, 20) 4%-ный раствор щавелевокислого аммония, 21) 4%-ный раствор аммонийно-натриевой соли фосфорной кислоты NaNH_4PO_4 , 22) 1%-ный раствор метилоранжа, 23) раствор двуххлористого олова (готовится растворением химически чистого олова в крепкой HCl до конца растворения), 24) насыщенный раствор сурьмы (7—10%-ный), 25) раствор Рейнгарда ($50 \text{ г MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 250 мл воды и прибавляют к охлажденной смеси 100 $\text{мл H}_2\text{SO}_4$ уд. веса 1,84, 300 мл воды и 100 $\text{мл H}_3\text{PO}_4$).

Подготовку средней пробы производят так: куски камня сначала разбивают молотком, потом полученные некрупные куски разбивают в большой фарфоровой ступке по возможности до порошкообразного состояния. Измельченный таким образом каменьсыпают в стеклянную банку с притертой пробкой.

Полный химический анализ литографского камня включает в себя ряд определений. Приводим ниже важнейшие из них.

а) Определение воды. Навеска измельченного камня (около 1 г), отвшенная на аналитических весах, высушивается в сушильном шкафу при 100—105° С до постоянного веса.

Для расчета содержания воды (в процентах) потеря при высушивании в граммах (a) множится на 100 и делится на взятую в определение навеску (b)

$$X = \frac{a \cdot 100}{b}.$$

б) Определение углекислого газа CO_2 . Навеска камня в 0,3—0,5 г , отвшенная на аналитических весах, прокаливается в муфеле до постоянного веса. Для расчета содержания CO_2 (в процентах) потеря при прокаливании в граммах (a) множится на 100, делится на взятую в определение навеску (b) и из полученного числа вычитается найденный процент воды (c).

$$X = \frac{a \cdot 100}{b} - c.$$

в) Определение нерастворенного в соляной кислоте остатка и SiO_2 . 0,3 г камня, отвшенные на аналитических весах, переносят в фарфоровую чашку, растворяют в 10%-ной соляной кислоте и выпаривают на водяной бане досуха.

добавляют еще несколько капель соляной кислоты и опять упаривают до исчезновения запаха HCl. После этого в чашку добавляют 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и нагревают чашку, покрыв ее часовым стеклом, 10 мин. Затем вливают в чашку горячей воды для растворения хлористых солей. Оставшийся осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают. Найденные количества нерастворившегося остатка пересчитывают в процентном отношении к взятой навеске.

Для определения кремневой кислоты содержимое тигля обрабатывают несколькими каплями серной и 7–8 мл плавиковой кислоты, затем их осторожно выпаривают, тигель прокаливают и взвешивают. Потеря в весе после обработки плавиковой кислотой выражает количественное содержание кремневой кислоты, количества которой пересчитывают в процентном отношении к взятой в определение навеске.

г) **Определение суммы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_5$.** В фильтрате от нерастворимого в соляной кислоте остатка осаждают аммиаком полуторные окислы ($\text{Al}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) желеza и алюминия, коагулируют их, как обычно, отфильтровывают и промывают теплой водой до исчезновения реакции на хлор. Осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. Полученное количество осадка пересчитывают в процентах по отношению к взятой в определение навеске и считают как сумму $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_5$.

д) **Определение окси кальция.** Фильтрат, получившийся после осаждения полуторных окислов железа и алюминия, нейтрализуют соляной кислотой (уд. вес 1,19) в присутствии метилоранжа до слабо кислой среды. Раствор нагревают до кипения и добавляют при помешивании 50 мл кипящего раствора щавелево-кислого аммония. После этого добавляют аммиака до щелочной среды и нагревают до посветления раствора (кальций при этом переходит в крупнозернистое состояние). Выпавший осадок, не дав ему отстояться, сейчас же переносят на фильтр, промывают горячей водой и растворяют на фильтре теплой соляной кислотой (1 : 1). Полученный раствор несколько разбавляют водой, нейтрализуют аммиаком и добавляют 20 мл щавелево-кислого аммония. Выделившийся осадок тотчас же отфильтровывают, высушивают, сжигают и взвешивают. Полученные количества CaO пересчитывают в процентном отношении к взятой в определение навеске.

е) **Определение магния.** Фильтрат от определения кальция соединяют с основным фильтром (от первого осаждения кальция), немного упаривают, подкисляют соляной кислотой до слабо кислой реакции и при $30-40^\circ$ осаждают магний раствором двухзамещенной аммонийно-натриевой соли фосфорной кислоты.

После этого раствор подщелачивают аммиаком, производят трение палочкой о стенки стакана и дают отстояться магнию в течение 2 час. Отстоявшийся осадок отфильтровывают, высушивают, сжигают и взвешивают. Полученные количества $\text{Mg}_{\text{P}_2}\text{O}_7$ пересчитывают в процентном отношении к взятой в определение навеске.

ж) **Определение железа.** Навеску камня в 1 г, отвшенную на аналитических весах, растворяют в соляной кислоте, освобождают от кремневой кислоты и осаждают в фильтрате полуторные окислы, как это описано в пп. «в» и «г».

Выпавший осадок полуторных солей отфильтровывают и на фильтрате растворяют в 25 мл соляной кислоты (1 : 1). Полученный раствор нагревают и восстанавливают железо, приливая по каплям из пипетки раствор SnCl_2 при помешивании до обесцвечивания жидкости (избегать избытка SnCl_2). Затем к несколько охлажденному раствору прибавляют в один прием 10 мл раствора супьемы, по истечении 5–10 мин добавляют в колбу 25 мл раствора Рейнгарда и воды и титруют перманганатом при постоянном размешивании до исчезающей розовой окраски. Параллельно с этим определением следует провести глухой опыт со всеми реактивами.

Расчет:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(a-b) \cdot K_m \cdot 0,01597 \cdot 100}{c},$$

где a — количество пошедшего KMnO_4 ,

b — количество KMnO_4 , пошедшего на глухой опыт,

K_m — поправка титра KMnO_4 ,

c — навеска, взятая в определение.

з) Определение серы. Фильтрат, оставшийся от полуторных солей, нейтрализуют соляной кислотой (уд. вес 1,19), нагревают до кипения и осаждают 10% кипящего раствора 10%-ного хлористого бария. Выпавшему осадку дают отстояться в течение ночи, отфильтровывают, сжигают и взвешивают. Коэффициент для пересчета BaSO_4 на серу равен 0,1373.

Найденные количества серы пересчитывают в процентных отношениях к взятой в определение навеске.

и) Расчет количества Al_2O_3 . Для определения содержания в камне Al_2O_3 найденное количество Fe_2O_3 (п. «к») вычтут из найденной суммы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (п. «г»). Полученная разность выражает процент содержания Al_2O_3 .

II. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ РЕЗИНОВОГО ПОЛОТНА

Измерение ширины и длины пластины производят стальной рулеткой или метром.

Измерение толщины пластины и отдельно слоя резиновой накладки, отсланываемой для этой цели, производят микрометром с точностью показаний до 0,01 мм. Количество тканевых прокладок определяют путем простого подсчета последних, для чего пластину разрезают по ее сечению в любом месте.

Для определения равномерности толщины пластины последняя промеряется микрометром с точностью до 0,01 мм в разных точках.

Испытание тканей на разрыв и удлинение производят на динамометре Шонпара¹ с образцами стандартных размеров (рис. 33) 50 × 200 мм при скорости развода зажимов в 200 мм/мин.

Определение в нормальных условиях прочности связи между прорезанными тканевыми прокладками и резиновой накладки со смежным слоем прорезанной ткани проводят на образцах в 100 мм ширины на динамометре мощностью до 10 кг со скоростью развода зажимов в 100 мм/мин.

Для определения прочности пластины на разрыв на последней вырубают образец в виде стандартной двусторонней лопатки (рис. 33) с рабочим участком в 25 мм по длине и 6,5 мм по ширине. Изменения производят обычным способом на динамометре со скоростью развода зажимов в 500 мм/мин.

Определение сопротивляемости пластики вытягиванию проводят на образцах шириной в 10 мм путем свободного подвешивания груза, необходимого для вытягивания образца на 5% первоначальной длины.

Вес груза должен быть не менее:

Для пластин I типа толщиной в 1,8 мм . . .	2,0 кг
II	1,2
III	2,2
IV	3,0

Набухание определяют или непосредственным смазыванием наружного резинового слоя пластины керосином, или путем погружения образца пластины на 1 час в керосин при температуре 15—20° С с последующим определением в процентах увеличения толщины пластины.

III. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ ЛАКОВ

Технические условия Всесоюзного объединения лакокрасочной промышленности «Лакокраска»², заводы которого вырабатывают полиграфические лаки,

¹ Описание динамометра Шонпара приведено в книге Березина, Парилова и Спасского «Материаловедение полиграфического производства», ч. 1, Гизлэгпром, 1939.

² Технический каталог Всесоюзного объединения «Лакокраска», вып. 4. Методы испытания лаков и красок. Под ред. И. Ф. Байкова и Н. З. Неймана. изд. Лакокраска, Л., 1934.

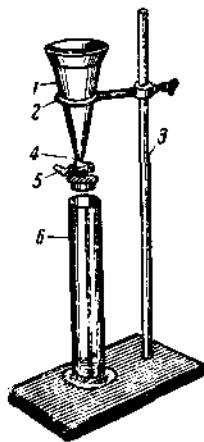


Рис. 34. Внешний вид воронки НИЛК

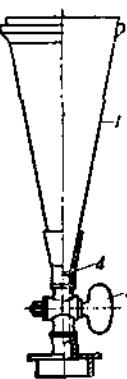


Рис. 35. Схема воронки НИЛК

предусматривают контроль следующих показателей качества лаков: 1) вязкость, 2) скорость высыхания, 3) сорность, 4) глянец, 5) эластичность и др.

Вязкость измеряют временем, в течение которого 100 мл испытуемого лака вытекают из отверстия прибора „воронка НИЛК“.

Прибор „воронка НИЛК“, внешний вид которого показан на рис. 34, а схема дана на рис. 35, представляет собой сосуд 1 конусообразной формы (воронку), закрепленный в кольце 2 металлического штатива 3.

Воронка изготовлена из белой жести или никелированной меди. Она имеет двойные стени, между которыми находится слой волокна, предохраняющего от резкого изменения температуры лак, помещаемый внутри воронки. Высота воронки—150 мм, верхний внутренний диаметр—65 мм. Конусообразный сосуд воронки заканчивается отверстием 4 диаметром в 7 мм. Отверстие снабжено краном 5. Под отверстием помещают стеклянный мерный цилиндр 6.

Техника измерения вязкости состоит в том, что около 150 мл испытуемого лака, а также и самую воронку нагревают до 20°, после чего лак выливают в воронку. Посредством крана открывают отверстие в нижней части воронки и одновременно пускают секундомер. Измеряют время, в течение которого из воронки вытекает 100 мл испытуемого лака. Измерения производят два раза; расхождения между измерениями не должны превышать 1 сек. В случае, если разница между двумя параллельными измерениями превышает 1 сек., производят третье, контрольное измерение.

Скорость высыхания измеряют временем, в течение которого тонкий слой испытуемого лака на стеклянной пластинке превращается в твердую пленку. Измерения производят при 20 ± 2° C.

Испытуемый лак, разжиженный спиртом до необходимой консистенции, выливают из пробирки на стеклянную пластинку размером 9 × 12 см и толщиной в 2–3 см. Благодаря своей консистенции лак довольно легко распределяется по поверхности стеклянной пластины.

После этого стеклянную пластинку ставят под углом в 45° с таким расчетом, чтобы дать возможность стечь избыточному количеству лака, и затем уже помещают в горизонтальном положении в термостат.

Стеклянную пластинку 9 × 12 см предварительно промеряют микрометром в четырех местах, причем места замеров очерчивают кружками диаметром примерно в 1,5 раза большим, чем стебель микрометра. Затем на середину пластины выливают 5 мл лака, быстро качая пластинку, распределяют его по всей поверхности и ставят пластинку в горизонтальном положении в термостат. После высыхания вторично производят измерение толщины в местах первых замеров, очерченных кружками. Вычитая из второго замера первый, получают толщину пленки, образующейся при распределении по пластинке 5 мл лака. После этого вычисляют количество миллилитров лака, необходимого для получения пленки толщиной в 40 μ (0,04 мм) по формуле:

$$a = \frac{200}{b},$$

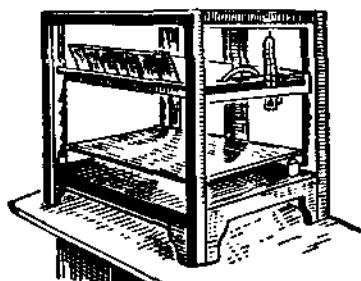


Рис. 36. Термостат для лаков

где a — количество миллилитров лака, необходимое для получения пленки толщиной в 40μ ,

b — толщина пленки в μ , полученная при выливании 5 мл лака на стеклянную пластинку 1.

Некоторое количество миллилитров лака, равное a , вылавливают на середину пластиинки $9 \times 12 \text{ см}$ и, распределив равномерно по всей поверхности, помещают в горизонтальном положении в термостат для сушки.

Термостат (рис. 36) представляет собой деревянный или металлический ящик длиной в 80 см, шириной в 60 см и высотой 100 см, боковые и верхняя стеки которого застеклены. Внутри термостата, на расстоянии не ближе чем на 40 см, расположено несколько полок со строго выверенными горизонтальными поверхностями. Полки имеют просветы площадью в 150 см^2 на каждые $0,25 \text{ м}^2$. Дно и боковые стеки термостата также имеют несколько круглых отверстий, затянутых марлей. Отверстия обеспечивают циркуляцию воздуха. Поэтому нельзя допускать закрывание отверстий в полках стеклянными пластиинками. Термостат снабжен электрообогревом как обеспечивающим более равномерный нагрев по сравнению с обогревом электрическими лампочками.

Термостат имеет термометр и гигрометр. Постоянную влажность внутри термостата поддерживают посредством расположенных в четырех его углах стаканчиков с хлористым кальцием, который меняют не реже одного раза в пятидневку.

Различают два момента высыхания.

а) Высыхание «от пыли», т. е. когда слой лака еще жидкий, но уже покрылся тоначайшей пленкой, предохраняющей от прилипания пыли. В этом случае при легком прикасывании пальцем на пленке не остается следа. Если же в этот момент нажать пальцем на пленку, то он оставил совершенно ясный и отчетливый отпечаток и пленка даст сильный отлив. Для определения высыхания «от пыли» можно также применить следующий способ: стекло со слоем лака вынимают из термостата через каждые 5—10 мин. и дышат на него, держа стекло на расстоянии 10 см от рта. Появление матового, исчезающего через некоторое время пятна служит критерием высыхания лака «от пыли». Время, прошедшее от начала опыта до появления пятна, принимают за время высыхания от пыли.

б) Полное высыхание, т. е. высыхание (затвердение) всего слоя лака, характеризуется отсутствием какого бы то ни было отлипа или отпечатка при сильном надавливании пальцем на пленку.

Сорность лака определяют непосредственным наблюдением соринок в высохшей пленке лака. Для этого испытуемый лак наливают на стекло и дают ему высохнуть в тех же условиях, что и при определении скорости высыхания. Затем в проходящем свете производят подсчет соринок.

Глянец определяют зорительно — наблюдением характера поверхности высохшего на стекле слоя лака. Степень глянца выражают следующими показателями: 1) высокий глянец, 2) средний глянец, 3) полумат и 4) мат. Иногда при измерении степени глянца применяют эталоны.

Эластичность измеряют отсутствием растрескивания пленки при сгибании на определенный угол.

Техника измерения несложна и состоит в следующем: испытуемый лак наносится на жестяные пластиинки толщиной в 0,3—0,4 мм и размером $9 \times 12 \text{ см}$. Порядок нанесения лака аналогичен описанному выше (см. испытание скорости высыхания). Определение эластичности производят на так называемой «шкале эластичности» (рис. 37). Шкала эластичности состоит из набора стержней, укрепленных в металлической станине. Шкала имеет три круглых стержня диаметрами в 20, 15 и 10 мм и три прямоугольных стержня толщиной в 5, 3 и 1 мм. Для измерения отрезают части жестяной пластиинки со слоем лака шириной в 2 см. Полученные таким образом полоски затем изгибают на стержни. Изгибание производят последовательно на всех стержнях, начиная от стержня



Рис. 37. Шкала эластичности

найбольшего диаметра. Эластичность количественно выражают диаметром стержня, при изгибе которого не происходит растрескивания лака.

IV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПАРАФИНА

Внешний вид контролируют сравнением с эталоном стандартного парафина.

Определение температуры плавления производят посредством прибора Жукова. Прибор Жукова (рис. 38) представляет собой дюаровский сосуд, двойные стенки которого, с очень сильно разреженным пространством между ними, не дают содержимому быстро охлаждаться. Размеры прибора: внешний сосуд — диаметр 40 мм, высота 85 мм; внутренний сосуд — диаметр 24 мм, высота 70 мм. Прибор снабжен термометром от 30 до 85° с делениями через 0,2°.

Способ определения температуры плавления парафина производят следующим образом. Расплавленный парафин наливают в прибор, наполняя его приблизительно на $\frac{2}{3}$. Горлышко прибора закрывают пробкой со вставленным в нее термометром так, чтобы шарик термометра находился в центре парафиновой массы.

Когда температура парафина становится на несколько градусов выше ожидаемой точки плавления, прибор с содержимым начинают встраивать вверх и вниз и продолжают это до тех пор, пока парафин не начнет мутнеть и пениться. Тогда прибор ставят на стол и каждую минуту (лучше всего по секундомеру) отмечают показания термометра до тех пор, пока весь парафин не затвердеет. За температуру плавления принимается та, близ которой столбик ртути термометра опускался наиболее медленно. Расхождения между двумя параллельными определениями не должны быть более 0,2°.

Определение содержания масла (по Гольде). Для этого определения необходима следующая аппаратура: 1) колбочки Эрлемейера на 50—100 мл; 2) воронка для холодного фильтрования типа Фляшера; воронка может быть фарфоровой или из некорродирующего металла (луженая медь, луженое железо, алюминий и т. д.); кожух воронки делается из оцинкованного железа; 3) колба Бунзена на 100—200 мл; 4) промывалка, сделанная из градуированной пробирки, емкостью на 30 мл; 5) стеклянная палочка диаметром в 5 мм; 6) градуированная коническая мензурка на 10 мл; 7) ящик для льда; 8) водоструйный насос; 9) водяная ванна; 10) сушильный шкаф (водяной или электрический); 11) термометр на минус 20°.

Необходимые реактивы:

1. Этиловый спирт высушивается известью до получения удельного веса при 20° = 0,792.

2. Уксусноэтиловый эфир. Эфир-сырец проверяется на реакцию индикатором алькалиблау. В случае, если реакция кислая, эфир нейтрализуется насыщенным раствором NaHCO_3 в воде, после чего промывается водой и высушивается прокаленным хлористым кальцием. Если реакция эфира окажетсянейтральной, то производится только подсушка. Подсушенный эфир отгоняют на водяной бане или электрической печке, отбирая фракцию, кипящую в пределах 76—78°. Готовый эфир должен иметь удельный вес при 15° не выше 0,901.

3. Спирто-эфирная смесь 1:3. Смесь для анализа составляется из 1 части абсолютного спирта и 3 частей (по объему) приготовленного эфира.

4. Бензол. Бензол-сырец отгоняется на водяной бане или электрической печке и отбирается фракции, кипящие до 80,2°. Фракция отбирается после того, как будут идти совершенно прозрачные капли жидкости. Бензол должен выдерживать следующие испытания: в тарированную колбочку наливают 20 мл бензола, выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха и высушивают в терmostate при 98° два раза по 10 мин. После каждой подсушки колбочка охлаждается в эксикаторе и взвешивается. Препарс не должен быть выше 0,001 г.

Приготовление пробы. От расплавленной пробы испытуемого парафина отливается 10—15 мл и прибавляется 1—2 г просушенного хлористого кальция. Высушенный парафин отфильтровывается через бумажные фильтры. Отфильтро-

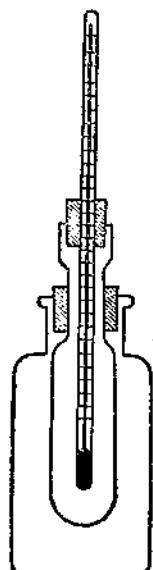


Рис. 38.
Прибор Жу-
кова

ванный парафин промывают 5 раз спирто-эфирной смесью в количестве 7 мл каждый раз. Палочку тщательно смывают смесью в количестве 6 мл (одновременно промывая парафин в воронке), и растворитель отсасывается от осадка парафина в воронку. Затем из кожуха воронки удаляется охладительная смесь, вместо нее наливают горячую воду, парафин растворяют горячим бензolem (20 мл), переводя раствор в колбочку, в которой ведется осаждение.

Бензол упаривается на водяной бане до исчезновения запаха, и колбочка сушится в термостате по 10 мин. до постоянного веса в третьем знаке. Полученный результат дает количество парафина в первом осаждении. Фильтрат из колбы Букзена сливается в тарированную колбочку и упаривается на водяной бане. К осадку добавляют 5 мл спирто-эфирной смеси и легким нагреванием осадок переводят в раствор.

Остальные операции производятся, как при первом осаждении. При втором осаждении на промывку колбочки тратится 10 мл (2 раза по 5 мл). Фильтрат второго осаждения упаривается, растворяется в 5 мл спирто-эфирной смеси и ставится на третье осаждение, которое ведется так же, как и первое. На промывку третьего осаждения употребляется 5 мл. Сумма трех осаждений дает содержание парафина в анализируемой пробе. Масло определяется по разности (навеска минус содержание парафина равно содержанию масла).

Чтобы судить о качестве анализа, сводится баланс. Сумма трех осаждений + масло (упаренный до постоянного веса фильтрат после третьего осаждения) не должна отличаться от взятой навески более чем на 0,3%.

Расхождение между двумя параллельными анализами должно быть не более 0,3%.

При мечания. 1. Охлаждение колбочек при -20° должно вестись в металлических коробках с крышками. Коробки помещаются в смесь льда с солью так, чтобы крышка была засыпана охладительной смесью.

2. Реактивы хранятся в стеклянной посуде с притертой пробкой в темном и прохладном месте.

3. Рабочее количество реактивов не должно превышать 250 мл.

4. Фильтрат после трех осаждений должен застывать при температуре не выше $+15^{\circ}$; в противном случае анализ бракуется.

Определение цвета колориметром Штаммера. Колориметр Штаммера имеет набор эталонированных окрашенных стекол, называемых марками. Цвет первого стекла (марка 1) соответствует бесцветному (как воду) раствору. Цвет второго стекла (марка 2) соответствует цвету жидкости со слабожелтым оттенком. Цвет третьего стекла (марка 3) соответствует жидкости еще более желтого цвета и т. д. Наконец, цвет шестого стекла (марка 6) подобен цвету крепкого чайного отвара.

Цвет определяют у расплавленного и подогретого до 70° парафина.

Колориметр Штаммера позволяет в проходящем свете сравнивать цвет испытуемой жидкости с цветом стекла эталона. Если цвет стандартного слоя жидкости полностью совпадает с цветом стекла эталона, то цвет испытуемой жидкости обозначают маркой данного стекла, т. е. марка 1, марка 2 и т. п. Если же интенсивность цвета стандартного слоя жидкости отличается от интенсивности цвета стекла и не может быть охарактеризована ни одной из марок прибора, то, постепенно уменьшая толщину слоя жидкости, достигают совпадения интенсивности цвета жидкости с цветом эталона, измеряют толщину слоя жидкости и по специальным таблицам находят цифровое выражение цвета стандартного слоя жидкости в целых и десятых долях марки.

Определение водорастворимых кислот. 5 г расплавленного парафина взбалтывают 1 мин. с 25 мл горячей дистиллированной воды с температурой около 80° и фильтруют через фильтр, промытый дистиллированной горячей водой. Фильтрат не должен давать реакцию с раствором азотнобарияевой соли на серную кислоту и с раствором азотносеребряной соли на хлористоводородную кислоту.

Определение свободных щелочей. 1 г парафина нагревают на водяной бане с 3 мл нейтрального 96%-ного спирта в присутствии одной капли 1%-ного раствора фенолфталеина, при этом смесь должна оставаться бесцветной; от проплавления к смеси одной капли 0,1N раствора едкого натра жидкость должна окрашиваться в красный цвет.

Определение механических примесей. В сухой цилиндр емкостью в 100 мл с притертой пробкой вливают 50 мл бензола или бензина с температурой кипе-

ния не выше 70° , вносят 10 г изрезанного парафина и нагревают на водяной бане при 60° до растворения парафина. Цилиндр закрывают пробкой, содержащую взвешивают и ставят в стакан с водой, нагретой до 60° . После 15 мин. стояния из раствора не должно выделяться заметной на глаз муты, осаждавшегося на дно цилиндра осадка или выделившейся воды. Допускается лишь легкая опалесценция раствора.

V. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ВАЗЕЛИНА

Контроль цвета производят сравнением со стандартными эталонами.

Контроль температуры каплепадения. Для определения температуры каплепадения применяют прибор Уббелоде (рис. 39). Он состоит из термометра 1, на нижнюю часть которого наглухо надета металлическая гильза 2, снабженная внутри штифтом 3. В гильзу может быть вставлена стеклянная чашка 4 с отверстием 5 в 3 мм. В чашку 4 вмазывают испытуемый продукт так, чтобы в нем совершенно не оказалось воздушных пузырьков; выступающий излишек вазелина срезают ножом. После этого чашку вставляют в гильзу 2 до штифта 3, благодаря чему термометр вдвигается в середину чашки и выдавливает избыток вазелина из отверстия 5. Этот излишек осторожно срезают ножом. Приготовленный так прибор помещают в пробирку диаметром около 1 см и длиной в 15—20 см 7 погружают пробирку в стакан с водой или светлым минеральным маслом. Постепенно нагревают стакан, наблюдая два момента: температуру каплеобразования, т. е. появление из отверстия 5 расплывшейся капли, и момент падения образовавшейся капли на дно пробирки — температуру каплепадения.

Испытание на присутствие минеральных кислот и щелочей. Некоторое количество расплавленного вазелина взбалтывают в делительной воронке в течение 5 мин. с равным объемом горячей дистиллированной воды, дают отстояться и нижний слой фильтруют через бумажный фильтр. К порции фильтрата прибавляют одну каплю раствора метилоранжа; в случае наличия кислоты раствор приобретает розовую окраску, при отсутствии ее — остается оранжевым. В случае наличия щелочи раствор приобретает желтую окраску.

Контроль зольности. 50 г вазелина помещают в фарфоровый тигель емкостью около 100 мл, предварительно прокаленный до постоянного веса, охлажденный и точно взвешенный, и подвергают медленному выпариванию на голом огне. Если пары вазелина воспламеняются, то их гасят, быстро покрывая тигель фарфоровой крышкой. Остаток подвергают прокаливанию на сильном огне. Когда весь уголь горит, тигель ставят в эксикатор и по охлаждении взвешивают. Привес тигля, умноженный на 2, дает весовое процентное содержание золы в вазелине.

Контроль содержания органических кислот в светлых вазелинах. 10 г вазелина растворяют при нагревании в колбе Эрленмайера в 50 мл спирто-бензольной смеси¹ и титруют в присутствии фенолфталеина 0,1N спиртовым раствором едкого кали до появления розового окрашивания. Расчет кислотности производят в миллиграммах едкого кали, необходимого для нейтрализации 1 г испытуемого вазелина.

Пример расчета.

1 мл 0,1N раствора едкого кали содержит последнего 5,6 мг; поэтому если при титровании 10 г вазелинашло 0,5 мл 0,1N раствора едкого кали, то кислотность данного вазелина равна:

$$\frac{0,5 - 5,6}{10} = 0,28 \text{ мг КОН.}$$

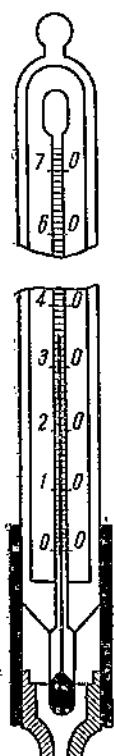


Рис. 39. Прибор Уббелоде для определения температуры каплепадения.

¹ Спирто-бензольная смесь состоит из 1 объема 95%-ного этилового спирта и 4 объемов бензола. Смесь перед употреблением должна быть нейтрализована прибавлением по каплям децинормального спиртового раствора едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Контроль содержания органических кислот в темных вазелинах. В градуированном цилиндре (емкостью в 100 мл с притертой пробкой) взбалтывают при нагревании в течение 5 мин. 20 мл расплавленного вазелина и 40 мл абсолютного спирта¹. Дают вазелину отстояться и, отсосав пипеткой 20 мл спиртовой вытяжки, титруют ее 0,1N спиртовым раствором едкого калия в присутствии фенолфталеина; так как при однократном взбалтывании не все кислоты переходят из вазелина в спиртовой раствор, то повторяют эту операцию еще 2—3 раза, беря каждый раз свежий спирт и присоединяя результаты повторных определений к результату первого титрования. Можно, не прибегая к повторным обработкам масла спиртом, пользоваться поправками Гольде, которые прибавляют к найденной кислотности после первой обработки масла спиртом.

Контроль содержания воды производят методом Дина и Старка. 50 г испытуемого вазелина помещают в медную или стеклянную короткогорлую колбу, бросают туда же несколько кусочков пемзы, заливают в колбу из пипетки 100 см³ бензина II сорта уд. веса 0,735—0,755, от которого отогнаны в реакционной колонке Гадаскина все части, кипящие до 95°, и колбу плотно присоединяют на корковой пробке к отводной трубке приемника. К приемнику сверху присоединяют на корковой пробке холодильник (рис. 40).

Колбу нагревают, регулируя скорость перегонки таким образом, чтобы из косо срезанного холодильника падало 2—4 капли в секунду.

В случае, если в трубке холодильника под конец операции задерживаются капли воды, эту воду переводят в нижнюю часть приемника непрерывительным более сильным кипячением или с помощью длинной медной палочки диаметром в 3—4 мм, на конец которой надет кусок резиновой трубки.

Перегонку прекращают, когда объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Отсчет объема производят после того, как приемник и собравшаяся в нем жидкость примут комнатную температуру.

Найденный объем воды, помноженный на 2, дает процент влаги в вазелине.

Испытание на присутствие механических примесей. 100 г вазелина растворяют в тяжелом бензине и фильтруют через высушенный при 105°, охлажденный в экскаторе и взвешенный бумажный фильтр. Фильтр с задержанным в нем остатком промывают горячим бензолом до тех пор, пока бензин не будет стекать бесцветным, после чего фильтр с осадком высушивают при 105° до постоянного веса. Разница между последним весом и весом фильтра показывает весовое содержание механических примесей.

VI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ МАГНЕЗИИ ЖЖЕНОЙ

1. Определение нерастворимого остатка. Навеску в 7,5 г помещают в стакан емкостью в 300—400 мл, закрывают часовым стеклом со смоченной водой внутренней поверхностью, прибавляют 50 мл воды и затем небольшими порциями соляную кислоту (1:1) до растворения навески. Раствор нагревают до кипения и кипятят 5—10 мин., фильтруют и промывают осадок до исчезновения реакции на хлор. Фильтр с осадком сушат, прокаливают и взвешивают.

Содержание нерастворимого остатка (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — вес нерастворимого остатка,
 b — навеска.

Определение полуторных окислов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$). К фильтрату после определения нерастворимого остатка прибавляют 0,5 мл золотой кислоты пл. 1,2 (не содержащей Fe), 10 г сухого NH_4Cl (также не содержащего Fe), нагревают

¹ Спирт предварительно нейтрализуют так же, как спирто-бензольную смесь.

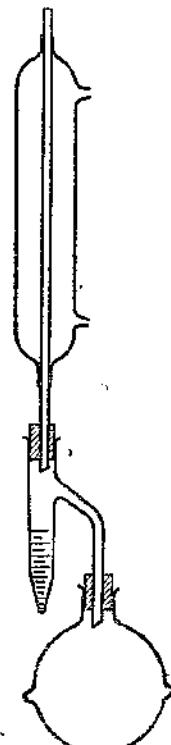


Рис. 40. Прибор
Дина и Старка

до кипения и кипятят 2—3 мин. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу на 500 мл, добавляют водой до метки и хорошо перемешивают. 200 мл полученного раствора переводят в стакан емкостью в 400 мл и нагревают до 70°, после чего приливают аммиак до слабо щелочной реакции на лакмус. Осадку с раствором дают постоять на водяной бане в течение 15—20 мин., фильтруют и осадок промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 , к которому прибавлено 1—2 капли аммиака (1—2 капли на 300 мл 2%-ного NH_4NO_3) до исчезновения реакции на хлор. Фильтрат сохраняют для последующих определений, а осадок сушат, сжигают и прокаливают на небольшом пламени горелки до постоянного веса.

Содержание полуторных окислов (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{c \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot 200} = \frac{c \cdot 250}{b},$$

где c — вес полуторных окислов,

b — навеска гипосульфита.

3. Определение железа Fe_2O_3 . 25 мл раствора, приготовленного по п. 2, переводят в мерную колбу на 500 мл и дополняют водой до метки. Из колбы шпеткой берут 10 мл раствора и переносят в мерный цилиндр с притертой пробкой на 100 мл, прибавляют туда же 10 мл 10%-ного раствора роданистого аммония, 10 мл изоамилового спирта, 0,5 мл азотной кислоты пл. 1,2 (не содержащей железа) и 0,5 мл 20%-ной серной кислоты (также не содержащей железа) и хорошо взбалтывают. В другой такой же цилиндр берут 10 мл воды, те же количества роданистого аммония, серной и азотной кислот и спирта и из бюrette прибавляют типовой раствор железа (содержащий 0,00001 г Fe_2O_3 в 1 мл) до уравнения окраски слоев в обоих цилиндрах.

Сравнение окраски производится каждый раз после взбалтывания содержащего обоях цилиндр. Равенство объемов в цилиндрах поддерживает прибавлением воды. В случае слишком интенсивной окраски спиртового слоя анализируемый раствор разбавляют сильнее.

Содержание Fe_2O_3 (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,00001 \cdot 500 \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot 25 \cdot 10} = \frac{a}{b},$$

где a — число миллилитров типового раствора железа, пошедших на уравнение окраски,
 b — навеска (п. 1).

Примечания. 1. Для приготовления типового раствора железа растворяют 0,604 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 мл серной кислоты (пл. 1,84), и доводят водой до 1 л. 10 мл этого раствора переводят в колбу на 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл последнего (разбавленного) раствора содержит 0,00001 г Fe_2O_3 . Разбавленный раствор годен в течение 1—2 дней после его приготовления.

2. При отсутствии изоамилового спирта можно пользоваться эфиром; при этом не взбалтывают, а осторожно перемешивают раствор перевертыванием цилиндра несколько раз.

4. Определение связанный серной кислоты SO_3 . Фильтрат, полученный после осаждения полуторных окислов, переводят в мерную колбу на 500 мл, доводят водой до метки и, закрыв пробкой, хорошо перемешивают. Отбирают 200 мл (2 раза шпеткой на 100 мл) полученного раствора в стакан емкостью в 400 мл, нейтрализуют кислотой и добавляют еще 1 мл соляной кислоты пл. 1,19. Раствор нагревают до кипения и осаждают SO_3 кипящим 10%-ным раствором (10 мл) хлористого бария. Раствору с осадком дают постоять на водяной бане в течение 2 час. и затем оставляют на ночь. На другой день осадок отфильтровывают через барийевый фильтр и промывают горячей водой до исчезновения реакции на хлор. Фильтр с осадком сушат, сжигают и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса.

Содержание (в процентах) связанный серной кислоты в пересчете на SO_3 вычисляют по формуле:

$$\frac{d \cdot 0,343 \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot 200} = \frac{d \cdot 0,343 \cdot 250}{b},$$

где d — вес BaSO_4 ,

b — навеска (п. 1),

0,343 — фактор пересчета BaSO_4 на SO_3 .

5. Определение окиси кальция CaO . 100 мл раствора, приготовленного по п. 4, переносят в стакан емкостью в 700 мл, разбавляют водой до 500 мл, нейтрализуют соляной кислотой, нагревают до кипения, после чего приливают еще 2 мл соляной кислоты пл. 1,19, 10 мл горячей 10%-ной щавелевой кислоты, 3—4 капли метилоранжа и медленно по каплям (2—3 капли в минуту) 10%-ный раствор аммиака до появления слабожелтой окраски (избыток аммиака вредит, оставшийся раствор должен быть слаборозовым), после чего приливают 20 мл горячего 1%-ного раствора щавелевокислого аммония.

Раствору с осадком щавелевокислого кальция дают постоять 3—4 часа (но не более), затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячим 0,5%-ным раствором щавелевокислого аммония. Фильтрат сохраняют для определения магния. Осадок смывают с фильтра в стакан, в котором велось осаждение, небольшим количеством воды, прибавляют 10 мл 10%-ной соляной кислоты, нагревают до полного растворения осадка, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 мл 10%-ного раствора хлористого аммония и осаждают вторично кальций, как было описано выше; но вместо 10 мл 10%-ной щавелевой кислоты берут 2 мл и вместо 20 мл 1%-ного щавелевокислого аммония — 10 мл. Через 3—4 часа осадок отфильтровывают, промывают 0,5%-ным горячим раствором щавелевокислого аммония до исчезновения реакции на хлор. Фильтрат присоединяют к фильтрату после первого осаждения. Осадок слегка подсушивают и сжигают в открытом тигле (лучше платиновом) сначала на малом пламени, а затем после обугливания фильтра прокаливают на полном пламени горелки (закрыв тигель крышкой) до постоянного веса.

Содержание окиси кальция (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{e \cdot 500 \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot 200 \cdot 100} = \frac{e \cdot 1250}{b},$$

где e — вес окиси кальция,

b — навеска (п. 1).

6. Определение окиси магния MgO . Соединенные фильтраты (п. 5) переводят в мерную колбу на 1 л, доводят водой до метки и, закрыв пробкой, хорошо перемешивают. 100 мл этого раствора переводят пипеткой в стакан емкостью в 400 мл и разбавляют водой до 250 мл. Прибавляют соляной кислоты до ясно кислой реакции, приливают 10 мл фосфорнокислого натрия или фосфорнокислого аммония и нагревают до кипения. Затем при постоянном помешивании прибавляют 10%-ный раствор аммиака в количестве $1/3$ объема всей жидкости. Раствор с осадком подвергают перемешиванию механической мешалкой в течение $1/2$ часа, затем фильтруют и промывают 2,5%-ным раствором аммиака. В случае отсутствия мешалки раствору с осадком дают постоять 2—3 часа. Осадок на фильтре сушат, затем осторожно снимают с фильтра на глянцевую бумагу, а фильтр сжигают в платиновой спирале над тиглем, золу осторожно стяживают в тигель, в который переносят и весь остаточный осадок. Тигель не совсем плотно прикрывают крышкой и нагревают сначала на небольшом пламени горелки, которое постепенно увеличивают, и, наконец, прокаливают на полном пламени горелки. Если осадок получается серый, прибавляют несколько капель крепкой азотной кислоты и снова прокаливают, предварительно осторожно удалив азотную кислоту.

Содержание окиси магния (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{f \cdot 0,3621 \cdot 500 \cdot 500 \cdot 1000 \cdot 100}{b \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100} = \frac{f \cdot 0,3621 \cdot 1250}{b},$$

где f — вес $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

b — навеска (п. 1),

0,3621 — фактор для пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на MgO .

7. Определение хлора. Навеску в 25 г помещают в стакан и, прикрыв его часовым стеклом, прибавляют осторожно разбавленную (1:1) азотную кислоту до растворения осадка, после чего прибавляют последней еще 2—3 мл. Затем раствор переносят в колбу на 200 мл, прибавляют небольшой избыток 0,1N раствора AgNO_3 и, закрыв колбу, взбалтывают жидкость до тех пор, пока осадок не соберется в комки и раствор не станет прозрачным. Тогда колбу наполняют водой до метки, хорошо взбалтывают и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Первые 10 мл отбрасывают, потом отбирают пипеткой 100 мл фильтрата, прибавляют 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов и отфильтровывают избыток азотноокислого серебра 0,1N раствором NH_4CNS .

Содержание хлора (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{0,003546(a - 2c) \cdot 100}{b},$$

где a — число миллилитров 0,1N раствора AgNO_3 ,

c — число миллилитров 0,1N раствора NH_4CNS , пошедших на обратное титрование 100 мл фильтрата,

b — навеска (п. 7).

8. Определение влаги. Навеску около 2 г помещают в стаканчик для взвешивания с притертой крышкой и сушат в сушильном шкафу при 100° до постоянного веса.

Содержание влаги (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — потеря в весе при просушивании,

b — навеска.

9. Потери при прокаливании. Навеску от 0,5 до 1 г прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса.

Потери при прокаливании (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — потери при прокаливании,

b — навеска.

10. Определение тонины помола. Навеску в 5 г (на технических весах с точностью до 0,01 г) просекают через сито в 1600 отверстий на 1 см² (100 меш), раздавливая комочки на сите с помощью мягкой кисточки. Если при этом не вся магнезия проходит через сито, полученный остаток выражают в процентах от взятой навески и вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 100}{A},$$

где a — вес остатка на сите,

A — навеска.

11. Объем, занимаемый 1 г магнезии в 25 мл толуола. Определение производится в мерном цилиндре на 25 мл с притертой пробкой; каждое деление циклазы равно 0,2 мл. В цилиндр наливают 25 мл чистого толуола и обгибают досуха горлышко фильтровальной бумагой. Затем отвешивают на гладкой бумаге 1 г магнезии (с точностью до 0,01 г) и постепенно, в течение 4—5 мин., переносят в цилиндр, дают постоять 5 мин., после чего отчитывают объем, занимаемый магнезией (с точностью до 0,1 мл). Если поверхность насыпанный в цилиндр магнезии не горизонтальна, тогда осторожным поворачиванием цилиндра вокруг оси в несколько наклонном положении выравнивают поверхность, после чего производят окончательный отсчет.

При всех операциях необходимо избегать сотрясений цилиндра, так как это влечет за собой заметное уменьшение объема. Для каждой пробы делают два определения.

VII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ БИТУМОВ

Определение пенетрации (консистенции) производят посредством прибора Ричардсона; консистенцию испытуемого продукта характеризуют погружением в него специальной конусной иглы с грузом. Игla (рис. 41) состоит из латунного или стального конуса (диаметр широкой части — 65 мм), с которым свинчивается второй конус, из стали, с острым концом. Расплавленным испытуемым продуктом заполняют металлическую чашечку и затем дают охладиться. После охлаждения чашку с испытуемым продуктом помещают в воду с температурой + 20° на 15—30 мин. После этого чашку вынимают из воды, вытирают фильтровальной бумагой и помещают на подставку Е прибора под конусную иглу (рис. 42) так, чтобы острие последней коснулось поверхности испытуемого продукта. Перемещая кремалььеру до верхней части стержня, на которой укреплена игла, отмечают положение стрелки на циферблате прибора. Затем нажатием специальной кнопки заставляют иглу погружаться в испытуемый продукт и одновременно пускают в ход секундомер; через 5 сек. кнопку отпускают и, подняв кремалььеру до верхней части стержня, снова отмечают положение стрелки. Разность между показателями стрелки в первом и втором случае характеризует пенетрацию в десятых долях миллиметра. Для большей точности берут среднее из пяти определений.

Температуру размягчения определяют на приборе Кремер-Сарнова (рис. 43).

Прибор состоит из стеклянных трубок и термометра, укрепленных посредством крышки в стакане. На нижнем конце каждой трубки может быть укреплен при помощи куска резиновой трубы небольшой обрезок стеклянной трубы. Стакан с трубками помещают в дру-

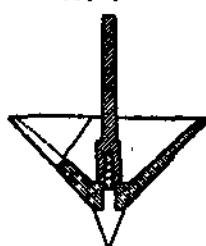


Рис. 41. Игла пенетрометра

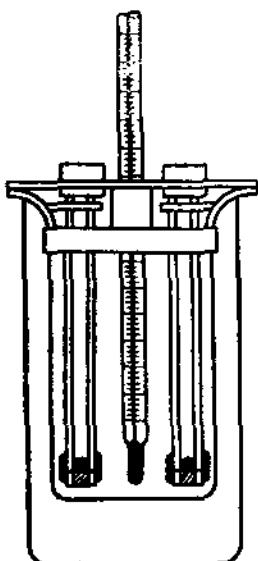


Рис. 43. Прибор Кремер-Сарнова

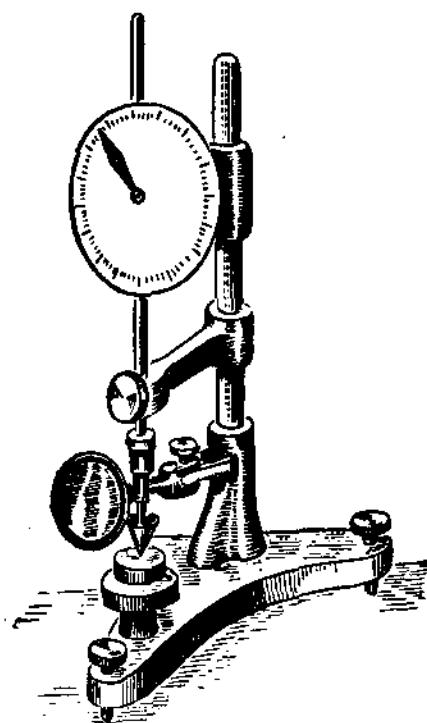


Рис. 42. Пенетрометр

гой стакан большего размера. Пространство между стаканами заполняют глицерином или светлым нефтяным маслом.

Отрезки стеклянных трубочек ставят на натертую тальком стеклянную пластику и заливают расплавленным битумом так, чтобы сверху оставался бугорок. После охлаждения битума образовавшиеся бугорки срезают горячим ножом и заполненные отрезки трубок насаживают на длинные трубочки прибора. Сверх испытуемого битума в трубки заливают по 5 г ртути. Трубки вставляют в крышку и затем укрепляют в стакане, причем нижний край трубочек должен отстоять от дна внутреннего стакана на расстоянии 1 см. Термометр вставляют в крышку так, чтобы шарик его был на одном уровне с отрезками трубочек, заполненными битумом. Прибор медленно подогревают грелкой, следя за тем, чтобы температура, показываемая термометром, поднималась со скоростью 2° в минуту. Температура, при которой находящаяся над битумом ртуть упадет на дно стакана, называется температурой размягчения битума. За температуру размягчения исследуемого образца принимают среднее из четырех показаний, если расхождения между ними не больше 3°.

VIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КАНИФОЛИ

Качественно канифоль определяют реакцией Штрох-Моровского. 1 г испытуемого вещества встрихивают в пробирке с 5 мл уксусного ангидрида. Содержимому пробирки дают отстояться, осторожно сливают уксусный ангидрид и прибавляют к нему каплю серной кислоты уд. веса 1,84. В присутствии канифоли в месте соприкосновения серной кислоты с уксусным ангидридом, а при встрихивании — во всей жидкости, появляется фиолетовое, быстро исчезающее окрашивание.

Стандартность канифоли определяют следующими методами.

Цвет определяется сравнением стандартных образцов: канифольной шкалы с такого же размера (кубик с ребром в 22 мм) образом испытуемой канифоли. Способ изготовления кубиков таков. На стеклянную пластинку, посыпанную тальком, ставят склеенную из плотной бумаги (ватмана) форму кубика без дна и крышку высотой в 22 мм, куда заливают с избытком предварительно расплавленную канифоль. По остыванию канифоли верхний мениск кубика, выступающий из края формы, срезают нагретым ножом, после чего приступают к определению цвета образца канифоли.

Прозрачность определяется на глаз на тех же образцах, которые служили и для определения цвета.

Содержание влаги определяется по методу Дина и Старка (описание прибора и методика измерения даны в разделе V «Методы испытания вазелинов»). Для испытания в колбу прибора загружают 50 г измельченной канифоли и заливают 100 мл бензина.

Содержание золы. Навеску канифоли в 2—3 г отвешивают в фарфоровом тигле и постепенно озоляют в муфельной печи. После полного озления и доведения повторными накаливаниями до постоянного веса остаток в тигле взвешивают и выражают в процентах к первоначальной навеске.

Содержание посторонних примесей. 10 г измельченной канифоли, отвешенные с точностью до 0,01 г, и 50 см³ винного 95—96%-ного спирта кипятят в течение получаса с обратным холодильником. Остывший раствор фильтруют через тигель Гуча, оставшиеся твердые вещества смывают из колбы в тигель, промывают на фильтре 10 см³ спирта, после чего сушат тигель в шкафу при 100—105° С. Привес в тигле, умноженный на 10, дает процентное содержание примесей в канифоли.

Температуру размягчения определяют по методу Кремер-Сарнова (описание прибора и методику измерения см. в разделе «Методы испытания битумов»).

Кислотное число. 2 г предварительно измельченной канифоли растворяют при кипячении с обратным холодильником в 50 см³ нейтрального винного 95—96%-ного спирта и после полного растворения канифоли, по охлаждении раствора, последний титруют 0,5 N раствором спиртового KOH в присутствии фенолфталеина до исчезающего розового окрашивания.

Количество миллиграммов KOH, затраченное на нейтрализацию 1 г канифоли, выражает кислотное число.

Формула для вычисления кислотного числа:

$$K = \frac{T \cdot B \cdot 1000}{A},$$

где T — титр КОН,

B — количество кубических сантиметров КОН,

A — навеска канифоли.

Содержание неомыляемых, 10 г канифоли кипятят с 25 см³ винного 95—96%-ного спирта, в котором растворено 3 г КОН. Затем вводят 20 см³ воды в кипяток еще раз. Остывший раствор переносят в делительную воронку, колбу ополаскивают 20 см³ 50%-ного спирта и затем таким же количеством петролейного эфира с пределами кипения от 40 до 70°, который присоединяют к раствору в воронке, куда наливают еще 50 см³ петролейного эфира. После основательного взбалтывания смеси дают отстояться, спиртовой раствор мыла отделяют, а вытяжку петролейного эфира промывают дважды 50%-ным спиртом по 20 см³. По отделении в делительной воронке петролейную вытяжку сливают в сухую колбу. Мыльный раствор удерживает еще часть неомыляемых: их извлекают, встряхивая 2—3 раза с петролейным эфиром по 50 см³. Окончательно все соединенные вытяжки петролейного эфира промывают 2—3-кратным встряхиванием с 50 см³ 50%-ного спирта. Эфирные вытяжки помещают в сухую тарированную колбу, эфир удаляют испарением на водяной бане через холодильник и, после того как в приемник не переходит больше капелек петролейного эфира, колбочку ставят на 15 мин. в сушильный шкаф при 105° С. Привес колбы дает содержание неомыляемых.

Количество летучих, 50 г измельченной канифоли помещают в литровую колбу, вливают 400—500 г горячей воды, причем тотчас же к колбе присоединяют с одной стороны парообразователь, с другой — холодильник, соединенный аллонжем с приемником-бюretкой на 50 см³ с отводной каучуковой трубкой, надеваемой на нижний конец бюretки (после крана), загнутый вверх в виде гуська, конец которого опущен в мерный цилиндр на 200 см³, причем перед началомгонки бюretка и каучуковая трубка заполняются до одного уровня водой (кран бюretки должен быть открыт). Дистиллят, переходящий через гусек и приемный цилиндр, отбирается в количестве 200 см³, после чего перегонку прекращают и отмеривают количество летучих, плавающих на поверхности воды в бюretке в виде большего или меньшего слоя масла.

IX. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ФОТОБУМАГИ

Для испытания фотобумаги в СССР принят следующий стандартный метод.

Источник света. Лампа котельного типа в 25 ватт, 12 вольт с длиной нити в 5 мм и питанием от аккумуляторной батареи. Режим горения лампы подбирается с таким расчетом, чтобы обеспечить цветовую температуру в 2360° К. Освещенность в плоскости светочувствительного слоя — 30 люкс. Время экспозиции — 20 сек.

Модулятор экспозиции. Нейтрально-серый клин с увеличением плотности на 0,4 на каждый сантиметр длины клина.

Проявление. Проявление проб производится следующим стандартным проявителем:

Метола	1 г
Гидрохинона	5
Сульфита кристаллического	50
Соды кристаллической	54
или	
Погаша	27
Бромистого калия	1
Воды до	1000 см ³
Температура проявителя	20° С
Время проявления	2 мин.

В 100 см³ проявителя проявляется не более 5 проб 13×18 см.

Определение гаммы, вуали, максимальной плотности и градации (т. е. интервала раздельно передаваемых яркостей) производится по характеристической кривой, построенной на дензографе Гольберга.

X. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КОЛЛОДИЯ

1. Взвешивают испытуемый колloidий (подириованный) с поташем, при этом не должно наступать немедленного желтого окрашивания.

2. Небольшую порцию подириованного колloidия сохраняют в темноте в течение 4—5 дней. Не должно получиться красновато-желтого окрашивания.

3. При выпаривании подириованного колloidия на водяной бане (при 80° С) помещенная в колloidий иодокрахмальная бумажка, предварительно смоченная глицерином, не должна окрашиваться в течение 14—15 мин. В противном случае колloidий непременно будет давать вуаль.

4. Определение вязкости колloidия. Проще всего вязкость определить путем наблюдения за временем истечения колloidия из пипетки с тонкообтянутым концом. Скорость истечения по сравнению с водой должна равняться 1,2—1,3. В противном случае необходимо в колloidий добавить коллоексилана или развести смесью спирта и эфира.

XI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СПИРТА

Спирт, применяемый для колloidционного процесса, должен удовлетворять следующим требованиям.

1. 50—60 см³ спирта при медленном испарении не должны давать никакого остатка.

2. Проба на сивучные масла. При смешивании 10 см³ спирта с 30 см³ воды не должны появляться помутнение, окрашивание или посторонний запах. 10 см³ спирта и 0,2 мл 15%-ного раствора едкого калия при нейтрализации разведенной серной кислотой не должны давать запаха сивучных масел.

3. Проба на альдегиды. При нагревании на водяной бане в течение 10 мин. при температуре 70—80° С 10 см³ спирта с 5 каплями 10%-ного раствора азотнокислого серебра не должно появляться помутнение или окрашивание.

4. Проба на металлы и смолы. Не должно появляться помутнения или окрашивания при добавлении к 10 см³ спирта 1 см³ 25%-ного аммиака и 5 см³ сероводородной воды.

5. Проба на фурфурол. 10 см³ спирта при добавлении 10 капель аммиака и 2 капель соляной кислоты не должны давать розового окрашивания.

6. Проба на содержание воды. Если спирт содержит не более 8% воды, то при смешивании его с бензолом не должно получаться муты.

7. Проба на лакмус должна давать нейтральную реакцию.

8. Проба на восстанавливающие вещества. Смесь спирта с аммиачным раствором азотнокислого серебра не должна давать бурого или окрашенного осадка.

XII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЭФИРА СЕРНОГО

1. Удельный вес эфира должен заключаться в пределах 0,720—0,725; более тяжелый удельный вес указывает на примесь воды или спирта.

2. Наличие спирта доказывается окрашиванием раствора метилвиолетом (в эфире краска нерастворима, и раствор остается при взвешивании неокрашенным).

3. Проба на присутствие перекиси водорода. В эфире может образовываться некоторое количество перекиси водорода, вызывающей вуаль на пластинках. 50 см³ испытуемого эфира смешивают с 50 см³ спирта, в котором растворены 2—3 кристалла иодистого калия. По прошествии нескольких дней жидкость не должна окрашиваться в красный или коричневый цвет.

4. Проба на альдегиды. Реактив на альдегид (220 см³ раствора сернистой кислоты и 30 см³ раствора 1:1000 фуксина) не должен давать красного окрашивания.

Эфир, содержащий альдегид, очищается обработкой его раствором марган-

цевокислого калия (взбалтывание, отстаивание в течение 24 час., обезвоживание и перегонка).

5. Проба на кислоты. Выпаривание в небольшой фарфоровой чашечке — остаток не должен давать на лакмус кислую реакцию.

XIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ГИДРОХИНОНА

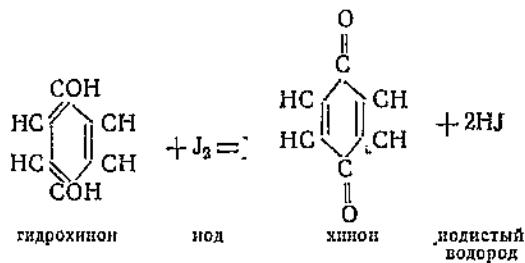
Характерные (цветные) реакции¹. Раствор гидрохинона при прибавлении к нему азотной кислоты окрашивается в тёмнокрасный цвет, переходящий затем в желтый. При прибавлении железосинеродистого калия с последующим добавлением раствора соды получается золотисто-желтое окрашивание, переходящее в коричневое.

При прибавлении к раствору гидрохинона по каплям раствора хлорного железа выпадает желтый осадок; в случае очень крепких растворов осадок имеет зеленый цвет, и при этом раствор окрашивается в коричневый цвет.

При прибавлении к раствору гидрохинона с сульфитом и углекислой щёлочью по каплям раствора 150 г молибденокислого аммония в 1000 мл воды и 1000 мл азотной кислоты, удачеса 1,2, на холоду, происходит желтое окрашивание, переходящее после кипячения в синее.

Водный раствор гидрохинона при прибавлении к нему фосфорномolibdenовой кислоты окрашивается в синий цвет, сохраняющийся при добавлении аммиака; при добавлении же аммиачного раствора железосинеродистого калия получается жесто-бурый цвет.

Иодометрическое определение гидрохинона основано на реакции окисления гидрохинона иодом в хинон. Реакция идет по схеме:



Титрование гидрохинона иодом производят в среде уксусноокислого натрия и уксусной кислоты (в буферном растворе), что необходимо для более полного окисления гидрохинона. При титровании к раствору гидрохинона с буферной смесью добавляют избыток иода, непрореагировавшее количество которого затем обратно оттитровывают гипосульфитом.

Для определения гидрохинона приготовляют 0,05-молярный раствор испытуемого препарата (5,5 г в 1 л) в мерной колбе на 100 мл и в нее добавляют 4 мл 4*N* раствора уксусной кислоты, после чего количество раствора доводят до метки. Берут пипеткой 25 мл приготовленного раствора и переносят в колбу Эрленмейера с притертой пробкой, в которую затем добавляют 20 мл 2*N* раствора уксусноокислого натрия и 40 мл 0,1*N* раствора иода; оставляют стоять 5 мин. и разбавляют водой, после чего непрореагировавшее количество иода оттитровывают 0,1*N* раствором гипосульфита. Разница между взятым количеством иода и пошедшем на обратное титрование гипосульфитом соответствует количеству иода, пошедшего на титрование гидрохинона.

1 мл 0,1*N* раствора гипосульфита соответствует 0,0055025 г гидрохинона.

Определение минерального остатка (золы). Навеску препарата в 1—2 г осторожно сжигают и затем прокаливают до постоянного веса в предварительно извещенном фарфоровом тигле.

Определение влаги. Навеску препарата в 2—3 г высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу на часовом стекле или в блюске при температуре 50—60° (при более высоких температурах гидрохинон может возгораться).

¹ Н. И. Кириллов, Химические вещества для обработки фотослоев, «Искусство», 1937.

Определение температуры плавления. Высущенный препарат гидрохинона (после определения в нем влаги) помещают в капилляр. Капилляр прикрепляют резиновым колечком к термометру так, чтобы зашайный конец его находился на уровне шарика термометра, и затем опускают в пробирку — пустую или с налитой в нее чистой концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84).

Пробирку укрепляют в стаканчике или колбочке с налитой в нее чистой концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84), после чего начинают осторожно нагревать колбу на асbestosвой сетке. Замечают температуру, при которой кристаллы гидрохинона в капилляре начинают плавиться. В случае потемнения серной кислоты для осветления можно прибавлять немного нитрата натрия или калия.

XIV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ МЕТОЛА

Характерные реакции. Метод дает несколько характерных реакций, из которых Н. И. Кириллов указывает следующие.

При смешении раствора метола с раствором азотникислого серебра образуется белый кристаллический осадок, окрашивающийся при восстановлении в серый цвет. При смешении же подкисленного соляной кислотой раствора с хлористым барием образуется белый, но растворимый в воде осадок сернокислого бария.

При прибавлении к раствору метола, подкисленному соляной кислотой, раствора нитрата натрия и смешении затем с раствором α -нафтола в едком натре происходит медленное окрашивание вначале в синий, а затем в фиолетовый цвет.

При добавлении к водному раствору метола раствора хлорного железа (сильно разбавленного) происходит медленное окрашивание в сине-фиолетовый цвет.

Если прибавить к раствору 0,05 г метола в 5 мл серной кислоты одну каплю азотной кислоты, то происходит окрашивание в желто-зеленый цвет.

Растворив 2 г метола в 50 мл воды, раствор подкислиают серной кислотой, добавляют при хорошем перемешивании перекись свинца и после охлаждения полученнную смесь взбалтывают с эфиром; при этом образовавшийся хинон переходит в эфирный слой; после отгонки эфира остаются кристаллы хиона с температурой плавления 114—116°.

При прибавлении по каплям к водному раствору метола с сульфитом и углекислой щелочью раствора 150 г молибденокислого аммония в 1000 мл воды и 1000 мл азотной кислоты (уд. вес 1,2) происходит окрашивание раствора в зеленовато-желтый цвет на холоду и в сине-зеленый после кипячения.

При прибавлении к 1%-ному раствору метола нескольких капель раствора хлорного железа раствор окрашивается в светлокрасновато-коричневый цвет; при прибавлении нескольких капель раствора бихромата — в красновато-коричневый цвет.

Железистосинеродистым калием раствор метола окрашивается в желтый цвет.

Получаемые цвета и оттенки при описанных выше цветных реакциях зависят от концентраций препарата и реагентов. Поэтому во избежание недоразумений можно рекомендовать для сравнения проводить параллельно реакции с известным, вполне доброкачественным препаратом, применяя один и те же концентрации.

Определения метилпарааминофенолсульфата (метола) и парааминофенолсульфата основаны на их реакции с азотистой кислотой, при которой образуются интразосоединения у первого и диазосоединения — у второго. При этом испытуемые препараты предварительно разделяются один от другого при помощи концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19), в которой метилпарааминофенолсульфат хорошо растворяется, а парааминофенолсульфат — нерастворим.

Определение метилпарааминофенолсульфата в присутствии парааминофенолсульфата. К навеске в 2—3 г испытуемого препарата прибавляют 6—9 мл соляной кислоты уд. веса 1,19; нерастворившуюся часть (парааминофенолсульфат) отфильтровывают на щоттовском стеклянном фильтре и промывают 2—3 раза возможно малым количеством соляной кислоты уд. веса 1,19 (всего около 10 мл). Фильтрат служит для определения метилпарааминофенолсульфата, а осадок — для определения парааминофенолсульфата.

Фильтрат разбавляют водой и при сильном охлаждении льдом в него по-

немногу приливают из бюретки 1*N* раствор нитрита натрия (можно пользоваться также и 0,1*N* раствором нитрита натрия) до тех пор, пока после продолжительного перемешивания (не менее 10 мин.) капля раствора не вызовет на подокрахмальной бумажке образования синего пятна. Титрование считают законченным, если по прошествии 5 мин. повторная проба на иодокрахмальной бумажке снова дает синее пятно. Реакция титрования сопровождается выделением кристаллического осадка нитрозосоединения метилпарааминофенолсульфата в виде желтоватых спутанных игл.

1 мл 1*N* раствора нитрита натрия соответствует 0,08608 г метилпарааминофенолсульфата.

Определение парааминофенолсульфата. Осадок на штотовском стеклянном фильтре растворяют в 20—30 мл 10%-ной соляной кислоты и смывают водой в колбу Эрлеимейера, причем фильтр хорошо промывают водой. После этого раствор хорошо охлаждают водой и в него понемногу из бюретки прибавляют 1*N* раствор нитрита натрия; условия титрования те же, какие были указаны при описании определения метилпарааминофенолсульфата. С нитритом натрия в кислой среде парааминофенолсульфат образует диазосоединение. При титровании не должно выделяться кристаллического осадка нитрозосоединения метилпарааминофенола, наличие которого показывает на нетщательное предварительное разделение метилпарааминофенолсульфата от парааминофенолсульфата.

1 мл 1*N* раствора нитрита натрия соответствует 0,07905 г парааминофенолсульфата.

Определение содержания золы и влаги — см. «Методы контроля золы и влаги гидрохинона».

XV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПАРААМИНОФЕНОЛА

Характерные реакции. При прибавлении к 1%-ному раствору парааминофенола нескольких капель раствора бихромата калия или натрия происходит окрашивание раствора в синевато-пурпурный цвет.

При прибавлении к водному раствору парааминофенола с сульфатом и углекислой щелочью по каплям 6—7%-ного подкисленного азотной кислотой раствора молибденовокислого аммония¹ появляется окрашивание: желтовато-коричневое на холода и черно-зеленое при кипячении.

При прибавлении к раствору парааминофенола углекислой или едкой щелочи, а также сульфита, выпадает хлопьевидный осадок основания парааминофенола, растворяющийся в избытке щелочи.

Определение содержания парааминофенолсульфата. Навеску около 1 г испытуемого препарата растворяют в колбе Эрлеимейера в 50 мл 10%-ной соляной кислоты; в полученный раствор при сильном охлаждении льдом постепенно из бюретки приливают при энергичном взбалтывании 1*N* раствор (или 0,1*N* раствор) нитрита натрия до тех пор, пока после продолжительного перемешивания жидкости (не менее 10 мин.) капля ее, перенесенная на иодокрахмальную бумагу, не вызовет появления синего пятна. Титрование считают законченным, если по истечении 5 мин. повторная проба на иодокрахмальной бумаге снова дает синее пятно.

1 мл 1*N* раствора нитрита натрия соответствует 0,07905 г парааминофенолсульфата или 0,072785 г парааминофенолхлоргидрата.

Определение золы и влаги — см. «Методы испытания гидрохинона».

XVI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ГЛИЦИНА

Определение содержания параоксифенилглицина по азоту. Навеску в 1—1,5 г глицина помещают в колбу Кельдаля на 300 мл вместе с 1 г сульфата меди, 0,7—0,8 г оксида или сульфата ртути, 10 г безводного сульфата натрия или калия и 20 мл серной кислоты уд. веса 1,84. Колбу укрепляют в наклонном положении на асbestosвой пластинке с отверстием посередине такой величины, чтобы пламя горелки обогревало только нижнюю часть колбы, не затрагивая стенок колбы выше жидкости. Колбу прикрывают воронкой и нагревают

¹ 150 г молибденовокислого аммония, 1000 мл воды и 1000 мл азотной кислоты уд. веса 1,2.

снапала из маленьком пламени, пока не закончится энергичная фаза реакции и смесь не начнет кипеть равномерно. Кипение поддерживают до исчезновения бурого цвета жидкости, после чего нагревают еще полчаса, пока жидкость не сделается светлозеленой.

По охлаждении прибавляют 100 мл воды, ополаскивают ее воронку, затем содержимое переливают в колбу для отгонки емкостью в 750 мл, тщательно обмыают колбу Кильдаля и доводят объем жидкости до 350 мл. Затем бросают в колбу несколько кусочков пемзы, закрывают пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставлена воронка с краном, в другое — отводная трубка с каплеуловителем, изогнутая за ним сперва под тупым, а затем под прямым углом; отводная трубка присоединена к трубке с шарообразным расширением, нижний конец которой погружен в приемник, содержащий 25—30 мл 1N раствора серной кислоты с несколькими каплями метилоранжа. Через воронку с краном вливают 80—90 мл раствора едкого натра и 200 мл 20%-ного раствора сернистого натрия или гипосульфита натрия. Затем закрывают кран, перемешивают жидкость в колбе и отгоняют аммиак, для чего следует перегнать около 100 мл жидкости. По окончании отгонки открывают кран воронки, отнимают горелку, отделяют нижнюю часть отводной трубки, ополаскивают ее снаружи и внутри водой и титруют не введенную в реакцию кислоту 1N раствором едкого натра.

Одновременно производят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же количествами реагентов.

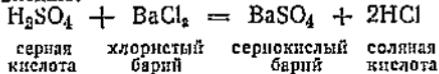
1 мл 1N раствора серной кислоты соответствует 0,14 г азота. Коэффициент пересчета азота на параоксифенилглицин равен 11,9257.

Определение парааминофенола. Навеску около 1 г препарата взвешивают в маленьком стаканчике с 2—3 мл соляной кислоты уд. веса 1,19; при этом должен получиться прозрачный раствор. Нерастворившийся остаток парааминофенола отфильтровывают через предварительно взвешенный стеклянный фильтр Шотта или тигель Гуча, смывая оставшиеся в стаканчике частицы небольшими количествами соляной кислоты уд. веса 1,19, и отсасывают; остаток высушивают при 100—105° и взвешивают.

Определение золы и влаги — см. «Методы испытания гипосульфита».

XVII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Характерные реакции. При приливании раствора хлористого бария к водному раствору серной кислоты выпадает белый осадок сернокислого бария. Реакция идет по уравнению:



Сернокислый барий нерастворим в воде и кислотах.

Крепкая серная кислота обугливает органические вещества, поэтому щепка или лучина, опущенная в стаканчик с пробой кислоты, обугливаясь, быстро чернеет.

При приливании крепкой серной кислоты в стакан с холодной водой происходит сильное разогревание смеси.

Присутствие примесей в серной кислоте можно определить следующими простыми реакциями.

К разведенной серной кислоте прибавляют несколько капель раствора марганцовокислого калия; если жидкость тотчас же обесцвечивается, то это указывает на присутствие сернистой H_2SO_3 и азотной HNO_3 кислот.

Появление белой мути при прибавлении нескольких капель раствора азотно-кислого серебра указывает на присутствие соляной кислоты.

Ниже мы приводим стандартные методы испытания серной кислоты (технической и аккумуляторной).

1. Определение содержания моногидрата H_2SO_4 . Навеску кислоты около 12 г для купоросного масла и аккумуляторной кислоты или 15 г для камерной и башенной кислоты осторожно переводят в мерную колбу на 250 мл, содержащую около 150 мл воды. Раствор охлаждают до 20° С, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Пипеткой отбирают 50 мл в эrlenmeyerовскую колбу на 200 мл, прибавляют 2–3 капли метилоранжа и титруют 1N раствором едкой щелочи; 1 мл 1N раствора едкой щелочи соответствует 0,04909 г H₂SO₄.

2. Определение содержания свободного SO₃ в олеуме. Стеклянную ампулку с длинным капиллярным концом точно взвешивают, затем нагревают широкую часть ампулки на маленьком пламени и конец опускают в олеум. Набрасывая таким образом не более 2 г олеума, кончик ампулки вытирают, запаривают и ампулку с олеумом взвешивают.

Взвешенную ампулку помещают в банку емкостью около 400 мл, в которой налито 100–150 мл воды, и стеклянной палочкой раздавливают ампулку, тщательно раздробляют все кусочки капилляров, прибавляют 2–3 капли метилоранжа и титруют 1N раствором едкой щелочи.

1 мл 1N раствора едкой щелочи соответствует 0,04003 г SO₃ (результат дает общее содержание SO₃).

Содержание свободного SO₃ (в процентах) находят по табл. 56.

Таблица 56

Общее содержание SO ₃	Свободный SO ₃	Общее содержание SO ₃	Свободный SO ₃	Общее содержание SO ₃	Свободный SO ₃
83,5	10,2	84,5	15,6	85,5	21,0
83,6	10,7	84,6	16,2	85,6	21,6
83,7	11,3	84,7	16,7	85,7	22,2
83,8	11,8	84,8	17,2	85,8	22,7
83,9	12,3	84,9	17,6	85,9	22,6
84,0	12,9	85,0	18,3	86,0	23,8
84,1	13,4	85,1	18,9	86,1	24,3
84,2	14,0	85,2	19,4	86,2	24,9
84,3	14,5	85,3	20,0	86,3	25,4
84,4	15,1	85,1	20,5	—	—

3. Определение содержания железа Fe 25 мл раствора, приготовленного для определения моногидрата, переводят в мерную колбу на 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

К 25 мл полученного раствора прибавляют 0,5 мл химически чистого HNO₃ (уд. вес 1,2), испытывают, охлаждают и переносят в цилиндр с притертой пробкой на 50 мл, прибавляют 5 мл 15%-ного роданистого аммония, 10 мл изоамилового спирта и хорошо перемешивают.

В другой такой же цилиндр берут 25 мл воды, 0,5 мл 25%-ной H₂SO₄, не содержащей железа, и те же количества азотной кислоты, роданистого аммония, изоамилового спирта и из бюретки прибавляют раствор железоаммонийных квасцов, содержащий 0,01 мл железа в 1 мл, до уравнения окраски слоев спирта в обоих цилиндрах.

Равенство объемов в цилиндрах поддерживается прибавлением воды.

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot 250 \cdot 250 \cdot 0,00001 \cdot 100}{25 \cdot 25 \cdot b} = \frac{0,1 a}{b},$$

где *a* — число миллилитров раствора железоаммонийных квасцов,
b — извеска кислоты.

Приложения. 1. Для приготовления типового раствора железа растворяют 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов в колбе на 1 л в воде, подкисленной 4 мл H₂SO₄ уд. веса 1,84, и дополняют водой до метки; 10 мл этого раствора переводят в мерную колбу на 100 мл и дополняют водой до метки; 1 мл последнего разбавленного раствора содержит 0,01 мл железа. Разбавленный раствор годен в течение 1–2 дней после его приготовления.

2. В случае отсутствия изоамилового спирта можно применить серный яфир.

4. Определение содержания Na_2O_3 . Берут два одинаковых цилиндра на 50 мл с притертymi пробками. В оба цилиндра помещают по 5 г уксусноокислого натрия, 45 мл воды и 1 мл реактива Грисса. В один из них приливают 1 мл исследуемой кислоты, в другой из бюреток прибавляют 1—2 мл типового раствора Na_2O_3 , 1 мл которого содержит 0,01 мл Na_2O_3 . Растворы в цилиндрах хорошо перемешивают и через 10 мин. сравнивают окраски. Если окраска в цилиндре с исследуемой кислотой слишком интенсивна (интенсивнее окраски, полученной от 2 мл типового раствора), то концентрацию Na_2O_3 в исследуемой кислоте следует разбавить в мерной колбе в 10—20 раз серной кислотой и веса 1,84, не содержащей азотистого ангидрида, и по разбавлении вновь берут 1 мл для сравнения окрасок.

$$\% \text{Na}_2\text{O}_3 = \frac{a \cdot 0,00001 \cdot 100}{d} = \frac{0,001a}{d},$$

где a — число миллилитров типового раствора,

d — удельный вес кислоты, определяемый ареометром.

В случае разбавления числитель формулы умножают на число разбавления.

Необходимые растворы. Типовой раствор Na_2O_3 , 0,0932 г химически чистого NaNO_3 растворяют в воде в мерной колбе на 500 мл. 10 мл этого раствора переводят в мерную колбу на 100 мл, содержащую около 80 мл H_2SO_4 уд. веса 1,84, не содержащей окислов азота, и добавляют до метки этой же кислотой. 1 мл последнего раствора содержит 0,01 мл Na_2O_3 .

Реактив Грисса. 0,1 г α -нафтиламина растворяют при нагревании в течение 15 мин. в 100 мл воды и по охлаждении прибавляют 6 мл 80%-ной уксусной кислоты.

1 г сульфаниловой кислоты растворяют в 100 мл воды. Смесь разных объемов этих двух растворов представляет собой реактив Грисса. Смесь пригодна для употребления в течение 1 дня.

Проба на мышьяк. В пробирку наливают около 10 мл воды, 1 мл исследуемой кислоты и нагревают до 70—80° С, затем в пробирку опускают спираль из алюминиевой проволоки или фольги и закрывают ваткой, предварительно прогретанной раствором уксусноокислого свинца и высушенней. Сверху пробирку покрывают фильтровальной бумагой, проколотой в нескольких местах булавкой. На бумагу кладут кристаллик азотнокислого серебра; пожелтение кристаллика в течение 5 мин. указывает на присутствие мышьяка.

Примечание. Алюминиевую проволоку следует проверить вышеописанным способом на мышьяк с серной кислотой, не содержащей мышьяка.

6. Определение цвета (кулоросного масла и аккумуляторной кислоты). Берут две одинаковые пробирки; в одну из них наливают около 20 мл исследуемой кислоты, в другую — около 10 мл воды, 3 мл 1%-ного раствора бесцветного гуммиарбика, 2—3 капли аммиака, 3 мл 2%-ного бесцветного раствора сернистого натрия, 4 мл для кулоросного масла и 2 мл для аккумуляторной кислоты типового раствора свинца и перемешивают. Окраска исследуемой кислоты не должна быть темнее указанной смеси.

Примечания. 1. Для приготовления типа свинца растворяют 0,157 г уксусноокислого свинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде в литровой колбе.

2. В случае отсутствия гуммиарбика эталонный раствор можно готовить и без него, но в таком случае он менее стоеч и с ним можно сравнивать только в течение 1 часа.

7. Проба на хлор. 10 мл аккумуляторной кислоты разбавляют водой до 100 мл и прибавляют 1 мл 0,1N раствора азотнокислого серебра. Полученный раствор не должен давать опалесценции в течение 2 мин.

Если раствор до прибавления AgNO_3 мутнеет (осадок PbSO_4), его следует профильтровать через фильтр, предварительно промытый горячей дистиллированной водой, до исчезновения реакции на хлор.

8. Проба на сернистый ангидрид. 10 мл аккумуляторной кислоты разбавляют до 100 мл водой, охлаждают, прибавляют 1 мл раствора крахмала и 0,15—0,2 мл 0,1N раствора иода. Должно быть ясное синее окрашивание.

9. Реакция на металлы, осаждаемые сероводородом и сернистым аммонием, кроме Pb , Al и Fe . 25 мл кислоты упаривают в платиновой (или фарфоровой) чашке до 1—1,5 мл, затем прибавляют 20 мл воды, нагревают 15 мин. на водя-

ной бане, охлаждают, приливают 20 мл спирта и оставляют стоять 2—3 часа, после чего отфильтровывают выпавший PbSO_4 , к фильтрату прибавляют несколько капель HNO_3 , кипятят и осаждают аммиаком полуторные окислы. Фильтрат после полуторных окислов не должен давать осадка и потемнения с сероводородной водой или 2%-ным раствором Na_2S .

XVIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Характерные реакции. К раствору дифениламина¹ в пробирке осторожно по стенкам приливают азотную кислоту так, чтобы жидкость не смешивалась. На месте соприкосновения жидкостей через несколько минут появляется синее (vasилькового цвета) окрашивание.

Раствор индиго в серной кислоте быстро обесцвечивается азотной кислотой (как и другими окислителями).

При нагревании разбавленной азотной кислоты с медными опилками и с крепкой серной кислотой выделяются красно-бурые пары двуокиси азота.

Примеси, содержащиеся в азотной кислоте, можно выявить следующими простыми реакциями.

Чистая азотная кислота должна выпариваться на часовом стеклышке без остатка. В случае содержания хлористых соединений азотнокислое серебро дает белый осадок хлористого серебра.

Наличие сернокислых солей показывает белый осадок, выпадающий от прибавления азотнокислого бария. Появление синего осадка от прибавления желтой кровяной соли говорит о загрязнении кислоты соединениями железа.

Приводим ниже стандартные методы испытания технических сортов азотной кислоты.

1. Определение содержания слабой азотной кислоты HNO_3 . Отвещивают 5 г кислоты в маленьком стаканчике с притертой пробкой, переносят стаканчик (открыв его) в стакан с дистиллированной водой, взбалтыванием смешивают кислоту с водой, прибавляют избыток (50 мл) 1N раствора едкой щелочи, несколько капель метилоранжа и оттитровывают избыток щелочи 1N раствором серной или соляной кислоты; определение производят не менее 2 раз (расхождения не должны превышать 0,1 мл) и берут среднее из них.

1 мл 1N раствора едкой щелочи соответствует 0,06302 г HNO_3 .

2. Определение твердого остатка. В стаканчике с притертой пробкой отвещивают (на технических весах с точностью до 0,1 г) 50—100 г испытуемой кислоты, переводят ее в небольшую, точно взвешенную платиновую или фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане.

Во избежание попадания пыли и сора извне над чашечкой помещают большую стеклянную воронку.

По испарении кислоты остаток слабо прокаливают (для разложения азотнокислых солей) и по охлаждению взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса.

3. Определение содержания крепкой азотной кислоты HNO_3 . Стеклянную ампулку с длинным капиллярным концом точно взвешивают, затем нагревают на маленьком пламени и опускают конец в кислоту. Набрав таким образом не более 2—3 г кислоты, кончик ампулки запаивают и ампулку с кислотой взвешивают. Взвешенную ампулку помещают в склянку с притертой пробкой емкостью около 400 мл, в которую налито 100—150 мл дистиллированной воды, и стеклянной палочкой раздавливают ампулку. Тщательно раздробляют все кусочки капилляра и перемешивают. После этого прибавляют избыток 1N раствора едкой щелочи, несколько капель метилоранжа и оттитровывают избыток щелочи 1N серной или соляной кислотой. Определение делают не менее 2 раз (расхождения не должны превышать 0,1 мл) и берут среднее из них.

1 мл 1N раствора едкой щелочи соответствует 0,06302 г HNO_3 .

Примечания. 1. Вместо ампулки можно пользоваться также пипеткой Люнг-Рея.

2. Ввиду возможного попадания в крепкую азотную кислоту некоторого количества серной кислоты и увеличения таким образом процента HNO_3 при

¹ Раствор состоит из 0,5 г дифениламина, 100 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды.

определении по вышеуказанному методу необходимо произвести качественную пробу на серную кислоту и в случае ее обнаружения также и количественное определение.

Качественное определение H_2SO_4 . 5 мл испытуемой кислоты разбавляют до 200 мл, нагревают до кипения и прибавляют 2–3 мл 5%-ного раствора $BaCl_2$.

Появление раствора указывает на присутствие серной кислоты.

Количественное определение H_2SO_4 . Навеску около 20 г испытуемой азотной кислоты выпаривают на водяной бане до прекращения выделения паров азотной кислоты.

Остаток растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,25 мл соляной кислоты уд. веса 1,19, нагревают до кипения и осаждают небольшим избытком 5%-ного раствора $BaCl_2$. Оставляют стоять на водяной бане 3–4 часа, после чего осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают водой до удаления следов хлора, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Из найденного по предыдущему процента содержания HNO_3 вычитают

$$\frac{\text{Вес } BaSO_4 \cdot 0,54 \cdot 100}{b}$$

где 0,54 — множитель для перевода веса $BaSO_4$ на эквивалентный вес HNO_3 ,
b — навеска азотной кислоты.

4. Определение двуокиси азота N_2O_4 . Навеску в 20 г испытуемой кислоты вливают в предварительно подогретый до $40^\circ C$ раствор, составленный из 20 мл 0,1N раствора перманганата и 100 мл воды. По охлаждении до комнатной температуры прибавляют 1 г иодистого калия и оттитровывают выделившийся под 0,1N раствором гипосульфита. Разность между числом миллилитров $KMnO_4$ и $Na_2S_2O_3$ отвечает содержанию N_2O_4 .

1 мл 0,1N раствора $KMnO_4$ соответствует 0,00462 г N_2O_4 .

5. Определение твердого остатка — см. «Методы контроля слабой кислоты»

XIX. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Определить соляную кислоту можно следующими простыми характерными реакциями. Если стеклянную палочку смочить аммиаком и поднести к раскрытой склянке с дымящей соляной кислотой, то появятся белые пары хлористого аммония.

От прибавления к соляной кислоте раствора азотиокислого серебра (ляписа) выпадает творожистый осадок хлористого серебра $AgCl$, не растворимый в кислотах, но легко растворимый в аммиаке и гипосульфите.

Присутствие примесей узнают по следующим простым реакциям.

Присутствие серной кислоты и ее солей узнают по белому осадку, появляющемуся от прибавления к испытуемому препарату водного раствора хлористого бария.

При пропускании сероводорода через предварительно разведенную соляную кислоту не должно образовываться коричневой или желтой мути. Коричневая чуть показывает присутствие свинца или меди, а желтая — мышьяка.

Приводим стандартные методы испытания технической соляной кислоты.

1. Определение HCl . Около 25 г соляной кислоты отвешивают в бюксе, переводят в мерную колбу на 250 мл и разбавляют до метки. Тщательно размешав раствор, отбирают пипеткой 50 мл его в колбу Эрленмейера и титруют 1N раствором $NaOH$ в присутствии индикатора метилоранжа.

1 мл 1N раствора $NaOH$ соответствует 0,03647 г HCl .

Из полученного титрованием процентного содержания HCl вычитывают процентное содержание SO_3 (определенное по п. 2), пересчитанное на HCl .

1% SO_3 соответствует 0,9% HCl .

2. Определение SO_3 . 50 мл раствора (п. 1) пипеткой переводят в стакан емкостью в 400 мл, разбавляют водой до 100 мл, осторожно нейтрализуют содой, не содержащей серной кислоты, прибавляют соляной кислоты (также не содержащей серной кислоты) уд. веса 1,19 из расчета 1 мл на 300 мл раствора и, доведя раствор до кипения, осаждают 10 мл кипящего 5%-ного раствора хлористого бария, который приливают сразу в один прием. Стакану с охлажден-

ным BaSO_4 дают постоять на водяной бане не более 2 час., фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой до исчезновения реакции на хлор, сжигают осадок (можно влажный) и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса.

При отсутствии платинового тигля можно пользоваться и фарфоровым, но при этом осадок должен быть предварительно высушен в сушильном шкафу.

Коэффициент пересчета BaSO_4 на SO_3 — 0,343.

3. Определение Fe 50 мл раствора (п. 1) помещают в стакан емкостью в 250 мл, прибавляют 1 мл HNO_3 уд. веса 1,2 (не содержащей Fe), нагревают до кипения и кипятят 2—3 мин.

По остыванию раствор переводят в мерную колбу на 500 мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают; 10 мл полученного раствора помещают в цилиндре на 50 мл с притертой пробкой. Туда же помещают 10 мл 10%-ной NH_4CNS , 0,5 мл HNO_3 уд. веса 1,2 (не содержащей Fe), 0,5 мл 20%-ной H_2SO_4 (также не содержащей Fe), 10 мл изоамилового спирта и хорошо взбалтывают.

На другой цилиндр такого же диаметра прибавляют то же количество азотной и серной кислот, роданистого аммония, изоамилового спирта и из бюретки типового раствора железа, содержащего в 1 мл 0,00001 г Fe, до уравнения окраски слоев спирта в обоих цилиндрах. Сравнение окрасок производится каждый раз после взбалтывания содержимого обоих цилиндрков. Равенство объемов в цилиндрах поддерживается прибавлением воды. В случае слишком интенсивной окраски спиртового слоя анализируемый раствор разбавляют сильнее. Содержание Fe (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{0,00001 \cdot a \cdot 250 \cdot 400 \cdot 100}{10 \cdot 50 \cdot m} = \frac{0,25a}{m},$$

где a — число миллилитров типового раствора железа,

m — навеска.

П р и м е ч а н и я. 1. При отсутствии изоамилового спирта можно пользоваться эфиром, при этом не взбалтывают, а осторожно перемешивают жидкости перевертыванием несколько раз цилиндра.

2. Для приготовления типового раствора железа растворяют 0,863 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, к которой прибавлено 4 мл серной кислоты уд. веса 1,84, и доводят водой до 1 л (приготовление ведут в мерной колбе). 10 мл полученного раствора переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл приготовленного таким образом раствора содержит 0,00001 г Fe.

Разбавленный раствор годен только в течение 1—2 дней после его приготовления.

XX. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Характерная реакция. Если фосфорную кислоту нейтрализовать щелочью и прибавить азотнокислое серебро, то выпадает желтый осадок фосфорнокислого серебра.

П р и сутствие примесей можно установить на основании следующих испытаний.

1. Смешивают 2 мл испытуемого препарата с таким же количеством крепкой серной кислоты. При осторожном приливании 1 мл раствора железного купороса в случае отсутствия азотной кислоты не должно образоваться окрашенной зоны.

2. Через испытуемую фосфорную кислоту пропускают сероводород, затем прибавляют аммиак до щелочной реакции и приливают щавелевокислый и сернистый аммоний. В случае отсутствия металлов в испытуемой кислоте не должно произойти никакого изменения.

3. В случае отсутствия водородных и фосфористых кислот разбавленная водой фосфорная кислота не должна изменяться от прибавления раствора AgNO_3 , даже при нагревании.

Приводим ниже стандартные методы испытания фосфорной кислоты.

1. Определение плотности кислоты. Для обоих сортов («А» и «Б») производится ареометром или линкометром при $20/4^{\circ}\text{C}$.

2. Определение содержания ортофосфорной кислоты. Для сорта «А». Производится по цитратному методу Бетхер-Багнера следующим образом. Пробу

взвешивают, отбирают пипеткой 10 мл фосфорной кислоты в стаканчик с притертой крышкой и взвешивают. Навеску переносят в мерную колбу на 500 мл, доводят дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают и фильтруют через сухой, плотный фильтр в сухой стакан. Фильтрат служит для определения ортофосфорной кислоты и суммы пиро- и метафосфорных кислот. Для определения ортофосфорной кислоты из фильтрата отбирают пипеткой 5 мл кислоты в стакан на 200 мл, затем прибавляют 15 мл раствора лимонокислого аммония (реактив № 2), нейтрализуют аммиаком, предварительно прибавив 2–3 капли фенолфталеина. Затем медленно приливают по капле 30 мл магнезиальной смеси (реактив № 1) и через несколько минут 25 мл 25%-ного аммиака (пл. 0,91).

Раствор оставляют на 12–16 час. или перемешивают непрерывно в течение получаса, затем дают отстояться 2 часа.

Осадок фильтруют через плотный беззольный фильтр и промывают 2,5%-ным аммиаком. Промывных вод должно быть не более 100 мл. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, вначале осторожно подсушивают, медленно охлаждают, затем прокаливают на муфеле до постоянного веса и по охлаждении в экскаторе взвешивают.

Содержание H_3PO_4 (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,8806 \cdot 100 \cdot 100}{n} = \frac{a \cdot 8806}{n},$$

где a — вес $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

n — навеска кислоты.

Реактивы. № 1. Магнезиальная смесь (щелочная). 55 г хлористого магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 70 г хлористого аммония растворяют в воде, прибавляют 250 мл 10%-ного раствора аммиака (пл. 0,96) и доводят объем до 1 л. Полученный раствор хорошо взвешивают и фильтруют.

№ 2. Лимонокислый аммоний. 500 г кристаллической лимонной кислоты (свободной от серной, щавелевой и винной кислот, известни и тяжелых металлов) растворяют в 25%-ном аммиаке (пл. 0,91) до нейтральной реакции (приблизительно в 600 мл), доводят объем до 1 л и фильтруют.

Для сорта «Б». Точно отвешивают около 1 мл кислоты и разбавляют 25 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают до 15°C и титруют при этой температуре нормальной щелочью, прибавив 3 капли метилоранжа.

1 мл 1N KOH соответствует 0,09806 г H_3PO_4 .

Содержание H_3PO_4 (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,09806 \cdot 100}{n},$$

где a — число миллилитров 1N щелочки, пошедших на титрование,

n — навеска кислоты.

3. Определение содержания взвешенных частиц. Для сорта «А». Навеску около 10 г кислоты (с точностью до 0,1 г) разбавляют 100 мл дистиллированной воды и фильтруют через высушенный при 105° и доведенный до постоянного веса стеклянный фильтр-тигель. Осадок промывают водой до тех пор, пока фильтрат не будет показывать на лакмус нейтральную реакцию, затем фильтр с осадком высушивают при 105° до постоянного веса.

Содержание взвешенных частиц (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{(b-a) \cdot 100}{n},$$

где b — вес фильтра с осадком,

a — вес фильтра,

n — навеска кислоты.

4. Определение содержания сульфатов. Для сортов «А» и «Б». Навеску около 50 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 500 мл, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют. К 200 мл нагревенного до кипения фильтрата прибавляют 10 мл 10%-ного нагревенного до кипения раствора хлористого бария и оставляют на ночь.

Раствор фильтруют, осадок промывают, сушат, прокаливают и взвешивают.

Содержание SO_4^{2-} (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,4115 \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot n} = \frac{a \cdot 0,4115 \cdot 250}{n},$$

где a — вес BaSO_4 ,

n — навеска кислоты.

5. Определение пиро- и метафосфорных кислот. Для сорта «А». К 5 мл фильтрата, полученного по п. 2 раздела методов испытаний, прибавляют 15 мл HCl (пл. 1,19) и 30 мл дистиллированной воды, кипятят в течение получаса и определяют H_3PO_4 по вышеописанному методу Бетхер-Вагнера.

Содержание пиро- и метафосфорных кислот (в процентах) в пересчете на ортоокислоту вычисляют по формуле:

$$a - b,$$

где a — содержание H_3PO_4 в процентах, полученное в данном определении,

b — содержание H_3PO_4 в процентах, полученное при определении по п. 2 раздела методов испытаний.

6. Качественная пробы на метафосфорную кислоту. Для сорта «Б». Кислоту разбавляют 10-кратным (по объему) количеством воды и прибавляют по каплям 2%-ный раствор альбумина. Муты не должно быть.

П р и м е ч а н и е. Раствор альбумина должен быть прозрачным.

7. Определение содержания хлоридов. Для сортов «А» и «Б». Навеску ровно в 10 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 500 мл, доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Из полученного раствора берут 25 мл, прибавляют 0,5 мл свободной от хлора азотной кислоты пл. 1,15 и 1 мл 0,1N раствора AgNO_3 .

Образующаяся через 20 мин. опалесценция не должна быть большие опалесценции типового раствора, содержащего в том же объеме дистиллированной воды, подкисленной 0,5 мл свободной от хлора азотной кислоты (пл. 1,15), 1 мл 0,1N раствора AgNO_3 и 0,25 мл хлор-иона.

П р и м е ч а н и е. Для приготовления типового раствора С1 растворяют 1,509 г высущенного при 100°C химически чистого хлористого аммония в дистиллированной воде и полученный раствор доводят до 1 л — раствор А.

25 мл раствора А доводят водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,25 мл хлора.

8. Качественная пробы на фтор. 2 мл фосфорной кислоты помещают в маленькую фарфоровую чашечку, прибавляют 3 капли фенолфталеина и, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, присыпают небольшими порциями прокаленный порошок окиси кальция (не содержащий фтора) до порозовения (избыток не мешает).

Полученную смесь сушат в термостате 30—35 мин. при температуре $60—70^\circ\text{C}$. Затем сухой порошок переносят в платиновый тигель диаметром в 2,5—3 см, обливается 5 мл серной кислоты пл. 1,84, покрывают тигель часовым стеклом, на выпуклой части которого предварительно был нанесен тонкий слой воска со сделанной на нем надписью (должна доходить до стекла). На часовое стекло наливают воды и нагревают тигель на водяной бане 15—20 мин. при температуре $60—65^\circ\text{C}$. В присутствии фтора надпись вытравливается на стекле.

9. Определение содержания тяжелых металлов (кроме железа). Для сорта «А». Навеску ровно в 10 г кислоты (с точностью до 0,01 г) переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. 5 мл полученного раствора разбавляют 30 мл дистиллированной воды, нейтрализуют (пробуя на лакмус) аммиаком пл. 0,96, прибавляют 1 мл уксусной кислоты (1 : 1), 5 мл сероводородной воды и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Коричневая окраска раствора не должна превышать окраску, получающуюся при тех же условиях от 0,15 мл свинца.

Для сорта «Б». Навеску ровно в 15,4 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят дистиллированной водой до метки. 10 мл полученного раствора подкисляют 1 мл разведенной соляной кислоты пл. 1,05, нагревают до 50°C , прибавляют 10 мл дистиллированной воды и 20 мл сероводородной соды и оставляют стоять полчаса при температуре не ниже 35°C .

Не должно получаться темного осадка или потемнения жидкости.

Приимечание. Для приготовления типового раствора Pb растворяют 1,831 г химически чистого уксусно-кислого свинца Pb (CH₃COO)₂ · 3H₂O в 1 л дистиллированной воды, подкисляют 1 мл ледяной кислоты — раствор А.

5 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,05 мг свинца.

10. Определение содержания мышьяка. Для сорта «А». Навеску ровно в 7 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. К 10 мл полученного раствора прибавляют 40 мл химически чистой, без мышьяка, серной кислоты (1 : 7), прибавляют воды до 50 мл и полученный раствор вносят в аппарат Зандер-Блека¹, прибавляют 2 капли 10%-ного раствора двуххлористого олова и 6 г свободного от мышьяка металлического цинка. Через час-полтора окраска пропитанной суклей бумаги не должна быть интенсивнее окраски бумаги, получающейся при тех же условиях от 0,007 мг As и 0,07 г 70%-ной фосфорной кислоты, свободной от мышьяка и азотной кислоты.

Для сорта «Б». К навеске ровно в 7 г кислоты (с точностью до 0,1 г) прибавляют 40 мл химически чистой, без мышьяка, серной кислоты (1 : 7) и определение ведут таким же образом, как и для сорта «А».

Окраска пропитанной суклей бумаги не должна быть интенсивнее окраски, получающейся при тех же условиях от 0,007 мг As и 7 г 65%-ной фосфорной кислоты, свободной от мышьяка и азотной кислоты.

Приимечание. Для приготовления типового раствора As растворяют 0,933 г химически чистого As₂O₃ в необходимом для растворения количестве 10%-ного раствора едкого натра и доводят до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А доводят водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,007 мг As.

11. Определение содержания железа. Для сорта «А». Навеску ровно в 5 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. 5 мл раствора нейтрализуют аммиаком пл. 0,96, прибавляют 1 мл аммиака, доводят водой до 40 мл и прибавляют 5 мл свежеприготовленной сероводородной воды. Зеленая окраска раствора не должна быть интенсивнее окраски типового раствора, содержащего в таком же объеме 1 мл аммиака, 5 мл сероводородной воды и 0,0126 мг железа.

Для сорта «Б». Навеску ровно в 12,5 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора берут 5 мл и определение содержания железа ведут таким же образом, как для сорта «А».

Приимечание. Для приготовления типового раствора Fe растворяют 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов в дистиллированной воде, подкисляют 4 мл химически чистой серной кислоты пл. 1,84 и доводят дистиллированной водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг железа. Раствор Б годен только в день его приготовления.

12. Определение содержания нитратов. Для сортов «А» и «Б». 2 мл 25%-ной фосфорной кислоты смешивают в пробирке с 2 мл серной кислоты пл. 1,84. После охлаждения осторожно прибавляют по стеклам пробирки 1 мл раствора химически чистого железного купороса так, чтобы не произошло перемешивания слоев.

После погружения пробирки в холодную воду (10—15°) на границе обоих слоев не должно появляться бурого окрашивания.

Приимечания. I. Приготовление 25%-ного раствора фосфорной кислоты:

Для сорта «А». Навеску ровно в 35,7 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

Для сорта «Б». Навеску ровно в 38,5 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

¹ Тредвелл, Количественный анализ, т. II, стр. 155, 1927.

2. Приготовление раствора железного купороса (применяют свежеприготовленный раствор химически чистого железного купороса):

1 часть химически чистого железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

1 часть дистиллированной воды;

1 часть разведенной химически чистой серной кислоты пл. 1,110—1,114.

13. Определение веществ, восстанавливающих KMnO_4 . Для сорта «Б». Навеску ровно в 38,5 г кислоты (с точностью до 0,1 г) переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

10 мл полученного раствора разбавляют 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 1 мл 0,1N раствора KMnO_4 и оставляют стоять 15—20 мин.

Розовая окраска не должна совершенно исчезать.

14. Определение содержания солей щелочных и щелочноземельных металлов. Для сортов «А» и «Б». Точную навеску (около 3 г) кислоты переносят в мерную колбу на 200 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 65 мл раствора уксуснокислого химически чистого свинца (300 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на 1 л) и доводят дистиллированной водой до метки.

Содержимое колбы взбалтывают, отфильтровывают 100 мл и через полученный фильтрат пропускают сероводород для осаждения свинца. Осадок отфильтровывают и промывают 20 мл дистиллированной воды. К фильтрату прибавляют 2 капли химически чистой серной кислоты пл. 1,84, выпаривают в платиновой чашке досуха и остаток слабо прокаливают и взвешивают. Проводяя контрольную пробу при тех же условиях с 3 г химически чистой свободной от щелочи фосфорной кислоты.

Содержание сернокислых солей (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{(a-b) \cdot 2 \cdot 100}{n},$$

где a — вес солей, полученный в результате анализа,

b — вес солей контрольного опыта,

n — навеска кислоты.

15. Определение содержания низших окислов фосфора. Для сорта «А». Не определяется.

Для сорта «Б». При нагревании 5 мл 5%-ного раствора фосфорной кислоты с 5 каплями раствора AgNO_3 (1:50) и избытком раствора аммиака не должно появляться бурого или черного окрашивания.

Примечание. Приготовление 5%-ного раствора фосфорной кислоты:

Для сорта «Б». Навеску, равную 7,7 г (с точностью до 0,1 г), переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

XXI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Характерные реакции. 1) Спиртовой раствор борной кислоты горит зеленым пламенем (несветящееся пламя газовой горелки окрашивается борной кислотой в характерный зеленый цвет). 2) К двум порциям по 10 мл водного раствора борной кислоты прибавляют по 1 капле метилоранжа; к одной из этих порций прибавляют 1 каплю 1N раствора HCl , к другой — 1 каплю 1N раствора NaOH — в обоих случаях должна наблюдаться перемена окраски.

Присутствие примесей. 1) Наличие солей соляной кислоты узнают по опалесценции, наступающей немедленно после прибавления к подкисленному азотной кислотой насыщенному раствору борной кислоты раствора азотнокислого серебра (20 мл H_3BO_3 , 2 мл HNO_3 , уд. веса 1,15 и 2 мл 0,1N AgNO_3). 2) Наличие солей серной кислоты узнают по появлению мутти или осадка в течение 5 мин. после прибавления к подкисленному соляной кислотой раствору хлористого бария (20 мл H_3BO_3 , 2 мл HCl уд. веса 1,12 и 1 мл 0,1N BaCl_2).

Проводим стандартные методы испытания технической борной кислоты.

1. Определение влаги. 2 г растертой в ступке борной кислоты в стаканчике (с притертой пробкой для взвешивания) сушат в течение суток в экскаваторе над серной кислотой.

2. Определение нерастворимого остатка. Навеску борной кислоты около 20 г растворяют в достаточном количестве горячей воды, нерастворимое переводят на беззольный фильтр и тщательно промывают горячей водой, собирая

фильтрат и промывные воды в мерную колбу на 1 л. Промытый и высушенный фильтр с осадком сжигают в фарфоровом тигле, прокаливают и взвешивают.

Фильтрат, находящийся в мерной колбе, по охлаждении дополняют водой до метки, хорошо перемешивают и оставляют для определения борной кислоты.

3. Определение борной кислоты. Отмеривают выверенной пипеткой 50 см³ раствора, приготовленного при определении по п. 2, прибавляют к нему 3 капли фенолфталеина, около 50 см³ глицерина и титруют 0,5N раствором NaOH до появления розового окрашивания. Затем прибавляют еще 10 см³ глицерина (обыкновенно при этом происходит обесцвечивание раствора) и титруют далее 0,5N раствором NaOH опять до розовой окраски. После этого продолжают прибавление глицерина и титрование щелочью до тех пор, пока новое прибавление 10 см³ глицерина не будет вызывать исчезновения красной окраски.

Глицерин необходимо применять предварительно нейтрализованный щелочью с индикатором фенолфталеином.

1 см³ 0,5N раствора NaOH соответствует 0,031 г H₃BO₃.

4. Реакция на тяжелые металлы и железо. 10 см³ 2%-ного раствора борной кислоты доводят аммиаком до щелочной реакции, после чего прибавляют 1,2 см³ сероводородной воды; при этом допускается слабое побурение раствора.

XXII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Характерная реакция. При нагревании уксусной кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты выделяется ароматный уксусный эфир.

Приводим стандартные методы испытания технической уксусной кислоты.

1. Внешний вид. Испытуемую кислоту перемешивают, отбирают 10 мл в пробирку 150 × 20 мм и сравнивают с равным объемом дистиллированной воды в такой же пробирке. Обе жидкости при рассматривании по диаметру пробирки в проходящем свете должны быть одинаково прозрачны и не содержать взвешенных частиц.

2. Определение уксусной кислоты. В стаканчике с притертой пробкой отвешивают около 10 г кислоты (точная навеска), переносят в мерную колбу и разбавляют до 100 мл водой. 20 мл раствора титруют 1N раствором едкого натра с фенолфталеином до появления слаборозовой окраски.

1 мл 1N раствора NaOH соответствует 0,06003 г уксусной кислоты.

При расчете получается условное содержание уксусной кислоты. Для определения истинного содержания уксусной кислоты необходимо учесть расход едкого натра на титрование муравьиной кислоты. Полученное количество муравьиной кислоты в процентах помножается на 1,30 и произведение вычитается из условного содержания уксусной кислоты.

3. Определение ацетальдегида CH₃CHO. 50 мл испытуемой кислоты нейтрализуют при сильном охлаждении 300 мл 3N раствора соды (Na₂CO₃), после чего из раствора отгоняют 20 мл жидкости. Остаток в перегонной колбе употребляют для определения муравьиной кислоты.

К 2 мл отгоненной жидкости в случае I сорта или 2 мл разбавленного в 25 раз отгона при II сорте прибавляют 2 мл ректифицированного спирта и 1 мл фуксиносернистой кислоты (реактив Молера).

Получающаяся через 30 мин. окраска не должна быть интенсивней окраски типового раствора, содержащего в том же объеме 1 мл реактива Молера, 2 мл 0,01%-ного типового альдегидного раствора и 2 мл 50%-ного спирта.

Примечания. 1. Для приготовления необходимых типовых растворов альдегида исходный 1%-ный альдегидный раствор готовят следующим образом. Из стеклянной капиллярной трубочки выдувают шарик (ампулку) емкостью около 2 мл, взвешивают его, затем наполняют свежеперегнанным альдегидом (фракция 20,8—21°C), запаивают и опять взвешивают. Полученную в весе разницу делят на 0,7830 (удельный вес альдегида при 15°C) и получают объем навески, выраженный в миллилитрах. Ампулку вносят в толстостенную склянку с притертой пробкой, содержащую такое количество 50%-ного спирта, чтобы получился 1%-ный раствор, закрывают склянку пробкой и сильно встряхивают, чтобы разбить ампулку. Из полученного таким образом 1%-ного раствора альдегида готовят путем соответствующего разведения 50%-ным спиртом требуемые типовые растворы. Эти типовые растворы хранятся в оранжевых склянках и по возможности в холодном месте.

2. Приготовление реактива Молера. В склянку емкостью около 1,5 л с хорошо притертой пробкой вливают 150 мл свежеприготовленного раствора фуксина (1 часть фуксина на 1000 частей воды). Туда же вливают 100 мл также свежеприготовленного раствора кислого сернистокислого натрия (пл. 1,3082 при 15° С). Последний готовится пропусканием сернистого газа SO_2 в водный раствор кислого углекислого натрия NaHCO_3 .

Смесь хорошо взбалтывают, затем прибавляют 100 мл дистиллированной воды и, наконец, 15 мл чистой серной кислоты (пл. 1,84), хорошо все взбалтывают и оставляют на 10—12 час., пока реактив не сделается совершенно бесцветным.

4. Определение муравьиной кислоты HCOOH . Остаток в колбе после отгонки альдегида (п. 3) переносят в мерную колбу и раствор доводят до 500 мл. К 100 мл раствора приливают липеткой 50 мл 0,1N раствора перманганата и нагревают на кипящей водяной бане 15 мин. По охлаждении вносят 2 г иодистого калия и 50 мл серной кислоты (1 : 10). Через 10 мин. титруют выделившийся иод 0,1N раствором гипосульфита.

Параллельно ставится глухой опыт с водой в тех же условиях.

Процентное содержание муравьиной кислоты вычисляется по формуле:

$$\text{Процент } \text{HCOOH} = \frac{(a-b) \cdot 0,002301 \cdot 50}{100 \cdot 50} \cdot 100$$

где a — число миллилитров 0,1N раствора гипосульфита, израсходованных на титрование 50 мл 0,1N раствора KMnO_4 в глухом опыте,

b — число миллилитров 0,1N раствора гипосульфита, израсходованных на титрование при испытании уксусной кислоты,

0,002301 — количество муравьиной кислоты в граммах, соответствующее 1 мл 0,1N раствора KMnO_4 .

5. Определение серной кислоты SO_4^{2-} . К 50 мл кислоты прибавляют 0,01 г химически чистого углекислого натрия и выпаривают в платиновой чашке на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 5—7 мл воды, фильтруют и доводят объем до 10 мл, прибавляют 1 мл соляной кислоты (1 : 20) и 1 мл раствора хлористого бария (10%).

Образующаяся через 10 мин. муть не должна быть больше муты типового раствора, содержащего в том же объеме 0,01 г химически чистого углекислого натрия, 1 мл соляной кислоты (1 : 20), 1 мл раствора хлористого бария (10%) и для кислоты I сорта 0,25 мг SO_4^{2-} и II сорта — 0,50 мг SO_4^{2-} .

Примечание. Для приготовления типового раствора SO_4^{2-} растворяют в воде 0,739 г высущенного при 100° С химически чистого сернокислого натрия и раствор доводят до 1 л — раствор А.

20 мл раствора А доводят до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,1 мг SO_4^{2-} .

6. Определение хлоридов Cl' . 10 мл кислоты смешивают с 30 мл воды, прибавляют 3 мл азотной кислоты (пл. 1,15) и 1 мл 0,1N раствора азотнокислого серебра. Образующаяся через 10 мин. опалесценция не должна быть больше опалесценции типового раствора, содержащего в том же объеме те же количества HNO_3 , AgNO_3 и для кислоты I сорта 0,04 мг Cl' и II сорта — 0,10 мг Cl' .

Примечание. Для приготовления типового раствора Cl' растворяют в воде 0,824 г слегка прокаленного химически чистого NaCl и объем доводят водой до 1 л — раствор А.

20 мл раствора А доводят водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг Cl' .

7. Определение тяжелых металлов (группы H_2S). 10 мл испытуемой кислоты выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 5 каплях ледяной уксусной кислоты и раствор смывают 10 мл воды в колбочку; прибавляют 10 мл свежеприготовленной сероводородной воды. Получающаяся через 10 мин. темная окраска не должна быть интенсивней окраски типового раствора, содержащего в том же объеме 5 капель ледяной уксусной кислоты, 10 мл сероводородной воды и для кислоты I сорта 0,05 мг Pb и II сорта — 0,10 мг Pb .

Примечания. 1. Для приготовления типового раствора Pb растворяют 1,831 г свежеперекристаллизованного химически чистого уксуснокислого свинца [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] в воде, подкисленной 1 мл ледяной уксусной кислоты, и раствор доводят водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 200 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,05 мг Pb.

2. Испытания на отсутствие тяжелых металлов гр. HgS (в том числе и ртути) и мышьяка в кислоте, предназначенней для целей пищевых и фармацевтических, — см. государственную фармакопею — уксусная кислота.

8. Железо Fe. 10 мл испытуемой кислоты разбавляют 25 мл воды, прибавляют 10 капель азотной кислоты (пл. 1,4), не содержащей железа, кипятят 2 мин. и по охлаждении переводят раствор в цилиндр с притерпой пробкой емкостью в 50 мл. Прибавляют 5 мл 4N раствора роданистого аммония и сравнивают получающуюся окраску с окраской типового раствора, содержащего те же количества воды, азотной кислоты, роданистого аммония, к которому из бюретки прибавляют по каплям типовой раствор железа, содержащий в 1 мл 0,01 мг Fe. По числу миллилитров типового раствора вычисляют содержание железа.

Причечане. Для приготовления типового раствора Fe растворяют 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 мл серной кислоты (пл. 1,84), и доводят водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг Fe.

Раствор Б годен только в день его приготовления.

9. Определение нелетучего остатка. В платиновой чашке выпаривают до суха на водяной бане 95 мл (около 100 г) испытуемой кислоты. Остаток сушат при 105—110° С, охлаждают и взвешивают.

Вес остатка не должен превышать для кислоты I сорта 5 мг и II сорта — 10 мг.

10. Вещества, восстанавливающие перманганат. Испытание для I сорта. 2 мл кислоты разводят 10 мл воды и прибавляют 0,1 мл 0,1N раствора перманганата. Розовая окраска не должна совсем исчезнуть или переходить в коричневую в течение получаса. Параллельно следует ставить глухой опыт в тех же условиях с водой.

Испытание для II сорта. 2 мл кислоты разводят 10 мл воды и прибавляют 1 мл 0,1N раствора перманганата. Розовая окраска не должна совсем исчезнуть или переходить в коричневую в течение 5 мин. Параллельно следует ставить глухой опыт в тех же условиях с водой.

11. Проба на разведение. 10 мл кислоты разводят 30 мл воды. В течение первого часа не должно появляться мути.

12. Проба на содержание солей меди. 25 мл кислоты выпаривают в фарфоровой чашке приблизительно до 0,1 первоначального объема и прибавляют избыток аммиака. Не допускается голубое окрашивание раствора.

13. Проба на содержание свинца. К раствору 1 мл кислоты и 5 мл винного спирта прибавляют несколько капель слабой серной кислоты. Не допускается появление осадка или мути.

14. Проба на содержание серной кислоты и ее солей. К раствору кислоты в дистиллированной воде (1:10) прибавляют несколько капель раствора хлористого бария. Не допускается появление осадка и мути.

15. Проба на содержание соляной кислоты и ее солей. К раствору кислоты в дистиллированной воде (1:10) прибавляют несколько капель раствора азотно-кислого серебра. Не допускается образование осадка и мути.

XXIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Характерные реакции щавелевой кислоты следующие.

С солями кальция дает белый осадок щавелевокислого кальция, не растворимый в воде и уксусной кислоте.

Серная кислота разлагает щавелевую кислоту с выделением CO₂.

Азотно-кислое серебро осаждает белую щавелевосеребряную соль.

Приводим стандартные методы испытания реактивной щавелевой кислоты.

1. Ацидиметрическое определение содержания H₂C₂O₄ · 2H₂O. Из точной навески препарата (около 6 г) приготавливают 200 мл водного раствора; 50 мл этого раствора титруют в присутствии 2 капель фенолфталеина 1N раствором едкой щелочи до исчезновения слаборозового окрашивания.

1 мл 1N раствора щелочи отвечает 0,06303 г H₂C₂O₄ · 2H₂O.

2. Оксидиметрическое определение содержания $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из точной навески (около 1 г) приготавливают 100 мл водного раствора; 25 мл этого раствора подкисляют 5 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84), нагревают до 75—80° и титруют в горячем состоянии 0,1N раствором перманганата до остающегося розового окрашивания.

3. Определение нерастворимых в воде веществ. 50 г препарата растворяют в 400 мл воды, нагревают на водяной бане в течение 1 часа, фильтруют горячим через стеклянный тигель Шотта (№ 4), фарфоровый тигель с пористым дном (A_1) или тигель Гуча, промывают осадок горячей водой, сушат при 105—110° и взвешивают.

4. Определение нелетучих веществ. 5 г препарата прокаливают во взвешенном платиновом тигле сначала на малом, под конец на полном пламени бунзеновской горелки. Остаток в тигле сохраняют для определения железа.

5. Определение хлоридов Cl. 2 г препарата растворяют в 25 мл воды, если нужно, фильтруют через промытый три раза горячей водой фильтр, прибавляют 5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), не содержащей хлора, и 1 мл 0,1N раствора азотнокислого серебра. Образовавшаяся через 10 мин. опалесценция не должна быть интенсивнее опалесценции типового раствора, содержащего в том же объеме те же количества азотной кислоты, раствора AgNO_3 и следующие количества Cl:

для препарата химически чистого	0,02	мг
" " чистого для анализа	0,04	"
" " чистого	0,1	"

Для приготовления типового раствора Cl растворяют в воде 1,649 г предварительно слегка прокаленного химически чистого хлористого натрия и полученный раствор доводят водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мл Cl.

6. Определение сульфатов SO_4 . К 10 г препарата в платиновом тигле прибавляют 0,5 мл 2%-ного раствора соды, высушивают на водяной бане и прокаливают в электрической печи, на пламени спиртовой горелки или на газовой горелке, поместив тигель в отверстие асбестового листа так, чтобы пламя не охватывало всего тигля, а только нижнюю его часть, — сначала на малом огне, под конец на полном пламени. Содержимое тигля растворяют в воде, нейтрализуют несколькими каплями соляной кислоты (уд. вес 1,12), не содержащей SO_4 , прибавляют еще 1 мл той же кислоты, доводят объем раствора до 40 мл, если нужно, фильтруют, нагревают до кипения и прибавляют 5 мл 10%-ного раствора хлористого бария. Образовавшийся через 5 час. осадок не должен превышать осадка в типовом растворе, содержащем в том же объеме то же количество соляной кислоты, 5 мл 10%-ного раствора BaCl_2 и следующие количества SO_4 :

для препарата химически чистого	0,1	мг
" " чистого для анализа	0,2	"
" " чистого	0,5	"

Для приготовления типового раствора на SO_4 растворяют в воде 0,734 г высшенного при 100° безводного химически чистого сернокислого натрия и полученный раствор доводят водой до 1 л — раствор А.

20 мл раствора А доводят водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,1 г SO_4 .

7. Определение тяжелых металлов. 5 г препарата вносят в предварительно хорошо вымытую, высушенную и прокаленную пробирку, приливают 8 мл химически чистой серной кислоты (уд. вес 1,84) и нагревают на небольшом пламени до тех пор, пока не окончится выделение газов; затем раствор выливают в колбочку с 15 мл воды, нейтрализуют аммиаком (около 50 мл, уд. вес 0,96), подкисляют 5 каплями ледяной уксусной кислоты и прибавляют 10 мл свежеприготовленной сероводородной воды. Появившаяся через 10 мин. темная окраска не должна быть интенсивнее окраски типового раствора, содержащего в том же объеме те же количества серной кислоты, аммиака, сероводородной воды, уксусной кислоты и следующие количества Pb:

для препарата химически чистого	0,01	мг
" " чистого для анализа	0,025	"
" " чистого	0,05	"

Для приготовления типового раствора Pb растворяют 1,831 г свежеперекристаллизованного химически чистого уксуснокислого свинца $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$ в воде, подкисленной 1 мл ледяной уксусной кислоты, и доводят раствор водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг Pb.

8. Определение железа Fe. Остаток в тигле после определения нелетучих веществ растворяют в 2 мл соляной кислоты (уд. вес 1,12) и нагревают на водяной бане для растворения возможно оставшегося в нем железа. Кислоту из тигля переливают в стаканчик, куда прибавляют несколько капель азотной кислоты (уд. вес 1,15). Раствор доводят водой до 10 мл; из них 4 мл переводят в цилиндр с притертой пробкой на 50 мл, прибавляют 5 мл 4N раствора роданистого аммония, доводят водой до 30 мл, прибавляют 10 мл изоамилового спирта, взбалтывают и сравнивают полученную окраску спиртового слоя с окраской типового раствора с тем же содержанием воды, соляной и азотной кислот, роданистого аммония и изоамилового спирта, к которому из бюреток прибавляют по каплям типовой раствор железа с содержанием 0,01 мг Fe в 1 мл. Сравнение производят всякий раз после взбалтывания обоих цилиндров. По числу миллилитров типового раствора, израсходованных на уравнивание окраски, вычисляют содержание железа в испытуемом препарате.

Для приготовления типового раствора Fe растворяют 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 мл серной кислоты (уд. вес 1,84), и доводят водой до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг Fe.

Раствор Б годен только в день приготовления.

9. Определение азота N. 2 г препарата растворяют в 20 мл воды в колбе и при легком охлаждении прибавляют 40 мл 10%-ного раствора едкого натра. Затем вносят в колбу около 0,5 г сплава Деварда, для предохранения от поглощения NH_3 извне закрывают колбу пробиркой с гуськом, содержащим 2 мл серной кислоты (1 : 3), и оставляют на 3—4 часа, по временам взбалтывая. Затем содержимое колбы разбавляют водой до 100 мл, сливают декантацией 50 мл прозрачной жидкости и прибавляют к ним 2 мл реактива Несслера. Получившаяся окраска не должна быть интенсивнее окраски типового раствора, содержащего в том же объеме 20 мл 10%-ного едкого натра и следующие количества N:

для препарата химически чистого	0,01	мг
: : : : : чистого для анализа	0,02	:
: : : : : чистого	0,05	:

Примечание. Для приготовления типового раствора растворяют 3,819 г предварительно высшенного при 100° химически чистого хлористого аммония и доводят раствор до 1 л — раствор А.

10 мл раствора А разбавляют водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг N.

Ввиду небольшой мутности сравниваемых растворов наблюдение следует производить на фоне белой бумаги в проходящем свете.

XXIV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Доброточастенность лимонной кислоты можно установить следующими простыми реакциями.

1. Испытание на винную кислоту. К концентрированному раствору лимонной кислоты прибавляют избыток едкого натра, затем марганцевокислого калия до получения розовой окраски и кипятят; в присутствии винной кислоты раствор буреет; он сохраняет цвет, если лимонная кислота была чистой.

2. Испытание на щавелевую кислоту производится прибавлением к испытуемому раствору нескольких капель раствора хлористого кальция. Помутнение или выпадение осадка является признаком наличия большего или меньшего количества щавелевой кислоты.

3. Испытание на серную кислоту производится хлористым барием (белый осадок).

XXV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ АММИАЧНОЙ ВОДЫ

1. Определение плотности производят пикнометром или ареометром для жидкостей с плотностью меньше единицы. Пробу аммиачной воды охлаждают до 20° С, ополаскивают ею цилиндр для ареометра, наполняют цилиндр испытуемой аммиачной водой и опускают ареометр. Одновременно определяют температуру аммиачной воды и, в случае отклонения от 20° С, вносят поправку на температуру согласно нижеследующей таблице:

Таблица плотностей растворов аммиака при 20°/4°

Плотность	Содержание NH ₃ (в %)	Поправка плотности на ± 1 °C	Плотность	Содержание NH ₃ (в %)	Поправка плотности на ± 1 °C
0,9295	18	0,00046	0,9101	24	0,00057
0,9229	20	0,00050	0,9040	26	0,00060
0,9164	22	0,00054	0,8980	28	0,00062

2. Определение содержания NH₃. От 12 до 15 мл аммиачной воды взвешивают с тарированным сосудом с притертой пробкой, в который предварительно налито около 30 мл дистиллированной воды. Затем раствор сливают в мерную колбу на 250 мл и доводят водой до метки. 50 мл раствора титруют 1N раствором серной кислоты. В качестве индикатора применяют метилорот. 1 мл 1N раствора серной кислоты соответствует 0,017034 г аммиака.

3. Определение нелетучего при 100° С остатка. 50—100 мл испытуемой аммиачной воды выпаривают в небольшой платиновой или фарфоровой чашечке на водяной бане досуха. Остаток высушивают при 100° С и взвешивают. Полученный вес перечисляют на 1 л раствора.

XXVI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЕДКОГО НАТРИЯ

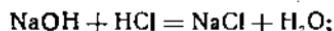
1. Определение едкого и углекислого натрия. Для производства анализа удаляют с поступившей в лабораторию пробы верхний выветрившийся слой, возможно быстрее отбирают навеску в 15 г и растворяют в свежепрокипяченной дистиллированной воде, не содержащей углекислоты. Раствор сливают в мерную колбу на 250 мл и доводят по охлаждении до метки. Титруя 25 мл этого раствора 1N соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа, определяют общую щелочность, т. е. содержание едкого и углекислого натрия. К другим 25 мл этого же раствора прибавляют 5 мл хлористого бария (10%-ного), оставляют стоять 15 мин. и затем, титруя той же соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина, определяют содержание едкого натрия.

Разность между количеством миллилитров соляной кислоты, израсходованной на первое и второе титрования, дает число миллилитров соляной кислоты, отвечающее содержанию соды.

1 мл 1N раствора HCl соответствует 0,0400 г NaOH. 1 мл 1N раствора HCl соответствует 0,0530 г Na₂CO₃.

Химизм определения едкого и углекислого натрия выражается следующими реакциями.

Первое титрование в присутствии метилоранжа показывает общую щелочность раствора:



Прибавлением хлористого бария удаляется углекислый натрий в виде BaCO₃ и последующим титрованием раствора соляной кислотой определяют количество NaOH:



XXVII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЕДКОГО КАЛИЯ

1. Определение содержания едкого калия и поташа. 20 г препарата растворяют в воде, не содержащей углекислоты, в мерной колбе на 250 мл и доводят раствор до метки. Титруя 25 мл этого раствора 1*N* соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа, определяют общую щелочность.

К другим 25 мл этого же раствора прибавляют 5 мл раствора хлористого бария (10%-ного), оставляют стоять 15 мин. и затем, титруя той же соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина, определяют содержание едкого калия.

Разность между количеством миллилитров соляной кислоты, израсходованной на первое и второе титрования, дает число миллилитров соляной кислоты, соответствующее содержанию поташа.

1 мл 1*N* раствора HCl соответствует 0,05611 г KOH. 1 мл 1*N* раствора HCl соответствует 0,0691 г K₂CO₃.

XXVIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

1. Потеря при прокаливании в двойном тигле. Навеску соды около 3 г прокаливают в двойном тигле до постоянного веса и определяют потерю веса.

2. Содержание углекислого натрия Na₂CO₃. Навеску соды около 2,5 г растворяют в дистиллированной воде и титруют 1*N* раствором серной кислоты H₂SO₄ при обыкновенной температуре; индикатор — метилоранж.

1 мл 1*N* раствора H₂SO₄ соответствует 0,053 г Na₂CO₃.

3. Содержание хлористого натрия NaCl. Метод Фольгарда. Навеску около 5 г прокаленной соды (см. определение 1) растворяют в 25 мл дистиллированной воды. Раствор осторожно пересыпают азотной кислотой и приливают из бюретки 0,1*N* раствор азотнокислого серебра AgNO₃ до полного осаждения ионов хлора (с некоторым избытком). Прибавив после этого около 3 мл насыщенного при обыкновенной температуре раствора железо-амиачных квасцов, обратно титруют 0,1*N* раствором роданистого аммония NH₄CNS до появления светлокоричневого окрашивания.

При расходе *a* мл 0,1*N* раствора AgNO₃ и *b* мл 0,1*N* раствора NH₄CNS содержание NaCl в процентах составит:

$$\frac{(a - b) \cdot 0,585}{c}$$

где *c* — навеска соды.

4. Содержание сернокислого натрия Na₂SO₄. Навеску соды около 20 г растворяют в воде, осторожно подкисляют соляной кислотой, прибавляют еще 1 мл концентрированной HCl, нагревают до кипения и осаждают кипящим 10%-ным раствором BaCl₂, дают постоять раствору на водяной бане не менее 2 час. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

XXIX. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПОТАША

1. Определение углекислого калия. Навеску поташа около 5 г растворяют в мерной колбе на 500 мл; 25 мл этого раствора титруют 0,1*N* раствором HCl в присутствии индикатора метилоранжа. Из числа миллилитров кислоты, необходимой для титрования, вычтут количество миллилитров кислоты, соответствующее содержанию в поташе Na₂CO₃, определенного (см. ниже) в виде окиси натрия Na₂O и перечисленного на Na₂CO₃. Разность пересчитывают на K₂CO₃.

2. Определение солей натрия. Раствор 10 г поташа нейтрализуют небольшим избытком соляной кислоты и освобождают от сернокислых солей осаждением хлористым барием. По отфильтровании сернокислого бария избыток хлористого бария удаляют из фильтрата чистым углекислым калием. Фильтрат от углекислого бария подкисляют соляной кислотой и выпаривают досуха. Сухую соль растирают в очень мелкий порошок и переводят в мерную колбу на 100 мл. Прибавив 5 мл воды, нагревают при помешивании; по охлаждении приливают 96%-ного спирта до $\frac{3}{4}$ объема колбы. В течение получаса колбу сильно взбалтывают, затем добавляют спирт до метки, взбалтывают еще 10 мин., после чего фильтруют. 50 мл фильтрата выпаривают досуха во взвешенной платиновой чашке,

сушат короткое время при 110—120° С, слегка прокаливают и взвешивают. После этого содержимое чашки растворяют в малом количестве воды и определяют содержание хлора титрованием 0,1N раствором AgNO₃; индикатор — K₂CrO₄.

После выпаривания 50 мл спиртового раствора остаток в чашке представляет собой смесь хлористых солей натрия и калия.

При определении в этой смеси количества хлора титрованием и перечислением хлора на хлористый натрий получается величина меньшая, чем найденная взвешиванием, соответственно имеющемуся в смеси количеству хлористого калия.

Содержание KCl и Na₂O определяется по следующим формулам:

$$\frac{(a - b) \cdot 74,6}{16,1} = c \text{ -- количество KCl в 50 мл фильтрата,}$$

$$\frac{(a - c) \cdot 100 \cdot 95 \cdot M}{d \cdot 50 \cdot 2 \cdot N} = H \text{ -- содержание Na}_2\text{O в процентах,}$$

где *a* — вес хлоридов в 50 мл спиртового раствора,

b — количество хлористого натрия по хлору, найденному титрованием,

M — молекулярный вес Na₂O,

N — молекулярный вес NaCl,

d — навеска поташа.

Этот метод основан на значительно лучшей растворимости в спирте хлористого натрия по сравнению с хлористым калием и применим при малом содержании солей натрия (не более 1% в пересчете на NaCl).

3. Определение сернокислого калия. Фильтрат от определения нерастворимого остатка (см. ниже) нейтрализуют по прибавлению метилоранжа соляной кислотой. После нейтрализации прибавляют на каждые 30 мл жидкости около 0,1 мл крепкой соляной кислоты. Кипящий раствор осаждают небольшим избытком тоже нагетого до кипения 5%-ного раствора хлористого бария.

После отстаивания осадка в течение 1 часа на водяной бане жидкость в колбе оставляют стоять еще несколько часов, лучше за ночь, на холоду. Осадок отфильтровывают, промывают, сжигают и взвешивают.

4. Определение хлористого калия. Навеску поташа в 2—3 г растворяют в воде, нейтрализуют избытком азотной кислоты и прибавляют 25 мл 0,1N раствора AgNO₃. По отстаиванию осадка последний отфильтровывают и промывают три раза водой. К соединенному фильтрату прибавляют в качестве индикатора несколько миллилитров насыщенного раствора железных квасцов, подкисляют азотной кислотой и обратно оттитровывают 0,1N раствором NH₄CNS.

1 мл 0,1N раствора AgNO₃ соответствует 0,00746 г KCl.

5. Определение влаги. Навеску поташа в 2—5 г нагревают в платиновом тигле на слабом пламени до постоянного веса. Убыль в весе соответствует содержанию влаги в поташе.

6. Определение нерастворимого остатка. Навеску поташа около 10 г растворяют в воде. Раствор нагревают и фильтруют через небольшой беззольный фильтр. После хорошей промывки фильтр с осадком сжигают, прокаливают и взвешивают. Фильтрат сохраняют для определения сернокислого калия (см. выше).

XXX. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ БРОМИСТОГО КАЛИЯ

1. Определение нерастворимых в воде веществ. 50 г препарата растворяют при нагревании в 150 см³ воды; раствор выдерживают в течение часа на водяной бане, фильтруют через тигель Гуча, стеклянный тигель Шотта (G₄) или фарфоровый тигель с пористым дном; осадок промывают горячей водой, высушивают при 105° и взвешивают.

Вес осадка не должен превышать:

для препарата химически чистого . . .	0,0025	г
" чистого для анализа . . .	0,005	"
" чистого	0,01	"

2. Определение щелочности. 5 г препарата растворяют в 30 см³ воды, титруют 0,01N раствором HCl в присутствии 1 капли метилоранжа.

0,01N HCl должно расходоваться не больше 0,75 см³ для химически чистого препарата, 2,75 см³ — для чистого для анализа препарата и 3,75 см³ — для чистого препарата.

Примечание. При определении в препарате щелочности вводится поправка на щелочность воды, взятой для растворения препарата.

3. Определение броматов BrO₃. 2 г препарата растворяют в 20 см³ воды, прибавляют 1 см³ 2%-ного раствора иодистого калия и 5 см³ 1N серной кислоты¹. Появляющаяся через 30 мин. окраска не должна быть интенсивнее окраски, получающейся в растворе того же объема, содержащем 1 см³ 2%-ного раствора иодистого калия, 5 см³ 1N серной кислоты и следующие количества BrO₃:

для препарата химически чистого	0,01 мг
чистого для анализа	0,04 "
чистого	0,1 "

Примечание. Для приготовления типового раствора BrO₃ растворяют 1,306 г предварительно высушенного в экскаторе над серной кислотой бромноватокислого калия и доводят водой раствор до 1 л — раствор А.

10 см³ раствора А разбавляют водой до 200 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,05 мг BrO₃.

4. Определение сульфатов SO₄. 10 г препарата растворяют в 30 см³ воды, а если нужно, фильтруют; раствор подкисляют 0,5 см³ соляной кислоты (уд. вес 1,12) и прибавляют 2 см³ хлористого бария (10%). Образующаяся через 40 мин. муть не должна быть интенсивнее муты, образующейся в тех же условиях в типовом растворе такого же объема, содержащем то же количество бромистого калия без серной кислоты, 0,5 см³ соляной кислоты, 2 см³ хлористого бария (10%) и следующие количества SO₄:

для препарата химически чистого	0,2 мг
чистого для анализа	0,5 "
чистого	1 "

Примечания. 1. Если не имеется препарата бромистого калия, не содержащего серной кислоты, нужно взять 40 г имеющегося препарата, растворить в 120 см³ воды, прибавить 2 см³ соляной кислоты (уд. вес 1,12) и 8 см³ раствора хлористого бария (10%). Выделившийся осадок сернокислого бария отфильтровывают через 10—12 час и в 32,5 см³ этого раствора вводят типовой раствор SO₄.

2. Для приготовления типового раствора растворяют 0,739 г высушенного при 100° С химически чистого сернокислого натрия и полученный раствор доводят водой до 1 л; 1 см³ этого раствора содержит 0,5 мг SO₄.

5. Определение азота N (общего, из нитратов, нитритов, аммиака и пр.). 4 г препарата растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 20 см³ раствора едкой щелочи (10%) и 0,5 г сплава Деварда. Реакцию ведут в колбочке на 150 см³, с закрытой пробкой с гуськом, содержащим серную кислоту (1 : 3); затем оставляют колбочку на 3 часа, по временем взбалтывая. Раствор разбавляют водой до 100 см³, сифонируют 50 см³ прозрачной жидкости и прибавляют 2 см³ реактива Несслера; образующаяся окраска не должна быть интенсивнее окраски раствора того же объема, содержащего то же количество щелочи, восстановленной сплавом Деварда в тех же условиях, и следующие количества азота:

для препарата химически чистого	0,02 мг
чистого для анализа	0,04 "
чистого	0,04 "

Примечание. Для приготовления типового раствора азота растворяют 0,382 г предварительно высушенного при 100° С химически чистого хлористого аммония и доводят раствор до 1 л — раствор А.

20 см³ раствора А разбавляют водой до 100 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,02 мг азота.

¹ При определении примесей навески испытуемого препарата следует брать с точностью до 0,1 г.

6. Определение бария Ba. 5 г препарата растворяют в 20 см³ воды, если нужно, фильтруют и прибавляют 2 см³ серной кислоты (10%); образующийся через час осадок не должен быть больше осадка, образующегося в тех же условиях в типовом растворе такого же объема, содержащем то же количество бромистого калия без бария, 2 см³ серной кислоты (10%) и следующие количества Ba:

для препарата химически чистого . . .	0,1 мг
" " чистого для анализа . . .	0,4 .
" " чистого	0,4 .

Примечания. 1. Если не имеется препарата бромистого калия, не содержащего бария, нужно взять 20 г имеющегося препарата, растворить в 80 см³ воды, прибавить 8 см³ серной кислоты (10%). Выделившийся осадок сернокислого бария отфильтровывают через 10—12 час. и в 22 см³ этого раствора вводят типовой раствор Ba.

2. Для приготовления типового раствора Ba растворяют 0,889 г перекристаллизованного химически чистого хлористого бария и полученный раствор доводят водой до 1 л; 1 см³ этого раствора содержит 0,5 мг Ba.

7. Определение кальция Ca. 5 г препарата растворяют в 20 см³ воды, если нужно, фильтруют, прибавляют 0,5 г хлористого аммония, 1 см³ насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 1 см³ раствора аммиака (10%) и нагревают до кипения. Образующийся через 30 мин. осадок не должен быть больше осадка в типовом растворе такого же объема, содержащем то же количество бромистого калия без кальция, 0,5 г хлористого аммония, 1 см³ насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 1 см³ аммиака (10%) и следующие количества Ca:

для препарата химически чистого . . .	0,1 мг
" " чистого для анализа . . .	0,25 .
" " чистого	0,5 .

Через 3 часа осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают и фильтрат охраниют для определения магния.

Примечания. 1. Если не имеется препарата бромистого калия, не содержащего кальция, нужно взять 20 г имеющегося препарата, растворить в 80 см³ воды, прибавить 2 г хлористого аммония, 4 см³ аммиака (10%), 4 см³ насыщенного раствора щавелевокислого аммония и нагреть до кипения. Выделившийся осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают через 3 часа и в 22 см³ этого раствора вводят типовой раствор кальция.

2. Для получения типового раствора Ca растворяют в 20 см³ соляной кислоты (1 : 10) 0,624 г химически чистого углекислого кальция, высущенного при 100° С., и раствор доводят водой до 1 л; 1 см³ этого раствора содержит 0,25 мг Ca.

8. Определение магния Mg. К фильтрату, оставшемуся от определения кальция, прибавляют 4 см³ раствора аммиака (10%), 2 см³ раствора фосфорнокислого аммония (10%) и оставляют на 10—12 час. Выделившийся осадок не должен быть больше осадка в типовом растворе того же объема, содержащем то же количество бромистого калия без магния, вышеуказанные количества аммиака, хлористого, щавелевокислого и фосфорнокислого аммония и следующие количества Mg:

для препарата химически чистого . . .	0,05 мг
" " чистого для анализа . . .	0,15 .
" " чистого	0,25 .

Примечания. 1. Если не имеется препарата, не содержащего магния, нужно взять 20 г имеющегося препарата, растворить в 80 см³ воды, прибавить 2 г хлористого аммония, 20 см³ аммиака (10%), 4 см³ насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 8 см³ фосфорнокислого аммония (10%) и нагреть до кипения. Выделившийся осадок отфильтровывают через 10—12 час. и в 28 см³ этого раствора вводят типовой раствор магния.

2. Для приготовления типового раствора Mg растворяют в 30 см³ соляной кислоты (1 : 10) 0,332 г химически чистой окиси магния, высущенной при 100° С., и раствор доводят водой до 1 л; 1 см³ этого раствора содержит 0,2 мг Mg.

9. Определение тяжелых металлов (H₂S-группы). 10 г препарата растворяют в 40 см³ воды, если нужно, фильтруют, прибавляют 0,5 см³ уксусной кислоты (100%) и 10 см³ свежеприготовленной сероводородной воды. Получающаяся через 20 мин. окраска не должна быть интенсивнее окраски раствора, содержащего в том же объеме 10 см³ свежеприготовленной сероводородной воды, 0,5 см³ уксусной кислоты (100%) и следующие количества свинца:

для препарата химически чистого . . .	0,02	мг
: : чистого для анализа . . .	0,05	:
: : чистого	0,1	:

Примечание. Для приготовления типового раствора Pb растворяют 1,831 г свежеперекристаллизованного химически чистого уксуснокислого свинца [Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O] в воде, подкисленной 1 см³ ледяной уксусной кислоты, и доводят раствор до 1 л — раствор А.

10 см³ раствора А разбавляют водой до 200 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,05 мг свинца.

10. Определение железа Fe. 5 г препарата растворяют в 30 см³ воды, прибавляют 0,5 см³ азотной кислоты (уд. вес 1,15) и нагревают до кипения. По охлаждении раствор, если нужно, фильтруют, переводят в цилиндр на 50 см³, прибавляют 0,5 см³ 4N серной кислоты, 4 см³ 4N раствора роданистого аммония, 15 см³ изоамилового спирта и доводят водой до 50 см³; в другой такой же цилиндр берут в том же объеме те же количества серной и азотной кислот, роданистого аммония, изоамилового спирта и из бюретки по каплям прибавляют типовой раствор железоаммонийных квасцов до уравнения окраски слоев изоамилового спирта в проходящем свете. По числу кубических сантиметров типового раствора вычисляют содержание железа.

Примечание. Для приготовления типового раствора растворяют 0,836 г свежеперекристаллизованных химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 см³ серной кислоты (уд. вес 1,84), и доводят водой до 1 л — раствор А.

10 см³ раствора А разбавляют водой до 100 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг железа.

Раствор Б годен только в день его приготовления.

11. Определение хлоридов Cl. Навеску препарата в 2,5 г (с точностью до 0,01 г) растворяют в мерной колбе на 100 см³. Для определения берут две пробы: 20 см³ для химически чистого и чистого для анализа препаратов и 10 см³ для чистого препарата, прибавив к последней пробе 10 см³ воды. К каждой пробе прибавляют 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и 30 см³ ацетона; из бюретки приливают по 2 см³ раствора бромноватокислого калия (0,84%) до исчезновения желтой окраски. О конце реакции лучше всего судить, рассматривая колбу с раствором на фоне белой бумаги в проходящем свете. После этого общий объем раствора доводят водой до 150 см³. К бесцветным растворам прибавляют по 1 см³ 0,1N раствора азотнокислого серебра. Получающаяся через 10 мин. опалесценция не должна быть интенсивнее опалесценции раствора, содержащего в том же объеме те же количества ацетона, серной кислоты, азотнокислого серебра, KBrO₃ и следующие количества хлора:

для препарата химически чистого . . .	0,26	мг
: : чистого для анализа . . .	1	:
: : чистого	2	:

Примечание. Для приготовления типового раствора растворяют 1,509 г предварительно высушенного при 100° С химически чистого хлористого аммония и доводят раствор до 1 л; 1 см³ этого раствора содержит 1 мг Cl.

При приготовлении типовых растворов KBrO₃ прибавляется после того, как введен типовой раствор Cl, серная кислота и ацетон.

12. Определение иодидов I. 7 г препарата растворяют в 5 см³ воды, прибавляют 0,2 см³ азотистокислого калия (1%), 0,5 см³ 0,1N серной кислоты, 5 см³ хлороформа или бензола и хорошо взбалтывают. Получающаяся через 1—2 мин. окраска слоя бензола или хлороформа не должна быть интенсивнее окраски раствора, содержащего в том же объеме то же количество азотистокис-

лого калия, серной кислоты, хлороформа или бензола и следующие количества иода:

для препарата химически чистого	0,2	мг
" " чистого для анализа	0,5	"
" " чистого	1	"

Причечания. 1. Определение лучше всего производить в пробирках на 20 см^3 с притертными пробками.

2. Для приготовления типового раствора растворяют 0,654 г химически чистого свежеперекристаллизованного из спирта юодистого калия и доводят водой раствор до 1 л; 1 см^3 этого раствора содержит 0,5 мг Й. Раствор может сохраняться несколько дней в желтой склянке.

13. Определение содержания КВг. Точную навеску препарата (около 0,5 г) растворяют в 25 см^3 воды в мерной колбе на 100 см^3 , подкисляют раствор 10 см^3 HNO_3 (уд. вес 1,15), прибавляют 50 см^3 0,1N раствора AgNO_3 и, закрыв колбу пробкой, взвальзывают до тех пор, пока осадок не соберется в комки и находящийся над ним раствор не станет прозрачным. После этого колбу доливают до черты воды, раствор перемешивают и фильтруют через сухой фильтр. Отбросив первые 10—15 см^3 , берут 50 см^3 фильтрата, прибавляют к нему 1—2 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и оттитровывают избыток серебра 0,1N раствором роданистого аммония.

1 см^3 0,1N раствора AgNO_3 соответствует 0,011902 г КВг; $\log = 07562$.

Причечание. Если препарат содержит хлор, то необходимо ввести поправку при вычислении действующего начала. Для этого из найденного числа кубических сантиметров азотноокислого серебра вычитают число кубических сантиметров его, отвечающее содержанию хлора.

XXXI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ХРОМПИКА

1. Определение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Из навески около 3,5 г готовят раствор в мерной колбе на 1 л. Отбирают пипеткой 50 мл этого раствора в эrlenmейеровскую колбу емкостью около 700 мл и приливают 50 мл кислого раствора железного купороса ($30 \text{ г FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $200 \text{ мл H}_2\text{SO}_4$ пл. 1,84 в 1 л), разбавляют водой до 500 мл и титруют 0,1N раствором KMnO_4 до перехода окраски из светло-зеленої в фиолетовую, не исчезающую в течение $1/2$ мин.

В другую эrlenmейеровскую колбу отбирают пипеткой 25 мл кислого раствора железного купороса, разбавляют водой до 250 мл и титруют также 0,1N раствором KMnO_4 .

Процент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяют по формуле:

$$x = \frac{(2a - b) \cdot 0,4904 \cdot 20}{c},$$

где a — число миллилитров 0,1N раствора KMnO_4 , пошедших на второе титрование,

b — число миллилитров 0,1N раствора KMnO_4 , пошедших на первое титрование,

c — навеска.

2. Определение влаги. Навеску растертого хромпика около 10 г сушат в сушильном шкафу при 120—130° С до постоянного веса.

Потеря в весе соответствует содержанию влаги.

3. Определение нерастворимого минерального остатка. Навеску хромпика около 20 г растворяют в воде. Нерастворимое переносят на беззольный фильтр. После промывания нерастворимое вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сжигают, прокаливают до постоянного веса и взвешивают.

XXXII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ДВУХРОМОВОКИСЛОГО АММОНИЯ

1. Определение содержания $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 2 г препарата растворяют в воде и раствор доводят водой до 200 мл. 20 мл этого раствора помещают в колбу Эrlenmeyera с притертой пробкой вместимостью около 400—500 мл, прибавляют 2 г юодистого калия, свободного от нодиеватых солей, и 10 мл серной кислоты

(уд. вес 1,110); по истечении 10 мин. прибавляют 250—300 мл воды и выделившийся иод оттитровывают 0,1*N* раствором гипосульфита, прибавляя под конец титрования раствор крахмала в качестве индикатора.

1 мл 0,1*N* раствора гипосульфита соответствует 0,0042017 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2. Определение нерастворимых в воде веществ. 50 г препарата растворяют при слабом нагревании в 150 мл воды, фильтруют через стеклянный тигель Шотта, фарфоровый тигель с пористым дном (A_1) или тигель Гуча, промывают горячей водой, сушат при 110° и взвешивают.

XXXIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Характерные реакции. При приливании к раствору нашатыря азотнокислого серебра выделяется белый творожистый осадок хлористого серебра. Нашатырь вступает в реакцию с едкими щелочами с выделением свободного аммиака.

Присутствие примесей в хлористом аммонии можно проверить следующими реакциями.

Чистый хлористый аммоний должен без остатка улетучиваться при нагревании.

Для реакции на присутствие железа в пробу приливают желтую кровяную соль; появившийся при взбалтывании голубой осадок указывает на присутствие железа.

Присутствие солей серной кислоты определяется прибавлением к пробе, подкисленной соляной кислотой, хлористого бария — появление белого нерастворимого осадка указывает на наличие в нашатыре солей серной кислоты.

Приводим стандартные методы испытаний технического нашатыря.

1. Содержание NaCl . Навеску около 3 г помещают в платиновый тигель с крышкой и нагревают на бунзеновской горелке до постоянного веса (полного выделения NH_4Cl). Остаток растворяют в дистиллированной воде и сливают в мерную колбу емкостью в 100 мл. Отобрав пипеткой 10 мл раствора, титруют 0,1*N* раствором азотнокислого серебра AgNO_3 . Индикатор — K_2CrO_4 .

Количество израсходованного при этом 0,1*N* раствора AgNO_3 уменьшают на 0,2 мл, необходимых на образование хромовокислого серебра.

1 мл 0,1*N* раствора AgNO_3 соответствует 0,00585 г NaCl .

2. Содержание NH_4Cl . Навеску нашатыря около 5 г растворяют в дистиллированной воде, сливают в мерную колбу емкостью в 1000 мл и доводят водой до метки; отбирают 20 мл и титруют 0,1*N* раствором азотнокислого серебра по предыдущему.

Разность между содержанием хлора, полученным по второму и первому определениям, отвечает содержанию NH_4Cl в нашатыре.

1 мл 0,1*N* раствора AgNO_3 соответствует 0,00535 г NH_4Cl .

XXXIV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ БРОМИСТОГО АММОНИЯ

Характерные реакции. При действии на бромистый аммоний азотнокислым серебром выпадает желтый осадок бромистого серебра — AgBr , растворимый в гипосульфите. Едкая щелочь выделяет аммиак.

Определение присутствия примесей. В продажном бромистом амmonии встречается нередко примесь бромистого калия, бромноватого калия и хлористого аммония (нашатыря).

В присутствии бромноватых соединений раствор окрашивается в желтый цвет при прибавлении соляной кислоты.

Присутствие нашатыря определяется следующим образом. Берут слабый раствор бромистого аммония и приливают его в слабый раствор азотной кислоты; при прибавлении к этому раствору одной капли 1% -ного раствора азотнокислого серебра образуется белый осадок хлористого серебра, который легко растворяется в аммиаке. Приводим стандартные методы испытания.

1. Определение содержания NH_4Br . Около 0,4 г препарата (точная навеска) растворяют в 25 мл воды в мерной колбе на 100 мл, подкисляют раствор 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,15), прибавляют 50 мл 0,1*N* раствора азотнокислого серебра и, закрыв колбу пробкой, взбалтывают до тех пор, пока осадок не соберется в комки, а находящийся над ним раствор не станет прозрачным. После

этого колбу доливают до черты водой, раствор перемешивают и фильтруют через сухой фильтр. Отбросив первые 10—15 мл, берут 50 мл фильтрата, прибавляют к нему 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов и отфильтровывают избыток серебра 0,1*N* раствором роданистого аммония.

1 мл 0,1*N* раствора азотнокислого серебра соответствует 0,009796 г NH₄Br.

2. Определение нерастворимых в воде веществ. 50 г препарата растворяют в 150 мл воды и нагревают на водяной бане в течение часа; фильтруют через стеклянный тигель Шотта (№ 4), фарфоровый с пористым дном (A₁) или тигель Гуча; остаток промывают горячей водой, сушат при 105—110° и взвешивают.

3. Определение нелетучих веществ. 10 г препарата помещают в фарфоровый тигель емкостью в 80 мл и осторожно нагревают до полного улетучивания соли. По охлаждении остаток обрабатывают 1 мл серной кислоты (уд. вес 1,11), выпаривают на водяной бане и прокаливают при слабом красном калении до постоянного веса.

XXXV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ИОДИСТОГО АММОНИЯ

Определение присутствия примесей. Иодистый аммоний может быть загрязнен углекислым амmonием, сернокислым амmonием и солями железа. Соли железа могут вызвать десенсибилизацию пластинок и появление желтых пятен и синих точек. Присутствие углекислого амmonия узнают по белому осадку углекислого кальция, выпадающему из раствора иодистого аммония при прибавлении водного раствора хлористого кальция и аммиака.

Присутствие сернокислого аммония определяют по белому осадку сернокислого бария, выпадающему от прибавления хлористого бария.

Присутствие следов железа определяют по синему окрашиванию испытуемого препарата, появляющемуся от прибавления желтой кровяной соли.

XXXVI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ИОДИСТОГО КАДМИЯ

Определение присутствия примесей. Иодистый кадмий может быть загрязнен иодистым цинком. Для обнаружения примеси цинка в подкисленный соляной кислотой раствор иодистого калия прибавляют сероводородной воды (до ясно ощущимого запаха сероводорода) и нейтрализуют раствор аммиаком и сернистым аммонием. В случае присутствия цинка выпадает белый осадок сернистого цинка ZnS.

XXXVII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ХЛORISTOGO KAL'CIJA

1 г препарата должен хорошо растворяться в воде. Водный раствор должен быть прозрачен и нейтрален.

1 г препарата должен полностью растворяться в 4 г абсолютного спирта.

При прибавлении к раствору хлористого кальция серной кислоты должен выпасть осадок сернокислого кальция.

При прибавлении азотнокислого серебра должен выпасть осадок хлористого серебра.

Приводим стандартные методы испытания.

1. **Определение содержания CaCl₂.** Точную навеску препарата (около 4,4 г) растворяют в мерной колбе емкостью в 500 мл и доводят объем до метки; 25 мл этого раствора помещают в мерную колбу емкостью в 100 мл, туда же прибавляют 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,15), 50 мл 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра; колбу энергично встряхивают, чтобы выделившееся хлористое серебро собралось в комки, и доводят объем водой до метки. Через сухой бумажный фильтр в сухую колбу отфильтровывают, отбросив первые 10 мл, 50 мл жидкости и отфильтровывают избыток раствора азотнокислого серебра 0,1*N* раствором роданистого аммония в присутствии железоаммонийных квасцов.

1 мл 0,1*N* раствора азотнокислого серебра отвечает 0,0055495 г CaCl₂; log — 74425.

Определение щелочности [Ca(OH)₂].* 2 г препарата растворяют в 50 мл воды, свежепрокипяченной и охлажденной без доступа углекислоты. Пря-

* При определении примесей навески берут с точностью до 0,1 г.

бавляют 2 капли фенолфталеина и оттитровывают 0,1*N* раствором соляной кислоты. До исчезновения красной окраски должно быть прибавлено не более 5,4 мл 0,1*N* HCl.

Для остальных определений приготавливают раствор из 25 г препарата в воде и объем его доводят до 100 мл — раствор А; раствор, если нужно, фильтруют.

2. **Магний и щелочные соли.** В колбе Эрленмейера емкостью в 400—500 мл к 8 мл раствора А прибавляют 92 мл воды, 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до кипения и прибавляют 100 мл раствора щавелевой кислоты (4%); по охлаждении раствор медленно нейтрализуют аммиаком (1:2), не содержащим углекислоты, в присутствии кусочка лакмусовой бумаги, затем, доведя объем до 250 мл, оставляют стоять. Через 4 часа в платиновую чашку емкостью в 250—300 мл отфильтровывают 125 мл, выпаривают на водяной бане до суха, подсушивают в сушильном шкафу при 120° и удаляют аммонийные соли нагреванием сначала на песчаной бане, а затем на голом огне, под конец очень слабо прокаливая. Остаток по охлаждении обрабатывают 10 каплями серной кислоты (уд. вес 1,84) и несколькими миллиметрами воды, выпаривают сначала на водяной бане, затем осторожно на голом огне, до удаления паров серной кислоты, слабо прокаливают, трижды, каждый раз с 3—5 мл воды, выпаривают на водяной бане и, наконец, растворив остаток в воде, фильтруют во взвешенную платиновую чашку; фильтрат выпаривают досуха, остаток осторожно прокаливают и взвешивают. Вес прокаленного остатка не должен превышать 7,5 мл.

Примечание. При вычислении делается поправка на содержание магния и щелочных солей в употребляемых реактивах: щавелевой кислоте, аммиаке, соляной кислоте; определение делается вышеописанным путем.

XXXVIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА

Качественная реакция. Если надо узнать, действительно ли в банке находится азотнокислое серебро, то растворяют в пробирке один кристаллик контролируемого продукта и к полученному раствору прибавляют небольшое количество поваренной соли. При этом должен образоваться значительный хлопьевидный осадок хлористого серебра, растворяющийся при добавлении нашатырного спирта.

Приводим стандартные методы испытания азотнокислого серебра.

1. **Весовое определение содержания AgNO₃ в виде AgCl.** Около 1 г препарата (точная навеска) растворяют в 100 см³ воды, нагревают раствор до кипения и прибавляют из бюретки (или пипетки) соляную кислоту (уд. вес 1,125) при постоянном помешивании до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. Нагревание и помешивание продолжают еще некоторое время, пока осадок не соберется в комочки, и дают ему осесть в темном месте. Через 2—3 часа жидкость фильтруют через стеклянный тигель Шотта, фарфоровый фильтрующий тигель или тигель Гуча; осадок промывают сначала декантацией в стакане, затем в тигле холодной водой, подкисленной азотной кислотой (1 см³ HNO₃, уд. веса 1,15 в 100 см³ воды), до исчезновения реакции на хлор, и под конец — два раза чистой водой для удаления азотной кислоты. Промытый осадок сушат сначала при 100°, затем при 130° до постоянного веса.

Фактор для перевода веса AgCl на AgNO₃ — 1,1852; log — 07380.

Определение содержания AgNO₃ в виде металла можно также вести электролизом из раствора в цианистом калии:

- а) медленным электролизом с неподвижными электродами (см. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 1927, 142 стр.);
- б) быстрым электролизом с вращающимися электродами (см. A. Classen, цит. соч.);

в) быстрым электролизом с вращающимися электродами (см. W. Tredwell, Elektroanalytische Methoden, 1915, 86 стр.).

Из азотнокислого раствора определение содержания AgNO₃ в виде металла производится быстрым электролизом с вращающимися электродами (см. A. Classen, цит. соч., 141 стр.).

2. **Определение нерастворимых в воде веществ.** 50 г соли растворяют в воде, прибавляют 0,5 см³ HNO₃ (уд. вес 1,15), доводят водой до 500 см³ и фильтруют в чистую сухую колбу через стеклянный тигель Шотта, фарфоровый фильтрующий тигель или тигель Гуча; фильтрат А без промывных вод сохра-

ияют для дальнейших определений. Остаток на фильтре промывают водой до исчезновения реакции на серебро, сушат при 110° и взвешивают.

3. Определение веществ, не осаждаемых соляной кислотой. 125 см^3 фильтра А (соответствуют $12,5 \text{ г}$ соли, см. п. 1) помещают в стакан на 400 см^3 воды, разбавляют водой до 200 см^3 , нагревают до кипения и прибавляют из бюретки при постоянном перемешивании и продолжающемся нагревании около $12,5 \text{ см}^3$ соляной кислоты (уд. вес 1,125) до полного осаждения серебра. Нагревание и перемешивание продолжают еще некоторое время, пока осадок не соберется в комочки, дают ему осесть в темном месте в течение 2–3 час., доводят водой объем до 200 см^3 , фильтруют через бумажный фильтр и, не промывая осадка, отбирают 200 см^3 фильтрата (соответствующих 10 г соли) и выпаривают в фарфоровой чашке досуха. К остатку прибавляют 1 см^3 соляной кислоты (уд. вес 1,125) и 10 см^3 воды, нагревают до кипения, фильтруют во взвешенную платиновую чашку, выпаривают досуха, остаток сушат при 110° и взвешивают. Для контроля выпаривают 200 см^3 воды + $10 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ досуха, так же сушат, взвешивают и полученный вес вычитают из веса испытуемого остатка.

Примечание. Сухой остаток для определения меди — см. п. 6.

4. Определение свободной кислоты HNO_3 . В колбе Эрленмейера на 100 см^3 растворяют 5 г препарата в 50 см^3 воды, предварительно прокипяченной, бросают туда два кусочка лакмусовой бумаги (синей и красной), взбалтывают и наблюдают реакцию. При наличии кислой реакции раствор титруют $0,01 N$ раствором NaOH , прибавляя каждый раз по 2 капли и хорошо взбалтывая, до перехода красного цвета бумаги в синий.

Для «чистого для анализа» препарата должно идти не более $0,4 \text{ см}^3$ и для «чистого» — $0,8 \text{ см}^3$ $0,01 N$ раствора NaOH .

$1 \text{ см}^3 0,01 N$ раствора NaOH соответствует $0,00063 \text{ г HNO}_3$.

5. Определение сульфатов SO_4 . К 75 см^3 фильтрата А (соответствуют $7,5 \text{ г}$ соли; см. п. 1) прибавляют 50 см^3 воды. Раствор нагревают до кипения и при постоянном помешивании осаждают соляной кислотой (уд. вес 1,25), свободной от SO_4 . Через 2–3 часа объем доводят водой до 150 см^3 , осадок отфильтровывают и, не промывая его, отбирают 100 см^3 фильтрата (соответствуют 5 г соли) в фарфоровую чашку, куда прибавляют $0,01 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$, свободной от SO_4 , и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 10 см^3 воды, фильтруют в колбу Эрленмейера на 100 см^3 и разводят водой до 50 см^3 . К полученному раствору прибавляют $1 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, свободной от SO_4 (уд. вес 1,125) и $1 \text{ см}^3 10\%$ -ного раствора BaCl_2 . Наблюдение ведется через час. Образующаяся муть не должна быть больше муты, получающейся в типовом растворе, содержащем в таком же объеме воды вышеуказанные количества HCl и BaCl_2 , соды (нейтрализованной соляной кислотой) и следующие количества SO_4 :

для препарата химически чистого	0,10	мг
· · · чистого для анализа	0,20	·
· · · чистого	0,30	·

Примечание. Для получения типового раствора растворяют в воде $0,74 \text{ г}$ высущенного при 100° химически чистого безводного сернокислого натрия и полученный раствор доводят до 1 л — раствор А.

20 см^3 раствора А разбавляют водой до 100 см^3 — раствор Б.

1 см^3 раствора Б содержит $0,1 \text{ мг SO}_4$.

6. Определение железа Fe . 125 см^3 фильтрата А (соответствующих $12,5 \text{ г}$ соли; см. п. 1) осаждают, как описано в п. 2, соляной кислотой, оставляют на 2–3 часа, доводят объем до 250 см^3 и фильтруют. 200 см^3 фильтрата (соответствующих 10 г соли) выпаривают в фарфоровой чашке досуха, к остатку прибавляют $1 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (уд. вес 1,125), свободной от Fe , и 10 см^3 воды, нагревают до кипения и фильтруют в цилиндр на 50 см^3 . Фильтрат доводят водой до 25 см^3 , прибавляют $5 \text{ см}^3 10\%$ -ного раствора роданистого аммония, 10 см^3 изоамилового спирта и смесь хорошо взбалтывают.

В другой такой же цилиндр берут те же количества воды, соляной кислоты, роданистого аммония и изоамилового спирта и из бюретки по каплям прибавляют типовой раствор железоаммонийных квасцов, содержащих в $1 \text{ см}^3 0,01 \text{ мг Fe}$, до уравнения окраски слоев изоамилового спирта в проходящем свете. Сравнение окраски производят каждый раз после хорошего взбалтывания обоих растворов.

По числу кубических сантиметров типового раствора, израсходованных на уравнение окраски, вычисляют содержание Fe в испытуемом препарате.

Причесания. 1. Для контроля, если нужно, выпаривают 200 см³ воды и 10 см³ той же соляной кислоты и в остатке определяют тем же путем Fe; количество последнего учитывается при основном испытании.

2. Для приготовления типового раствора растворяют 0,864 г химически чистых, невыветрившихся железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 см³ серной кислоты (уд. вес 1,84), и доводят водой до 1 л — раствор А.

10 см³ раствора А разбавляют водой до 100 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг Fe.

Раствор Б годен только в день его приготовления.

7. Определение меди Cu. К сухому остатку (см. п. 2) прибавляют 3 капли HCl (уд. вес 1,125) и 5 см³ воды, нагревают до кипения, фильтруют через малый фильтр (7 см) в цилиндрик на 20 см³; фильтрат доводят водой до 10 см³, прибавляют к нему 4—5 капель NH₄OH (уд. вес 0,96), подкисляют 10%-ной уксусной кислотой (около 5 капель), прибавляют 1 см³ раствора (1 : 2) или 0,5 г твердого NH₄CNS и 2 капли пиридина. Смесь хорошо взбалтывают и оставляют на 1 час. Затем прибавляют 2 см³ хлороформа, хорошо взбалтывают и наблюдают окраску хлороформа. Получающаяся зеленая окраска не должна быть интенсивнее окраски типового раствора, содержащего в таком же объеме воды те же количества вышеупомянутых реагентов и следующие количества Cu:

для препарата химически чистого	0,04 мг
· · · чистого для анализа	0,06
· · · чистого	0,1

Причесание. Для получения типового раствора растворяют в воде 1,5712 г свеже перекристаллизованного CuSO₄ · 5H₂O и раствор доводят водой до 1 л — раствор А.

10 см³ раствора А добавляют водой до 100 см³ — раствор Б.

1 см³ раствора Б содержит 0,04 мг Cu.

8. Определение свинца и висмута (Pb + Bi). 10 г соли растворяют в 15 см³ воды, прибавляют 3 капли HNO₃ (уд. вес 1,15), если нужно, фильтруют и доводят водой до 20 см³ — раствор Б. В четыре колбочки Эрлеинейера на 40—60 см³ берут следующие количества раствора Б: 10, см³, соответствующих 5 г соли; 5 см³ — 2,5 г соли; 2 см³ — 1 г соли и 1 см³ — 0,5 г соли. Выравнивают объемы водой до 10 см³ и из бюретки прибавляют аммиак (уд. вес 0,96) до полного растворения выпадающего вначале бурого осадка гидрата окиси серебра; снова выравнивают объемы водой приблизительно до 25 см³ и оставляют на 3 часа. Через 3 часа наблюдают, при каком количестве соли наступает момент исчезновения муты или осадка.

Если при навеске в 5 г муты нет или она на границе видимости, то содержание Pb + Bi меньше или равно 0,002%. Большие количества определяются по формуле:

$$\frac{0,002 \cdot 5}{a}$$

где a — навеска соли, которая должна быть не меньше:

для препарата химически чистого	2,5 г
· · · чистого для анализа	1,0
· · · чистого	0,5

XXXIX. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

Определение содержания примесей. Присутствие соединений меди определяют погружением в раствор железного купороса металлического железа с хорошо очищенной поверхностью. Появление на поверхности железа красного налета меди свидетельствует о загрязнении железного купороса медными соединениями. Другой способ состоит в том, что к раствору железного купороса приливают нашатырный спирт. Появление синего окрашивания раствора указывает на присутствие соединений меди. Количество появляющейся муты или даже

осадка при растворении железного купороса показывает степень его загрязнения различными нерастворимыми примесями (например, гидратами окиси железа и другими соединениями).

Приводим стандартные методы испытания технического железного купороса.

1. Содержание FeSO_4 . Около 1 г (точная навеска) желтого купороса растворяют в 25 мл прокипяченной и охлажденной перед производством анализа дистilledированной воды, прибавляют 50 мл 20%-ной серной кислоты и титруют 0,1Н раствором KMnO_4 .

1 мл 0,1 N раствора KMnO_4 соответствует 0,015191 г FeSO_4 .

2. Содержание нерастворимого остатка. 20 г железного купороса (навеска с точностью до 0,1 г) растворяют в 2%-ной серной кислоте (приблизительно в 100 мл), фильтруют через фильтр, предварительно высушенный при 100° до постоянного веса, и промывают сначала 2%-ной серной кислотой, а затем водой; фильтр с остатком высушивают при 100° до постоянного веса. При высушивании фильтра как с остатком, так и без него пользуются стаканчиком с притертьей пробкой.

3. Содержание свободной серной кислоты. 25 г железного купороса (навеска с точностью до 0,1 г) растворяют приблизительно в 400 мл прокипяченной и охлажденной перед производством определения дистilledированной воды, прибавляют 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,1*N* раствором щедкого натра.

1 мк 0.1N раствора NaOH соответствует 0,0049 г H₂SO₄.

XL. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ

1. Определение содержания $K_3Fe(CN)_6$. Точную навеску (около 1,3 г) препарата растворяют в 50 мл воды; к раствору прибавляют 3 г иодистого калия, свободного от иодатов, и 3 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и титруют выделившийся иод 0,1 N раствором серноватистокислого натрия в присутствии крахмала.

1 мл 0,1N раствора серноватистокислого натрия соответствует 0,032919 г $K_2Fe(CN)_6$.

2. Определение нерастворимых в воде веществ. 50 г препарата растворяют в 200 мл воды, раствор нагревают на водяной бане в течение 1 часа, фильтруют через стеклянный фильтр Шотта (№ 4), фарфоровый тигель с пористым дном (A_1) или тигель Гуча, остаток промывают горячей водой, сушат при 105—110° и взвешивают.

3. Определение хлоридов. С 2 г препарата растворяют в 175 мл. воды; к раствору прибавляют 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (свободного от хлора), растворенные в 25 мл воды, тщательно перемешивают, дают осадку отстояться (в течение 24 час.) и фильтруют (фильтр должен быть предварительно промыт горячей водой). К 50 мл фильтрата прибавляют 2 мл азотной кислоты (уд. вес 1,15) и 2 мл 0,1 N раствора азотнокислого серебра. Образовавшаяся через 20 мин. опалесценция не должна быть интенсивнее опалесценции типового раствора, содержащего в том же объеме 0,4 г сернокислого калия (без Cl), 2 мл азотной кислоты (уд. вес 1,15), 2 мл раствора (0,1N) азотнокислого серебра и следующие количества Cl:

Примечание. Для приготовления типового раствора растворяют в воде 1,649 г предварительно слегка прокаленного химически чистого хлористого натрия и полученный раствор доводят до 1 л — раствор А.

50 мл раствора А разбавляют водой до 1 л — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,05 мг Cl.

4. Определение сульфатов SO_4 . 5 г препарата растворяют в 50 мл воды, раствор подкисливают 5 каплями соляной кислоты (уд. вес 1,125) и на холода прибавляют 2,5 мл раствора хлористого бария (10%). Появившийся через 10 мин. осадок не должен быть больше осадка тиолового раствора, содержащего в том же объеме 5 г калия железосинеродистого (без SO_4). 5 капель соляной кислоты

(уд. вес 1,125), 2 мл раствора хлористого бария (10%) и следующие количества SO_4 :

для препарата химически чистого . . .	0,25 мл
чистого для анализа . . .	0,5 "
чистого	1 "

Примечание. Для приготовления типового раствора растворяют в воде 0,739 г высущенного при 100° безводного химически чистого сернокислого натрия и полученный раствор доводят водой до 1 л — раствор А.

1 мл раствора А содержит 0,5 мг SO_4 .

Если нет калия железосинеродистого, не содержащего SO_4 , раствор его можно приготовить следующим образом: 25 г препарата растворяют в 225 мл воды, раствор подкисляют 25 каплями соляной кислоты (уд. вес 1,125) и на ходу прибавляют 12,5 мл хлористого бария (10%); через 15—18 час. прозрачную жидкость сифонируют с осадка. 47,5 мл этого раствора отвечают 5 г калия железосинеродистого. Для приготовления типового раствора к 45 мл прибавляют нужное количество миллилитров раствора А и доводят затем объем водой до 52,5 мл.

5. Определение железистосинеродистой соли $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. 8 г препарата растворяют в 800 мл прокипяченной воды. Раствор разделяют на две части, прибавляют 10 мл серной кислоты (20%) и титруют 0,1N раствором марганцевокислого калия до появления красного заметного окрашивания по сравнению с контрольной пробой. Для химически чистого и чистого для анализа препарата не должно быть прибавлено более 0,1 мл 0,1N раствора марганцевокислого калия, для чистого препарата — более 0,2 мл того же раствора; 1 мл 0,1 N раствора KMnO_4 отвечает 0,0212 г $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

XLI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ МЕДНОГО КУПОРОСА

1. Определение нерастворимого остатка. Навеску медного купороса около 10 г растворяют в небольшом количестве воды. Раствор фильтруют через беззольный фильтр в медную колбу на 500 мл. Нерастворимый остаток промывают на фильтре горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на медь (проба аммиаком; посинение — признак наличия меди).

Фильтрат с промывными водами сохраняют в мерной колбе для последующих определений.

Промытый фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, сначала подсушивают на небольшом пламени горелки, затем скдигают и короткое время прогревают, после чего охлаждают в экскаторе и взвешивают.

2. Определение содержания $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Фильтрат от предыдущего определения, находящийся в мерной колбе на 500 мл, охлаждают до комнатной температуры, долняют водой до метки и хорошо перемешивают. Берут пипеткой 50 мл раствора в колбу Эрленмейера на 200 мл, прибавляют 1 г пиросфирно-кислого натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3—4 г иодистого калия и 10 мл 80%-ной уксусной кислоты, дают постоять 10 мин. и титруют 0,1N раствором гипосульфита до слабожелтой окраски, добавляют 2 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\% \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{ak \cdot 0,024971 \cdot 500 \cdot 100}{50 n} = \frac{24,971 a}{n},$$

где a — число миллилитров 0,1N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедших на титрование, k — коэффициент для приведения раствора гипосульфита к точно 0,1N раствору,

n — навеска медного купороса.

3. Определение свободной серной кислоты. Из той же мерной колбы (см. п. 2) берут 100 мл и титруют 0,1N раствором едкого натра до появления исчезающей мутти.

1 мл 0,1 N раствора NaOH соответствует 0,0049 г H_2SO_4 .

4. Определение железа. К навеске в 5 г медного купороса прибавляют 3 г хлористого аммония и все растворяют в воде. Прибавив несколько капель азот-

ной кислоты (пл. 1,4), раствор нагревают до кипения и осаждают железо избытком аммиака. Осадок отфильтровывают и промывают несколько раз горячей водой, к которой прибавлено немного хлористого аммония и аммиака. После тщательной промывки осадка горячей водой, содержащей аммиак, осадок на фильтре растворяют в 50 мл 20%-ной серной кислоты, переводят раствор в медную колбу на 1 л и доливают водой до метки. При анализе медного купороса I сорта пользуются непосредственно этим раствором, для II же сорта берут 50 мл полученного раствора и доводят до 250 мл.

Приготовленный таким образом для колориметрирования раствор железа из медного купороса I или II сорта хорошо перемешивают, отбирают пипеткой 10 мл в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью в 50 мл, туда же прибавляют 4 мл 4N раствора роданистого аммония, 10 мл изоамилового спирта, доводят водой до 50 мл, взбалтывают и сравнивают получившуюся окраску спиртового слоя с окраской спиртового слоя в другом точно таком же цилиндре, куда вводят 10 мл воды, 0,5 мл 20%-ной серной кислоты (для I сорта) или 0,1 мл 20%-ной серной кислоты (для II сорта), 4 мл раствора роданистого аммония, 10 мл изоамилового спирта, доводят до 50 мл водой и из бюретки прибавляют по каплям типовой раствор железа, содержащий в 1 мл 0,01 мг Fe, до уравнения окраски слоев спирта в обоих цилиндрах. Сравнение окрасок производят всякий раз после взбалтывания содержимого обоих цилиндров. Содержание железа вычисляют по следующим формулам:

а) для I сорта:

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot 0,00001 \cdot 1000 \cdot 100}{10 \cdot n} = \frac{0,1 a}{n};$$

б) для II сорта:

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot 0,00001 \cdot 1000 \cdot 100}{2 \cdot n} = \frac{0,5 a}{n}.$$

Приготовление типового раствора. Для приготовления типового раствора растворяют 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, подкисленной 4 мл серной кислоты (пл. 1,84), и доводят водой до 1 л — раствор А. 10 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг Fe.

Раствор Б годен только в день его приготовления.

Примечание. В случае отсутствия изоамилового спирта допускается применение вместо него серного эфира.

5. Определение мышьяка. Навеску медного купороса в 5 г растворяют в воде, прибавляют 10 мл раствора железоаммонийных квасцов (отвечающих 0,5 г Fe_2O_3), разбавляют водой до 200 мл и осаждают железоаммиаком, прибавляя последний до тех пор, пока не растворится весь выпавший вначале гидрат окиси меди. Осадку гидроокиси железа дают собраться в хлопья на водяной бане и затем фильтруют через неплотный фильтр, промывая несколько раз горячей водой. Осадок на фильтре растворяют горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 4), хорошо промывают фильтр и вновь осаждают железоаммиаком. Полученный осадок $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ содержит весь мышьяк. Осадок растворяют горячей соляной кислотой (1 : 4), промывая фильтр кислотой той же концентрации.

Раствор с промывной жидкостью переносят в мерную колбу емкостью в 500 мл и доводят до метки, прибавляя соляную кислоту (1 : 4).

Хорошо перемешав содержимое колбы, بعد пипеткой 100 мл раствора, помещают в банку прибора Гуттцайта на 250 мл, приливают еще 100 мл горячей ($70-80^\circ$) воды, 0,5 мл насыщенного раствора SnCl_2 в соляной кислоте, не содержащей мышьяка, опускают спираль из алюминиевой проволоки и закрывают банку пробкой со вставленными в нее трубками, содержащими уксусно-цинцовую бумагу и стеклянную вату, смоченную $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$, и полоску бумаги, пропитанную HgCl_2 . Через 40 мин. окрашенную полоску бумаги, вынимают, погружают в расплавленный парафин и сравнивают со стандартной шкалой.

Для производства испытаний необходимы следующие приборы и реактивы:

а) Прибор для определения мышьяка по Гуттцайту, состоящий из банки емкостью в 250 мл и двух вставленных в нее трубок с сужениями посередине.

б) Стандартный раствор мышьяковистой кислоты, служащий для приготовления стандартной шкалы окрасок. 1,32 г химически чистой As_2O_3 растворяют в 25 мл 20%-ного раствора едкого натра.

Раствор нейтрализуют разбавленной серной кислотой, переносят в литровую мерную колбу, добавляют 10 мл серной кислоты (пл. 1,84), разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Взяв 10 мл этого раствора, переносят его в другую литровую мерную колбу и также разбавляют водой до 1 л. 1 мл полученного раствора будет содержать 0,01 мг As. Как NaOH, так и H₂SO₄, применяемые для приготовления раствора, не должны содержать мышьяка.

в) Бумага, пропитанная сулемой. Лист фильтровальной бумаги средней плотности погружают в 3%-ный раствор хлорной ртути HgCl₂, вынимают и высушивают, подвесив за два конца.

Когда бумага высохнет, нижнюю ее часть шириной в 3 см отрезают и отбрасывают. Остальной кусок разрезают на полоски длиной в 10 см и шириной в 5 мм и сохраняют их в банках с хорошо притертymi пробками.

г) Стандартная шкала окрасок. Помещая в банку прибора последовательно 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70 мл раствора мышьяковистой кислоты, добавляют каждый раз по 100 мл HCl (1:4), 2 мл раствора железных квасцов, 0,5 мл насыщенного раствора SnCl₂, доводят до 200 мл горячей водой (70—80°), опускают алюминиевую спираль и закрывают банку пробкой со вставленной в нее верхней частью прибора. Через 40 мин. вынимают бумажную полоску из верхней трубы с готовым пятном.

Таким образом, получается шкала из восьми окрашенных бумажных полосок, отвечающих содержанию 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 и 0,7 мг мышьяка. Чтобы сохранить полученные окраски на сравнительно долгий срок, бумажные полоски погружают окрашенной частью в расплавленный парафин, выпинают, наклеивают на лист белой бумаги и, свернув лист в трубку, помещают его в широкую пробирку, на дне которой под слоем стеклянной ваты находится фосфорный ангидрид. Пробирку плотно закрывают пробкой и сохраняют в темноте. В этих условиях шкала сохраняется довольно долго, не выцветая. Можно сейчас же по приготовлении шкалы срисовать ее акварельными красками и пользоваться для сравнения полученным рисунком.

Наконец, поскольку окрашенные части отличаются одна от другой больше длиной своей, чем густотой окраски, можно записать длину каждого цветного пятна в миллиметрах.

Шкалу с каждой новой партией фильтровальной бумаги надо приготавливать заново, так как от качества бумаги зависит длина пятен.

д) Раствор железных квасцов или хлорного железа, 10 мл которого содержат 0,5 г Fe₂O₃.

е) Уксусно-кислый свинец. Приготавливают 1%-ный раствор, добавляя столько уксусной кислоты, чтобы раствор стал прозрачным.

ж) Соляная кислота (1:4). Обычную соляную кислоту (пл. 1,19) разбавляют равным объемом воды, прибавляют бертолетову соль (около 0,5 г на 1 л) и перегоняют из реторты, пропуская пары через холодильник. Дистиллят разбавляют еще водой так, чтобы получился объем, в 5 раз превышающий взятый объем HCl (пл. 1,19). (Если имеется соляная кислота без мышьяка, ее можно, конечно, сразу разбавлять 1:4, не перегонять.)

з) Спирали из алюминиевой проволоки. Отвешивают по 1,5 г алюминиевой проволоки диаметром в 1 мм и приготавливают из этих отрезков спирали, обертывая проволоку вокруг стеклянной трубы диаметром в 20 мм.

и) Насыщенный раствор хлористого олова должен быть приготовлен растворением SnCl₂ в соляной кислоте, не содержащей мышьяка.

к) Бумага, пропитанная Pb(C₂H₅O₂)₂, для улавливания H₂S. Листы фильтровальной бумаги пропитывают 1%-ным раствором уксусно-кислого свинца, сушат и нарезают на куски 7×5 см.

XLI. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

1. Определение сернистокислого натрия. Около 12 г сульфита (точная на-веска) растворяют в свежепрокипяченной и охлажденной воде в мерной колбе на 500 мл, дополняют водой до метки и хорошо перемешивают.

В эрленмейеровскую колбу, в которую внесено 50 мл 0,1N раствора иода и 25 мл 0,1N раствора серной кислоты, прибавляют пипеткой 25 мл раствора сульфита.

Затем избыток иода оттитровывают 0,1*N* раствором гипосульфита, прибавляя в конце титрования раствор крахмала.

1 мл 0,1*N* раствора иода соответствует 0,0126 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
Процентное содержание $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вычисляется по формуле:

$$\frac{0,0126 (50 k - ak_1) \cdot 100 \cdot 20}{b} = \frac{25,2 (50 k - ak_1)}{b},$$

где *a* — число миллилитров раствора гипосульфита, пошедших на обратное титрование,

k — коэффициент для приведения раствора иода к точно 0,1*N*,

*k*₁ — такой же коэффициент для раствора гипосульфита,

b — навеска сульфита.

Примечание. Определение $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в сульфите нужно производить немедленно после растворения навески, так как сульфит натрия в растворе способен довольно быстро окисляться.

2. Определение углекислого натрия. К 25 мл указанного выше (см. п. 1) раствора сульфита прибавляют 5—10 мл 3%-ной нейтральной перекиси водорода, затем вносят 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,1*N* раствором серной кислоты.

1 мл 0,1*N* раствора серной кислоты соответствует 0,0143 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
Процентное содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,0143 \cdot 100 \cdot 20}{b},$$

где *a* — число миллилитров 0,1*N* раствора H_2SO_4 , израсходованное на титрование,
b — навеска сульфита.

Примечание. 1. Если перекись водорода имеет кислую реакцию, то ее предварительно нейтрализуют раствором NaOH в присутствии метилоранжа.

2. Чтобы убедиться в полноте окисления, прибавляют после титрования еще немного перекиси водорода и наблюдают, не образуется ли свободная кислота. Последнюю оттитровывают 0,1*N* раствором едкого натра и пошедшее число миллилитров вычитают из числа миллилитров израсходованного 0,1*N* раствора серной кислоты.

3. Определение железа. 2 г сульфита растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане.

Сухой остаток смачивают соляной кислотой и растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу на 1 л, доводят до метки и хорошо перемешивают.

Из мерной колбы отбирают пипеткой 20 мл раствора, прибавляют 0,5 мл не содержащей железа азотной кислоты (пл. 1,2), кипятят, охлаждают и переносят в цилиндр с притертой пробкой на 100 мл. Туда же прибавляют 0,5 мл 20%-ной серной кислоты, 8 мл 30%-ного раствора роданистого аммония, 20 мл изоамилового спирта, доводят водой объем содержимого до 90 мл и хорошо взбалтывают.

В другой такой же цилиндр берут те же количества воды, азотной и серной кислот, роданистого аммония и спирта и из бюретки прибавляют до уравнения окраски слоем спирта в обоих цилиндрах типового раствора железа, содержащий в 1 мл количество Fe_2O_3 , соответствующее 0,01 мг FeO .

Сравнение окрасок производится каждый раз после взбалтывания содержащего оба цилиндра.

Равенство объемом в цилиндрах поддерживает прибавлением воды.

Процентное содержание FeO вычисляют по формуле:

$$\frac{0,05 \cdot a}{b},$$

где *a* — число миллилитров израсходованного типового раствора железных квасцов,
b — навеска.

Примечание. Для приготовления типового раствора Fe_2O_3 растворяют 0,671 г железных квасцов в воде, подкисленной 4 мл серной кислоты (пл. 1,84), и доводят водой до 1 л. 10 мл этого раствора доводят водой до 100 мл. 1 мл последнего (разбавленного) содержит Fe_2O_3 в количестве, соответствующем 0,01 мг FeO .

4. Определение нерастворимого остатка. 50 г сульфита растворяют в дистиллированной воде, фильтруют через беззольный фильтр и хорошо промывают водой.

Фильтр с осадком сжигают, прокаливают и взвешивают.

ХЛIII. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ГИПОСУЛЬФИТА

1. Определение серноватистокислого натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Приготавляют раствор из 11 г гипосульфита (для безводной соли — 8 г) в мерной колбе на 500 мл в предварительно хорошо прощеченной и охлажденной дистиллированной воде. Отбирают пипеткой 25 мл раствора в эrlenmeyerовскую колбу емкостью в 300 мл, приливают 10 мл нейтрального 40%-ного формалина, нейтрализованного по фенолфталеину, и, закрыв пробкой колбу, дают постоять 5 мин., затем приливают 10 мл 10%-ной уксусной кислоты и 25 мл 0,1N раствора иода. Избыток иода оттитровывают 0,1N раствором гипосульфита.

1 мл 0,1N раствора иода соответствует 0,01581 г гипосульфита.

Содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{a \cdot 0,01581 \cdot 500 \cdot 100}{25 c} = \frac{31,62 a}{c} = A,$$

где a — число миллилитров иода, израсходованное на титрование 25 мл гипосульфита,

c — навеска гипосульфита.

Содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определяют по формуле:

$$\frac{A \cdot 248}{158}.$$

В случае, если кристаллы несколько выветрился и содержание влаги, определенное по п. 2 настоящего раздела, меньше, чем вычисленное по формуле $\frac{A \cdot 90}{158}$,

содержание кристаллической соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определяют суммированием найденного титрованием количества безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и найденного прямым определением количества влаги.

2. Определение содержания общей влаги. Определение влаги производится по способу дистилляции в приборе Дина и Старка. Навеску гипосульфита около 20 г помещают в колбу A , наливают 50 мл высущенного над хлористым кальцием ксиола, соединяют колбу с ловушкой для воды B и холодильником C , нагревают на асBESTОвой сетке, сначала на небольшом пламени горелки, и доводят до кипения. После 1,5—2 час. кипения увеличивают пламя горелки и медной проволокой с каучуком на конце снимают приставшие к стенкам холодильника капли воды. Прекращают кипение, дают прибору охладиться, разъединяют ловушку с холодильником, снимают проволокой с каучуком приставшие к стенкам ловушки (в слое ксиола) капли воды и производят отсчет.

$$\% \text{ влаги} = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — число миллилитров воды в ловушке,

b — навеска гипосульфита.

П р и м е ч а н и е. Точность определения $\pm 0,5\%$.

3. Определение железа Fe_2O_3 . Навеску гипосульфита в 20 г растворяют в 100—180 мл воды, прибавляют 8—10 мл серной кислоты, нагревают до кипения и на небольшом пламени горелки упаривают до полного удаления SO_2 . Затем отфильтровывают выпавшую серу и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 1 мл HNO_3 (уд. вес 1,2), затем кипятят несколько минут, охлаждают, переводят в мерную колбу на 250 мл, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. 10 мл полученного раствора помещают в цилиндр на 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 10 мл 10%-ного раствора роданистого аммония, 0,5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,2), не содержащей железа, 0,5 мл 20%-ной

серной кислоты, также не содержащей Fe, и 10 мл изоамилового спирта в хорошо перемешивают.

В другой такой же цилиндр прибавляют те же количества азотной и серной кислот, роданистого аммония и изоамилового спирта, из бюретки приливают типового раствор железа (1 мл содержит 0,00001 г Fe₂O₃) до уравнения окраски слоев жидкостей в обоих цилиндрах. Равенство объемов в обоих цилиндрах поддерживается прибавлением воды. Перед сравнением хорошо взбалтывают оба цилиндра. В случае слишком интенсивной окраски спиртового слоя анализируемый раствор сильнее разбавляют.

Причесания. 1. В случае отсутствия изоамилового спирта можно пользоваться серным эфиром, при этом не взбалтывают, а осторожно перемешивают жидкости перевертыванием несколько раз цилиндра.

2. Для приготовления типового раствора железа растворяют 0,604 г химически чистых железоаммонийных квасцов в воде, к которой прибавлено 4 мл серной кислоты (уд. вес 1,84), и доводят водой до 1 л (разведение ведут в мерной колбе). 10 мл этого раствора переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл последнего (разбавленного) раствора содержит 0,00001 г Fe₂O₃.

Разбавленный раствор годен только в течение 1—2 суток после его приготовления.

Содержание Fe₂O₃ (в процентах) вычисляют по формуле:

$$\frac{0,00001 \cdot a \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot b} = \frac{0,025 \cdot a}{b}$$

где *a* — число миллилитров типового раствора железоаммонийных квасцов.

b — навеска гипосульфита.

4. Реакция на содержание сернистого натрия. 1 г гипосульфита растворяют в 10 мл воды и прибавляют 0,5 мл щелочного раствора окиси свинца. В течение 1 мин. не должно быть никакого потемнения.

Причесание. Щелочный раствор окиси свинца приготавливают прибавлением 10%-ного раствора NaOH к 10%-ному раствору уксуснокислого свинца до растворения выпавшего осадка.

5. Определение нерастворимого остатка. Навеску гипосульфита около 20 г растворяют в 200 мл воды и фильтруют через беззольный фильтр, промывают несколько раз горячей водой до исчезновения реакции на гипосульфит; осадок с фильтром сушат, сжигают в тигле и прокаливают до постоянного веса.

XLIV. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КВАСЦОВ

1. Определение нерастворимого остатка. Точную навеску квасцов (около 20 г) растворяют в возможно малом количестве горячей дистиллированной воды, раствор фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр-тигель и промывают горячей водой до исчезнования реакции с хлористым барием в промывных водах. Фильтр-тигель высушивают при 130° и взвешивают. Фильтрат переводят в мерную колбу на 500 мл, доводят до метки и сохраняют для определения Al₂O₃.

2. Определение окиси алюминия. Из мерной колбы на 500 мл (см. л. 1) берут пипеткой 25 мл в стакан емкостью около 400 мл, прибавляют 3 капли азотной кислоты (уд. вес 1,4), нагревают до кипения, прибавляют около 150 мл горячей воды, 5 г сухого химически чистого хлористого аммония, несколько капель 0,2%-ного спиртового раствора метилрота, снова нагревают до кипения и осторожно, по каплям, прибавляют 10%-ный аммиак до тех пор, пока раствор не станет желтым. Кипятят 1—2 мин. и немедленно фильтруют через беззольный фильтр. Промывают осадок горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония, к которому прибавлено несколько капель аммиака, до исчезновения реакции на хлор в промывных водах; осадок растворяют на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой, собирая раствор в тот же стакан, в котором произошло первое осаждение, доводят примерно до 150 мл, прибавляют 2—3 г химически чистого хлористого аммония, несколько капель метилрота, туда же бросают фильтр, на котором фильтровался первый осадок гидрата окиси алюминия, разбалтывают его стеклянной палочкой в кашицу, раствор нагревают до кипения и снова осаждают аммиаком, как указано выше. Снова фильтруют через без-

зольный фильтр, промывают тем же раствором NH_4NO_3 , сушат фильтр с осадком в сушильном шкафу и затем сильно прокаливают в платиновом тигле, лучше на паяльной горелке. По охлаждении тигля в экскаторе над серной кислотой взвешивают. Взвешивание производится быстро, тигель должен быть закрыт крышкой. Прокаливание ведут до постоянного веса. Процент Al_2O_3 вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{2000 \cdot a}{b},$$

где a — вес Al_2O_3 ,

b — навеска квасцов.

3. Определение содержания железа в пересчете на окись. Необходимый реагент (1) — раствор железоаммонийных квасцов в количестве 6,039 г в 1 л 1%-ной серной кислоты, что соответствует 1 г окиси железа.

Навеску квасцов в 25 г растворяют в возможно малом количестве воды, прибавляют 1 мл крепкой азотной кислоты (уд. вес 1,4), не содержащей железа, нагревают несколько минут для окисления железа и доводят объем до 100 мл.

Определение ведут в двух мерных цилиндрах A и B емкостью в 50 мл, с делениями до 0,5 мл, снабженных притертymi пробками. В цилиндр A наливают произвольное количество (например, 1 мл) раствора 1, разбавленного перед испытанием водой в отношении 1 : 100, а в цилиндр B наливают разное количество дистиллированной воды. В оба цилиндра прибавляют по 5 мл 10%-ного раствора роданистого калия и по 10 мл эфира или амилового алкоголя; тщательно взбалтывают цилиндр A до исчезновения окраски в водной фазе и прибавляют по каплям, все время взбалтывая, в цилиндр B исследуемый раствор до тех пор, пока эфирные или алкогольные фазы в цилиндрах не будут иметь одинаковой окраски. Равенство объемов в обоих цилиндрах поддерживают путем прибавления в цилиндр A разбавленной азотной кислоты (1 : 50).

Подсчет. В цилиндр A налито a мл разбавленного раствора 1, в цилиндр B налито b мл испытуемого раствора.

Тогда процент окиси железа равен:

$$\frac{0,00001 \cdot a \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot 25} = \frac{0,1 \cdot a}{b \cdot 25}.$$

СОДЕРЖАНИЕ

Глава первая. Материалы для изготовления иллюстрационных печатных форм

I. Литографские камни	3	IV. Травящие и очищающие растворы	23
II. Штик и алюминий	10	V. Литографские тушь и карандаши	31
III. Материалы для шлифования пло-		VI. Резиновое полотно	35
ских печатных форм	18		

Глава вторая. Вспомогательные средства для печати

I. Полиграфические лаки	40	II. Пасты и другие вспомогательные	
		средства	41

Глава третья. Органические вещества

I. Битумы и асфальты	45	V. Морские губки	53
II. Смолы	47	VI. Парафин	54
III. Гуммиарабик	51	VII. Вазелин	56
IV. Декстрины	52	VIII. Воск пчелиный	58

Глава четвертая. Светочувствительные материалы

В. В. Пусков

I. Особенности испытания светочув- ствительных материалов	60	III. Фотобумага	85
II. Фотографические пластины и		IV. Коллодионные слои	87
пленки	76	V. Химикалии для коллодионного	
		процесса	88

Глава пятая. Белковые вещества, применяемые для изготовления копировальных слоев

I. Альбумины	90	III. Применение белковых веществ	
II. Клей	92	в копировальных слоях	98

Глава шестая. Проявляющие и фиксирующие вещества

I. Проявляющие вещества	101	II. Фиксирующие вещества	112
-----------------------------------	-----	------------------------------------	-----

Глава седьмая. Кислоты

I. Серная кислота	118	VI. Уксусная кислота	134
II. Азотная кислота	124	VII. Шавелевая кислота	137
III. Соляная кислота	128	VIII. Лимонная кислота	138
IV. Ортофосфорная кислота	130	IX. Растворы кислот	139
V. Борная кислота	132	X. Хранение кислот и щелочей	140

Глава восьмая. Щелочи

I. Натрий едкий	142	IV. Углекислый натрий	151
II. Калий едкий	147	V. Углекислый калий	153
III. Аммиачная вода	149	VI. Растворы щелочей	155

Глава девятая. Соли

I. Бромистый калий	156	XI. Сернокислое закисное железо	167
II. Цианистый калий	158	XII. Железосинеродистый калий	169
III. Двухромовокислый калий	159	XIII. Сернокислая медь	170
IV. Двухромовокислый аммоний	161	XIV. Сернистоцинкий натрий	172
V. Хлористый аммоний	162	XV. Серноватистоксийный натрий	174
VI. Бромистый аммоний	163	XVI. Алюмокалиевые квасцы	176
VII. Иодистый аммоний	164	XVII. Мел	179
VIII. Иодистый калий	165	XVIII. Магнезия	
IX. Хлористый кальций	—	XIX. Тальк	180
X. Азотнокислое серебро	166		

Глава десятая. Методы испытания полиграфических материалов

I. Методы испытания литографских камней	184	XXV. Методы испытания аммиачной воды	219
II. Методы испытания резинового полотна	187	XXVI. Методы испытания едкого натрия	—
III. Методы испытания полиграфических лаков	—	XXVII. Методы испытания едкого калия	220
IV. Методы испытания парафина	190	XXVIII. Методы испытания кальцинированной соды	—
V. Методы испытания вазелина	192	XXIX. Методы испытания поташа	—
VI. Методы испытания магнезия жженого	193	XXX. Методы испытания бромистого калия	221
VII. Методы испытания битумов	197	XXXI. Методы испытания технического хромпика	225
VIII. Методы испытания канифоли	198	XXXII. Методы испытания двуххромокислого аммония	—
IX. Методы испытания фотобумаги	199	XXXIII. Методы испытания хлористого аммония	226
X. Методы испытания коллоидия	200	XXXIV. Методы испытания бромистого аммония	—
XI. Методы испытания спирта	—	XXXV. Методы испытания иодистого аммония	227
XII. Методы испытания эфира серного	—	XXXVI. Методы испытания иодистого кадмия	—
XIII. Методы испытания гидрохинона	201	XXXVII. Методы испытания хлористого калия	—
XIV. Методы испытания метола	202	XXXVIII. Методы испытания азотнокислого серебра	228
XV. Методы испытания парааминофенола	203	XXXIX. Методы испытания железного купороса	230
XVI. Методы испытания глицерина	—	XL. Методы испытания красной кровяной соли	231
XVII. Методы испытания серной кислоты	204	XLI. Методы испытания медного купороса	232
XVIII. Методы испытания азотной кислоты	207	XLII. Методы испытания сульфита натрия	234
XIX. Методы испытания соляной кислоты	208	XLIII. Методы испытания гипосульфита	236
XX. Методы испытания фосфорной кислоты	209	XLIV. Методы испытания кисасцов	237
XXI. Методы испытания борной кислоты	213		
XXII. Методы испытания уксусной кислоты	214		
XXIII. Методы испытания щавелевой кислоты	216		
XXIV. Методы испытания лимонной кислоты	218		

Редактор И. П. Магидович

Подписано к печати 13/III 1941 г. Объем 15 печ. л. Знаков в печ. л. 47,2 тыс.
Авт. л. 18,1. Заказ типографии № 4648. Тираж 2000 экз. Л 11144.
Цена б р. 25 к. Переплет 2 р. 50 к.

1-я тип. Гизлэгпрома, Ленинград, ул. 3-го Июля, 55