Раціональный анализъ глинъ.

А. Э. Сабекъ.

Часть II.

Критическій этюдъ.

"Das Verfahren von Theorie und Praxis ist zunächst ganz dasselbe; es handelt sich darum einen Gegenstand oder Vorgang so genan kennen zu lernen, dass mann ihn willkürlich her vorrufen oder leiten kann".

Prof. W. Ostwald.

Theorie und Praxis, Vortrag.

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

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

П. Глина темносѣраго, приближающагося къ черному цвѣту, послѣ смачиванія водой темнѣеть и имѣеть черный цвѣть, на ощупь жирнѣе предыдущей, песчаныхъ частей содержить значительно менѣе предыдущей, запахъ имѣеть напоминающій нѣсколько черноземъ, при прокаливаніи теряеть до 15%, которые составляются отъ потери воды и отчасти оть сгоранія углистыхъ частей.

Объ глины взяты близь деревни Малёвки Мураевны, Ранненбургскаго уъзда, Рязанской губерніи, въ имъніи Ильшевыхъ. Бълая глина

лежить близко отъ поверхности, черная же на большей глубинъ, располагаясь между слоемъ угля и девонской формаціей.

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

Бѣлый каол	линъ.	Черная глина.		
Влаги:		Влаги:		
I.	II. II ar	OAP I.	II.	
1.4990	1.6405	1.2625	10.7860	
1.4660	1.6030	1.2263	10.4550	
0.0330	0.0375	0.0362	0.3310	
$2,20^{0}/_{0}$	$2,22^{0}/_{0}$	$2,87^{0}/_{0}$	$3,07^{0}/_{0}$	
Нерастворим	шй въ сърной	Нерастворимы	і въ съ́рной	
кислотв	остатокъ.	кислотв о	статокъ.	
. Haring Har	stera:	Навъс	ка:	
I.	II.	I.	II.	
5.2770	5.9495	5.6450	4.7315	
Оста	TOK'S:	Остато	DEP. TO HOME HALL BET	
1.1264	1.3361	0.3932	0.3508	
ин со оппоми	ANN MORE HORES	атлерын к	A LANGTO HOTOOPRA	
$21,34^{0}/_{0}$	$22,46^{\circ}/_{0}$	$6,96^{0}/_{0}$	$7,41^{0}/_{0}$	
Количество гли		Количество гли	нозема: слѣды	
Fe ₂ 0 ₃ послѣ об	работки FlH	Fe ₂ 0 ₃ послъ об	бработки FlH	
0,0059	0,0103	0,0975	0,0900	
MILLER CHIEF	іли	или	and I Hoder reported	
$0,61^{0}/_{0}$	$0,94^{0}/_{0}$	$0.96^{\circ}/_{\circ}$	$1,03^{0}/_{0}$	

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

- продет одном опа Навъска:			навъска:		
	чериодемъ,	onanoII.du i	imoisunedasa ar	annix.II mae	
BOLLER H OT-	5.4911	6.1578	5.5360	5.3654	
остатокъ	1.2678	1.5165	0.3664	0.3562	
въ 0/0/0	$23,09^{0}/_{0}$	$24,63^{\circ}/_{\circ}$	$6,62^{0}/_{0}$	$6,64^{0}/_{0}$	

Сопоставленіе полученныхъ результатовъ.

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

среднее 22,880/0	среднее 6,910/0
23,09 24,63	6,62 6,64
21,34 22,46	6,96 7,41
Для бълой глины.	Для черной глины.

Остатокъ фельдинатовъ изъ 2-хъ опытовъ для каждой глины:

$$0,61$$
 $0,95^{0}/_{0}$ $1,11$ $0,89$ среднее $0,78^{0}/_{0}$ $1,0^{0}/_{0}$

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

Въ результатъ я нашель, что статьи заимствованы большею частью другъ у друга и методы описаны настолько кратко, что съ помощью лишь однихъ этихъ указаній нътъ возможности получить лучшіе результаты. Просмотръвъ къ тому же исторію возникновенія и разработки вопроса о раціональномъ анализъ, убъдившись въ важности самого анализа для техники, я поставилъ себъ задачей сдълать основательную повърку метода, ибо, вслъдствіе малаго количества критическихъ опытовъ, возникала мысль о томъ, не зависятъ ли указанныя выше неточности отъ неточности самого метода.

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

Въ этомъ отношении почти вся литература исчерпывается слъдующими авторами: Форхгаммеръ, Зенфтъ, Неймайеръ, Зегеръ и изъ новъйшихъ—Фибелькорнъ.

Форхгаммеръ указалъ на происхождение бълыхъ глинъ и каолиновъ изъ полевыхъ шпатовъ и полевошпатовыхъ породъ, какъ то: орте-

клазъ, альбитъ, олигоклазъ, гранитъ. Зенфтъ интересуется происхож. деніемъ всёхъ остальныхъ глинъ, какъ-то: кирпичныхъ, гончарныхъ и т. д. и утверждаетъ, что ихъ происхождение объясняется загрязненіемъ изъ всевозможныхъ источниковъ желівзомъ, известью, магнезіей, щелочами, органическими веществами и перегноемъ и, въ зависимости отъ такихъ подм'всей, классифицируетъ на бурыя глины, мергели, магнезиты, щелочныя глины, черноземъ и т. п. На совершенно противоположное предположение о происхождении глинъ опирается Неймайеръ, который считаетъ первичными глинами тъ, которыя загрязнены всевозможными примъсями, откуда совершается съ помощью воды и СО2воздуха выщелачивание до твхъ поръ, пока въ результатв не останется чистая бълая, не выщелачиваемая болъе глина, которая и есть каолинъ. Противъ этихъ двухъ предположеній возражаетъ Фибелькорнънаходя, что при такомъ предположеніи, какъ у Зенфта или Неймаера, долженъ былъ бы наблюдаться постепенный переходъ отъ бѣлыхъ глинъ къ бурымъ въ залежахъ, или наоборотъ отъ кирпичныхъ къ бѣ лымъ. Однако, въ извъстныхъ мъсторожденіяхъ нигдъ не удавалось наблюдать такіе переходы. Границы переходовъ обыкновенно очерчены довольно рёзко и удается замёчать переходы пластическихъ глинъ въ охры желтыя и красныя, но не въ кирпичныя глины. Чтобы связать дъйствительно наблюдаемыя отношенія глинъ къ первоначальнымъ породамъ остается сдълать послъднее допущение о томъ, что большинство глинъ можетъ вести свое происхождение отъ различныхъ породъ: бълыя глины отъ полевошпатовыхъ породъ, гранитовъ и т. п., что подтверждается также проф. Земятченскимъ изъ изученія каолинитовыхъ образованій южной Россіи (диссертація). Остальныя же глины происходять изъ такихъ породъ, въ которыя уже раньше входили Fe, Ca, Mg, щелочи и изъ простыхъ породъ-слюда и другіе обломки первоначальных ь породъ, изъ которыхъ эти глины произошли.

Нѣкотораго рода затрудненіе составляеть весьма существенный вопросъ о томъ, можно ли встрѣтить въ бѣлыхъ глинахъ слюду. Въ этомъ
отношеніи существуеть цѣлый рядъ противорѣчивыхъ указаній, такънапр., проф. Геймъ допускаеть возможность нахожденія слюды въ каслинахъ и бѣлыхъ пластическихъ глинахъ. Чермакъ и Коссманъ указывають нѣсколько такихъ же случаевъ, тогда какъ Зегеръ, Бишофъ и
другіе отрицають это. Проф. Земятченскій указываеть на стр. 11, чтокаолины с. Благодатскаго и Владимировки на берегу рѣки Кашлагачавъ Екатеринославской губерніи не содержатъ слюды; слюда встрѣчается очень рѣдко (стр. 138); полевой шпатъ содержится въ бѣлыхъглинахъ (стр. 17, 21, 22). Слюда встрѣчается около г. Александровскавъ пестрыхъ глинахъ (стр. 24); около м. Камышеваха, Изюмскагоуѣзда (стр. 134).

Просмотрѣвъ имѣвшійся въ рукахъ главнѣйшій матеріалъ о происхожденіи преимущественно наиболѣе новыхъ чистыхъ глинъ, мы склоняемся къ тому, что въ каолинахъ и бѣлыхъ пластическихъ глинахъ, кромѣ каолинита, кварца и полевошпатовыхъ остатковъ почти не встрѣчается слюды ¹), въ другихъ же глинахъ присутствіе слюды довольно часто, что слѣдуетъ принимать во вниманіе, примѣняя способъ раціональнаго анализа. Что касается кирпичныхъ глинъ, расположенныхъ зачастую въ третичныхъ мѣсторожденіяхъ, то послѣднія очень часто загрязняются присутствіемъ слюды (мусковита). Примѣненіе раціональнаго анализа къ такимъ плинамъ, какъ это дѣлаетъ Кауль въ своей диссертаціи подъ названіемъ "Веіtrag zur Kentniss der Elsässer Thone 1900" вслѣдствіе отсутствія достаточныхъ наблюденій за дѣйствіемъ сѣрной кислоты на мусковитъ, кажется апріористичнымъ; какъ указываютъ уже предварительныя наблюденія Фохта,—этотъ пріемъ кажется недостаточно обоснованнымъ въ примѣненіи къ кирпичнымъ глинамъ.

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

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

- 1. Имѣть въ массѣ достаточное количество отощающихъ веществъ, что чрезвычайно важно для сохраненія извѣстной степени пластично сти массы, а также важно для правильности усышки даннаго издѣлія.
- 2. Имѣть достаточное количество плавней, въ видѣ полевого шпата, чтобы при обжигѣ получить надлежащее отношеніе массы къ высокой температурѣ пламени.

Познакомившись съ теоретической стороной интересующаго насъ вопроса и съ практическимъ значеніемъ раціональнаго анализа, перей демъ теперь къ краткому перечню способовъ послѣдняго, встрѣчающихся въ литературѣ (см. приложеніе № 1).

¹⁾ См. стр. 33 моей нъмецкой брошюры.

Въ 1879 году имѣется краткое описаніе раціональнаго анализа у Вгипо Kerl "Напавись der Thonwaaren Industrie". Описаніе однако сдѣлано настолько кратко, безъ указанія деталей, что, не имѣя личнаго опыта, едва ли представляется возможнымъ на основаніи описанія про-извести самый анализъ.

Jul. Post въ 1891 приводить слъдующее описаніе раціональнаго анализа: 1—2 гр. глины кипятять осторожно въ теченіе 10—12 часовъ съ кръпкой сърной кислотой до ея испаренія. По охлажденіи остатокь промывають, переносять въ чашку и обрабатывають кипящимъ растроромъ соды. Обработку сърной кислотой и щелочью повторяють до тъхъ поръ, пока въ растворъ не перестанеть переходить SiO₂. Фильтрують съ помощью горячей фильтровальной воронки. Далъе промывають остатокъ водой и соляной кислотой и взвъщивають на бумажномъ фильтръ. Въ фильтратъ опредъляется содержаніе кремнезема-

Зегеръ въ 1893 году въ "Воскмапп'я chemisch-technische Untersuchungsmethoden", описываетъ тотъ же методъ слъдующимъ образомъ: 5 гр. глины смъщиваютъ съ 100—150 сс. воды, прибавляя 2 куб. см. ъдкаго натра, кипятятъ до равномърнаго взмучиванія. Послъ охлажденія прибавляютъ 25 куб. см. сърной кислоты и продолжаютъ кипятить до появленія паровъ сърной кислоты. Полученная камицеобразная масса, послъ разбавленія водой, отдъляется отъ большей части сърной кислоты и растворимаго сърнокислаго глинозема декантаціей и затъмъ выщелачивается дважды, поочередно, варкой съ ъдкимъ на тромъ и соляной кислотой. Остатокъ собираютъ на фильтръ и промы ваютъ соляной кислотой, прокаливаютъ и взвъшиваютъ. Кварцъ и полевошпатовые остатки обрабатываютъ фтористоводородной и сърной кислотой, осаждають глиноземъ и по нему вычисляютъ содержаніе полевыхъ ишатовъ.

Гехтъ предлагаетъ брать 5—6 гр. грубо истолченой, высущенной при 120° С глины, смочить водой въ объемистой фарфоровой чашкъ, прибавить 300 куб. см. воды и, на каждый 1 гр. взятой глины—по 10 куб. см. сърной кислоты, кипятить до появленія паровъ сърной кислоты. По охлажденіи прибавить около 200 куб. см. горячей воды, около 5 куб. см. НС1 и кипятить еще разъ около 10 минутъ. Послѣ отстаиванія свѣтлая жидкость сливается, прибавляютъ избытокъ ѣдкаго натра, разбавляютъ водой и кипятятъ. Послѣ отстаиванія сливають прозрачную жидкость. Остатокъ обрабатываютъ избыткомъ соляной кислоты, разбавляютъ водой и кипятятъ снова. Послѣ отстаиванія декантируютъ. Обработка ѣдкимъ натромъ и НС1 повторяется еще разъ. Остатокъ представляетъ кварцъ и полевой пшатъ, который прокаливаютъ и взвѣшиваютъ. Дальнѣйшая обработка тождественна съ описанной выше.

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

дъ 2 гр. ъдкаго натра, кипятятъ до равномърнаго распредъленія частицъ глины. Послъ охлажденія прибавляють 25 куб. см. сърной кислоты, покрывають часовымъ стекломь и кипятять до тёхъ поръ, пока не появятся пары сърной кислоты. При обработкъ ъдкимъ натромъ кварцъ отчасти растворяется и потому опредъляется не полностью. Полученная масса разбавляется водой и декантируется, чёмъ отдёляется большая часть сърной кислоты сърнокислаго глинозема; далъе остатокъ подвергается, не лишенной ошибокъ, двойной обработкъ по очередно вдкимъ натромъ и HCl. Осадокъ собирають на фильтръ, прокаливають и взвъшивають. Дальнъйшая обработка совершается такъ же, какъ предлагаетъ Зегеръ. Бишофъ указываетъ, однако, что, какъ обработка сърной кислотой ведеть къ растворенію полевыхъ шпатовъ, такъ и вдкій натръ-къ растворенію кремнезема и въ общемъ получается не точная, а искусственная картина состава глины. Притомъ же недостатокъ контроля у этого метода, чтобы знать, закончилось ли разложеніе глины, дізаеть его несовершеннымъ.

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

Одновременно было обнаружено, что даже при энергичномъ кинячени съ сърной кислотой только въ нъкоторыхъ исключительных в случаяхъ удается разварить все глинистое вещество полностью. Не взирам на трудности, сопровождающія фильтрацію, мною примънялся методъ фильтраціи (а не декантаціи) для отдъленія твердыхъ нерастворен ныхъ частицъ породъ отъ промывныхъ щелоковъ. Результаты, полученные мною изъ 4-хъ параллельныхъ опредъленій, были:

I. Бълая глина. Твердый остатокъ:			II. Черная глина. Тверды й ост а токъ:		
ey es end ubia kus kursumus iuxu yos go comus	21,34 22,46 въ нихъ 100 полевыхъ 23,09 шпатовъ 24,63	0,61	6,96 6,62 въ нахъ 7,41 полевыхъ 6,64	1,11 0,89	
среднее	22,88	0,780/0 среднее	6,91	1,00/0	

Изъ этихъ данныхъ легко видъть, что опредъленія даютъ далеко не совпадающія числа и не могутъ быть признаны за точныя. Въ самомъ дълъ, разница въ двухъ опредъленіяхъ, доходящая до 3.3%, уменьшающаяся при сравненіи съ среднимъ результатомъ до 1,5%, не можетъ быть признана удовлетворяющей даже запросы практики.

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

Осв'вдомляясь въ спеціальныхъ лабораторіяхъ, часто прим'вняющихъ раціональный анализъ, какова точность производимыхъ ими опред'вленій, мні удалось установить, что требовательность ихъ въ этомъ отношеніи весьма не велика, что они довольствуются ошибками въ 1%—4% 1).

Неудача первыхъ опытовъ, значительность ошибокъ, какія можно было ожидать въ зависимости отъ дѣйствія концентрированныхъ реактивомъ Н₂SO₄, NaHO и т. д.; указаніе Бишофа въ одной изъ полемическихъ статей съ Зегеромъ, что раціональный анализъ есть по существу весьма грубый методъ, сопряженный съ цѣлымъ рядомъ большихъ опибокъ; отсутствіе въ спеціальной литературѣ указаній того, на что должно быть обращено вниманіе, чтобы довести эти ошибки до возможнаго минимума и, наконецъ, какова величина ошибокъ, свойственная этому методу, все это занимало меня и на всѣ эти вопросы я не находилъ въ литературѣ надлежащихъ отвѣтовъ.

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

І. Измельченіе глины.

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

¹⁾ Словесное сообщение профессора Гехта.

ность полученія тождественныхъ результатовъ Поэтому всв глины, подвергавшіяся испытанію, въ дальнъйшемъ измельчались въ агатовой ступкъ до такой степени, пока на ощупь и глазомъ уже не удавалось болъе замътить зеренъ кварца или породъ, а съ помощью стеклянной палочки все же еще замъчался скрипъ отъ кварца. Въ дальнъйшемъ подтвердилось наше предположение, что это основное условие соблюденія однородности всей массы растираніемъ, является безусловно необходимымъ и притомъ вовсе не ведетъ къ замътному усилению размъровъ ошибокъ, какъ это полагалъ Зегеръ въ описаніи, помѣщенномъ въ 1 изданіи Böckmann's chemisch-technische Methoden; другіе авторы объ этомъ умалчиваютъ вовсе. Вотъ примъръ: 2 опредъленія безъ измельченія зерень дали слідующіе результаты: нерастворимых частиць---24,08% и 19,21%—въ среднемъ—21,65%. Послѣ растиранія всей массы до полной однородности два опредъленія дали: нераствореняыхъ частицъ 21,936 и 21,418—въ среднемъ—21,627%; какъ видно, результаты въ последнемъ случае отличаются другь отъ друга мало, а средніе результаты почти совпадають въ обоихъ случаяхъ.

II. Выборъ концентраціи стрной кислоты и особенности кипяченія.

Далъе необходимо было остановить надлежащее внимание какъ на выбор' наибол ве подходящей концентраціи с рной кислоты, такъ и на томъ, какъ вести самый процессъ варки съ кислотой. Уже послв первыхъ наблюденій выяснилось, что энергичная варка глины съ сфрной кислотой не можеть привести къ точнымъ результатамъ, ибо сфрная кислота при кипяченіи даеть столь значительные толчки, что нікоторая часть содержимаго чашки выбрасывается, какъ на стекло, покрывающее чашку, такъ и на стънки чашки. Дальнъйшая обработка совершается при этомъ въ условіяхъ, исключающихъ равном воздійствіе кислоты на вещество глины. Если даже допустить, что н'якото рая часть этой глины, освышей на ствикахъ, попадетъ обратно въ чашку съ кислотой, все-таки эта часть, подвергаясь меньшее время воздъйствію кислоты, не будеть разложена въ той же степени, какъ часть, оставшаяся въ чашкъ. Для полной равномърности разложенія при такихъ условіяхъ варка должна была бы продолжаться до нісколькихъ дней, а не часовъ, какъ это дълается. Доказательствомъ этого можетъ служить очень несогласное количество · Al₂O₃, найденное въ предыдущихъ 4-хъ опредъленіяхъ.

Во избъжаніе неточностей, происходящихъ отъ толчковъ при кипъніи сърной кислоты, а также отъ пониженія уровня выкипающей массы, причемъ нъкоторая часть глины остается на стънкахъ чашки, необходимо было произвести сравнительный опытъ надъ разными предложеніями, сдъланными въ этомъ направленіи. На каждые 5 гр. глины предлагались слѣдующія количества концентрированной сѣрной кислоты:

			воды.			HIL	кисл	OTL	N DE
К.	Бишофъ	1884	150	к.	CM.	на	25	к.	CM.
Γ.	Зегеръ	1885	100		"	n	50	39	77
	Ron ORKER	1893	150	"	"	77	25	×	
Γ.	Гехтъ	1895	300	"	19	"	50	17	"
К.	Бишофъ	1899	150	"	9,	79	25	10	17

Раньше всего было необходимо остановиться на опредъленномъ количествъ сърной кислоты. Принципіально слъдуетъ предпочесть меньшее количество сърной кислоты, т. е. по возможности не 50 куб. см., а 25 к. см. Практически, однако, оказывается меньшее количество—25 куб. см.—неудобнымъ, ибо при этомъ количествъ очень быстро испаряется вода и сърная кислота начинаетъ дымиться, между тъмъ, промежутокъ времени настолько малъ, что глина не успъваетъ еще разложиться полностью. Варка протекаетъ, однако, правильно дишь при условіи, что она совершается до начала испаренія сърной кислоты.

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

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

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

- 1. Разбавленіе сърной кислоты должно быть взято такъ, чтобы кинтьніе совершалось спокойно, безъ всякихъ толчковъ. Изъ сравнительныхъ опытовъ оказывается, что наилучшимъ отношеніемъ воды къ кислотъ является 300:50.
- 2. Необходимо избѣжать слишкомъ большого пониженія уровня жидкости въ чашкѣ за время кипѣнія, такъ какъ частицы, отстающія отъ жидкости на стѣнкахъ чашки, подвергаются болѣе краткой обработкѣ кислотой, чѣмъ остальная глина и уже впередъ можно предвидѣть при такихъ обстоятельствахъ менѣе удачные результаты. Съ этой точки зрѣнія самымъ неудачнымъ предложеніемъ является соотношсніе 300:50. Если же взять соотношеніе 150:50, то при этомъ разбавленіи кислоты кипѣніе сопровождается постоянными сильными толч-

ками. Съ точки зрвнія вышеуказанныхъ двухъ обстоятельствъ, оказывается наиболює удачнымъ разбавленіе 100:50.

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

Параллельно были произведены опыты надъ тѣмъ, какая концентрація удобнѣе всего для разварки глины въ смыслѣ экономіи времени. Для этой цѣли въ 5-ти фарфоровыхъ чашкахъ помѣщали по 5 гр. глины и 50 к. см. концентрированной сѣрной кислоты и разбавляли соотвѣт ственно 0, 50, 100, 200, 300 к. см. воды. Послѣ 2-хъ часоваго нагрѣванія всѣ 5 чашекъ были сняты съ огня, остужены, разбавлены до одноголитра, вымѣшаны въ однородную жидкость и взято по 40 к. см. жидкости для опредѣленія въ ней количества глинозема, послѣ отдѣленія siO₂. Изъ приводимой ниже таблицы видно, что болѣе концентрированные растворы разлагаютъ глину быстрѣе, чѣмъ разбавленные.

Разбавленіе водей 0 к. см. 50 к. см. 100 к. см. 200 к. см. 300 к.см. Количество глинозема въ $^0/_0$ къ 5 гр. глины . . . $36,85^0/_0$ $34,54^0/_0$ $36,60^0/_0$ $24,6^0/_0$ $15,85^0/_0$.

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

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

этого указанія мною быль предпринять слѣдующій опыть. Необходимо было опредѣлить дѣйствительную растворимость $Al_2(SO_4)_3$ въ дымящейся сѣрной кислоть. Съ этой цѣлью въ двѣ порціи по 100 к. см. дымящейся сѣрной кислоты быль внесень избытокъ $Al_2(SO_4)_3$ въ видѣ химически чистаго порошка. По прошествіи часа чашки сняты и охлаждены. Два параллельныхъ опыта дали содержаніе въ каждыхъ 5 к. см. сѣрной кислоты.

The many states of the 0.0051 rp. where 0.0051 rp. Al_20_3

что соотвѣтствуетъ растворимости сѣрнокислаго глинозема въ 0.19%, т. е. растворимость $\mathrm{Al_2(SO_4)_3}$ въ дымящейся сѣрной кислотѣ дѣйствительно весьма незначительна. Однако же заключеніе его о томъ, что при этомъ глина мало разлагается, опровергается опытомъ, приведеннымъ жа предыдущей страницѣ.

III. Двойная декантація.

При отдѣльныхъ описаніяхъ метода раціональнаго анализа не упоминается, какъ дѣлаєтся отдѣленіе растворенной части глины отъ нерастворенной. Мною было уже указано, что фильтрованіе въ этомъ случаѣ почти что непримѣнимо, ибо протекаетъ слишкомъ медленно и не даетъ точныхъ результатовъ изъ-за растворенныхъ солей SiO₂. Оставалось примѣнить декантацію, приспособивъ ее однако такъ, чтобы ошибки были наименьшими; простая же декантація тоже мало примѣнима, ибо при сливаніи отстоявшейся части всегда уходитъ часть мути, а вмѣстѣ съ тѣмъ увеличиваются и потери. Двойная декантація даетъ значительно лучшіе результаты.

Въ стеклянный толстостънный съ носикомъ стакань, емкостью около 2-хъ литровъ, сливаютъ первую часть жидкости, разбавленной водой, не соблюдая какихъ-либо особыхъ предосторожностей, не взирая на то, что въ ней плавають хлопья нерастворенныхъ гидросиликатовъ. Часть твердаго остатка можеть увлечься съ прозрачной жидкостью, но это не представляеть никакой опасности въ дальнъйшемъ, а между тъмь значительно ускоряеть работу сливанія жидкости. Всв прочія жидкости отъ повторной обработки твердаго остатка, именно щелочами: 10 к. см. (33%) NаНО и затъмъ 5 к. см. концентрированной соляной кислоты сливаются въ горячемъ еще состояніи въ одинъ и тотъ же стаканъ, не обращая особаго вниманія на то, что нікоторая часть твердаго остатка одновременно переходить въ стаканъ. Если вливаніе горячей щелочной жидкости совершается осторожно, то въ верхнихъ слояхъ жидкости образуется осадокъ гидрата глинозема, который въ разбав ленномъ растворъ въ дальнъйшемъ растворяется только отчасти, а при стояніи въ тепломъ (около 60° С) мізсті этоть осадокъ, опускаясь ко дну, увлекаетъ съ собою всѣ мельчайшія частицы, взмученныя въ жидкости. По прошествіи 1—3 часовъ жидкость становится совершенно прозрачною, а на днѣ осѣдаетъ тонкій слой осадка, образованная гидратомъ глинозема, съ увлеченными частицами твердаго остатка. Жидкость, подготовленная этимъ способомъ, очень легко подвергается декантаціи. Въ чашкѣ же остается большая часть обработаннаго щелочами и кислотами твердаго остатка, который промывается еще соляной кислотой на фильтрѣ въ предупрежденіе потери мельчайшихъ частиць осадка.

Жидкость, отстоявшаяся надъ осъвшимъ слоемъ въ стаканъ, удается легко слить безъ малъйшихъ потерь какой-либо мути. Обычно остается 50—100 к. см. мутной жидкости, которую переливають въ фарфоровую чашку и подвергають такой же обработк' щелочью и соляной кислотой, какъ и первую часть осадка. Теперь кислые и щелочные промывные отстои собираются отдёльно, чтобы можно было провёрить себя, не унесены ли отстоями твердыя частицы. Щелочные горячіе растворы легко осаждають взмученныя въ нихъ твердыя частицы, отчасти также гидрать глинозема, а последующая обработка соляной кислотой освобождаетъ осадокъ отъ хлоньевъ гидрата глинозема. Повторение этой операция съ NaHO и съ НСІ д'влается лишь для гарантіи безусловной правильности обработки. Для обычныхъ техническихъ цёлей повторная обработка **Вдкимъ** натромъ и соляной кислотой можетъ быть опущена. Промытый соляной кислотой остатокъ воспринимается на тотъ фильтръ, который содержить уже первую-главнъйшую часть осадка твердыхъ нерастворимыхъ въ сърной кислотъ частицъ. Далъе остатокъ прокаливается въ платиновомъ тиглъ и взвъщивается. Испытаніе твердаго остатка на содержаніе въ немъ кварца и полевого шпата, согласно указаній Зегера, ведется съ фтористоводородной кислотой.

Чтобы вычислить по найденному содержанію глинозема количествополевого шпата, Зегеръ предлагаетъ коэффиціентъ 5,41, что соотвѣтствуетъ теоретической формулѣ полевого шпата K₂OAl₂O₃. 6SiO₂. Фактически же полевые шпаты такого состава очень рѣдки.

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

Полевые шпаты—каліевые на 100 частей содержать $Al_2O_3 + Fe_2O_3$:

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

Quabensteine (Bavière)	20 23	Malaguti
Aue près Schneeberg (Allemagne)		Malaguti
Sargadelog (Galica)		Malaguti
Sargadelos (Galice)		THE COMMENTS
Carlsbad (Bohême)	建设建设设施	Klapproth
Oporto (Portugal)	Dr Clin	Malaguti
Newcastle Delaware (Etats-Unis)		Malaguti
Dixonplace Wilmington (Etats-Unis)	23,95	Malaguti
Полевые шпаты каліево-натровые:		
L'Arnage (Drôme) W. M. OOM NOAS AGOROL AND MARKE	22 10	Salvetat
Norwège de l'actors de la crydonom de l'original de l'orig		Bischof
нотополь понквость предочных полительной кислотической		Seger
can acquire same records in senonal agono? Emperedition		Bourrg
Dischafftainita (Allamanna)	DESIGNATION OF PERSONS	Contract to the second second
Bischoffteinitz (Allemagne)		Seger
Arzberg (Fichtelgebirge, Allemagne)		Seger
Hagendorf près Weiden (Baviére)		Bichoff
Odenwald (Allemagne)	18,90	1012 00 at
colling about Moreagney cob. Histories. Fr. H. H. M 19 . Sec. 21.	18,91	TO, INVE
Tirschenreuth (Palatinat)	21,73	
Chotoun près Prague (Bohême)	20,51	
The Cotton acceptance of the Representation of the Cotton	22,93	
CHARLES OF SELECTION OF SELECTI		
Полевые шпаты натровые:		
Chanteloube (Haute Vienne)	20,48	
Calabre (Italie)	20,60	
Close a control of the state of the control of the	aquiqua	

Если взять среднее изъ цѣлаго ряда приведенныхъ данныхъ, то окажется, что правильнѣе будетъ считать множителемъ не 5,41, а отъ 4,79 до 5,10, т. е. ближе всего 5,00.

Окисленіе включенныхъ въ глины органичеснихъ веществъ азотной кислотой.

Глина содержить зачастую въ большемъ или меньшемъ количествъ органическія примъси, а именно: частицы каменнаго угля, корней растеній, и т. п., которыя, достигая иногда по содержанію нъсколькихъ процентовъ, въ значительной мъръ затрудняютъ всъ операціи, выработанныя методомъ раціональнаго анализа, такъ напр., не разлагаются полностью кипящей сърной кислотой, всплываютъ на поверхность и затрудняютъ какъ обработку щелочами такъ и соляной кислотой, а особливо становятся помъхой при декантаціи.

1. Окисленіе хлорноватокаліевой солью.

Первыя попытки окисленія органическихъ веществъ были произведены съ помощью КСLO₃. Бертолетову соль мелко измельчали и прибавляли малыми порціями въ кипящую сѣрную кислоту. Можно было ожидать взрывоввъ отъ быстраго разложенія КСlO₃ съ моментальнымъ выдѣленіемъ кислорода, однако никакихъ явленій, подобныхъ взрыву, не наблюдалось,—кислородъ выдѣлялся быстро въ видѣ пузырьковъ безъ малѣйшаго взрыва.

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

2. Окисленіе азотной кислотой.

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

Недостатки окисленія бертолетовой солью здѣсь отсутствують. Азогная кислота легко возгоняєтся изъ кипящей сѣрной кислоты, но поглощаєтся сейчась же каплями отогнанной воды, собирающимися на часовомъ стеклѣ. Когда капля достигаєть извѣстныхъ размѣровъ, она падаєть обратно въ сѣрную кислоту, увлекая съ собой и азотную кислоту. Окисленіе, несмотря на избытокъ углерода, доходящій до 15%, заканчиваєтся въ 1—1½ часа. Жидкость, содержащая растворенныя органическія части, получаєть буроватый оттѣнокъ, но остаєтся совершенно прозрачной; частицъ плавающихъ на поверхности болѣе не замѣтно. Ниже будетъ показано, что обработка азотной кислотой вноситъ едва замѣтныя измѣненія въ количество опредѣляємыхъ минеральныхъ составныхъ частей глины, т. е. примѣненіе НNО₃ не сказываєть замѣтнаго вреднаго вліянія на ходъ и степень точности опредѣленій въ методѣ раціональнаго анализа.

Сводя все сказанное выше, можно изложить прощессь раціональнаго анализа слёдующимь образомь: Навёску въ 5 гр. данной глины помёщають въ фарфоровую чашку, прибавляють въ нее 100 гр. дестиллированной воды и 5 гр. ёлкаго натра, кипятять жидкость до приведенія смёси въ полную однеродность: по остываніи прибавляють осторожно 50 к. см. концентрированной сёрной кислоты и подогрёвають осторожно смёсь на газовомь пламени черезъ металлическую сётку въ теченіе 2-хъ—3-хъ часовъ, до появленія паровъ сёрной кислоты; дають жидкости остыть,

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

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

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

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

Дальнъйшая обработка твердаго остатка производится фтористово дородной кислотой, съ осажденіемъ тлинозема и слъдовъ жельза амміакомъ, какъ это предложено Зегеромъ и Линдгорстомъ.

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

Предълы ошибокъ при методъ раціональнаго анализа.

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

ла изъ 3 гр. Цеттлицкаго каолина, 1 гр. мелко истертаго, просвяннаго черезъ мельчайшее сито песка, изъ "Гогенбокка", который предварительно обрабатывался повторно въ соляной кислотв и натровомъ щеловъ, промывался и высущивался при 120° С; въ смѣсь прибавляли 1 гр. подобнымь же образомъ измельченнаго и обработаннаго полевого шпата.

Предварительное опредъление твердаго нерастворимаго въ сърной кислотъ остатка въ отмученномъ Цеттлицкомъ каолинъ дало

I. II.
$$0,47^{0}/_{0}$$
 (0,0140 гр.) $0,49^{0}/_{0}$ (0,0149 гр.) въ среднемъ $0,48^{0}/_{0}$.

Нерастворимый остатокъ въ синтетической смѣси содержалъ полевого шпата+кварца:

Отнимая ту часть твердаго остатка, которая принадлежить Цеттлицкому каолину, найдемъ

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

Для опредъленія величины погрѣшности необходимо вспомнить, что полевой шпать при прокаливаніи даеть ошибку въ 0,48% и, слѣдовательно, можно ожидать въ остаткѣ отъ 2 гр., послѣ прокаливанія не 2 гр., а 2,000—0,0048—1,9952 гр. Средняя изъ двухъ опредѣленій ошибка будеть на этомъ основаніи

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

что составить по отношенію къ взятому количеству глины 5 гр. всего 0.15%.

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

I. Вліяніе совокупности операцій, прим'вняемыхъ въ раціональномъ анализ'в, на кремнекислоту, въ зависимости отъ величины входящихъ частицъ. II. Вліяніе совокупности операцій, приміняемых въ раціональном анализі, на остатки породь, какъ-то: на каліевый и натровый полевой шпать, а также на слюду, въ зависомости отъ величины входящихъ частицъ.

Какъ извъстно, кислоты, за исключеніемъ плавиковой, не дъйствуютъ на кристаллическій кремнеземъ. Что же касается дъйствія щелочей на кристаллическій кремнеземъ, то въ подробной стать Лунге и Милльберга подъ названіемъ: "Объ отношеніи разнаго вида кремневыхъ кислотъ къ триводится достаточно примъровъ, изъ которыхъ остается извлечь лишь наиболте подходящіе для насъ.

Лунге называеть *грубымъ зерномъ* такія частицы, которыя прошли черезь сито съ 2000 отверстій на кв. см., *пылеобразнымъ зерномъ* частицы, осѣдающія изъ воды лишь черезъ два дня стоянія и *мельчий+шимъ* порошкомъ тѣ частицы, которыя изъ взмученнаго состоянія въ водь осѣдають лишь черезъ 14 дней.

Двухчасовымъ киняченіемъ съ ѣдкими щелочами получаютъ нижеслѣдующія потери:

Величина зеренъ.	5º/o NaOH	$egin{array}{c} 5^0/0 \ \mathrm{Na}_2\mathrm{CO}_3 \end{array}$	10/0 Na ₂ CO ₃
Грубое зерно	$\begin{array}{c} 1,96^{0}/_{0} \\ 16,20^{0}/_{0} \\ 100,0^{0}/_{0} \end{array}$	слѣды 5,90 ⁰ / ₀	слѣды 2,10°/ ₀

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

Грубое зерно	100	BHI	$0.0,16^{0}/_{0}$
Пылеобразное зерно	MIL	10	$1,32^{0}/_{0}$
Мельчайшій порошокъ	ROI	1361	$8,33^{0}/_{0}$

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

Грубаго зерна	dinama.	in 'area'	$0.032^{0}/_{0}$
Пылеобразнаго	зерна .	onons	$0.246^{0}/_{0}$
Мельчайшаго по	орошка.		$1,66^{\circ}/_{\circ}$

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

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

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

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

Переходя ко второй части поставленной выше задачи относительно потерь оть воздъйствія совокупности всъхъ операцій анализа на минеральныя составныя части, слудуеть упомянуть, что въ этомъ направленіи не было опубликовано никакихъ наблюденій, за исключеніемъ единичныхъ указаній Зегера и Фохта, которыя однако не отличаются ни достаточной обстоятельностью, ни точностью. Представлялась по этому полная необходимость предпринять рядъ опытовъ для установленія возможныхъ потерь отъ совокупности операцій на измельченныя породы ортоклаза, альбита и слюды. Породы измельчались въ стальной ступкв, просвивались черезъ сито, обрабатывались слабыми растворами *Вдкаго натра и HCl и, посл* промывки, высущивались до постояннаго въса. Измельчение полевыхъ шпатовъ было нижеслъдующее. Различали очень грубыя зерна, грубыя зерна и мелкія зерна. Подъ очень грубыми зернами разумълись всъ зерна, не прошедшія черезъ сито съ 4000 отверстій на 1 кв. см.; грубыми зернами называли тъ, которыя прошли черезт. сито съ 4000 отверстій на 1 кв. см. и не проходящія черезъ сито съ 5000 отверстій на 1 кв. см. Тончайшими зернами называли все, что проходило черезъ сито съ 5000 отверстій на 1 кв. см.

Вей операціи надъ каждымъ родомъ зеренъ производились въ стротой послідовательности, какъ было описано выше, и такимъ образомъ были обнаружены слідующія цифры:

І. Потери для ортоклаза:

	При 25 к. см. H ₂ SO ₄ . На I гр. ортоклаза:	При 50 к. см. Н ₂ SO ₄ . На I гр. ортоклаза:
Очень грубое зерно	$0.70 - 0.48 = 0.22^{0}/_{0}$	$0,48 - 0,48 = 0,00^{0}/_{0}$
Грубое зерно	$1,50 - 0,28 = 1,22^{0}/_{0}$	$1,21-0,28=0,93^{0}/_{0}$
Тончайшее зерно	$2,52-0,14=2,38^{0}/_{0}$	$2,09-0,17=1,92^{0}/_{0}$
Составъ ортоклаза	изъ Швеціи:	Составь альбита:
$Si O_2$	0,12 }	10 150 -21(T & 00
$\mathrm{Si}\mathrm{O}_2$	64,85	64,23
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	18,53	22,53
CaO	0,00	2.90

II. Потери при альбитъ:

=100.35

0,25

16,12

Mg O

K2 O

Na₂O

потеря ортоклаза 0,48

= 100,12

0,32

2,06

8,08

	Съ 25 к. см. H ₂ SO ₄ .	Съ 50 к. см. H ₂ SO ₄ + 5 к. см. HCl.	${\rm C}_{\rm b}$ 50 к. см. ${\rm H}_2{\rm SO}_4+$ 5 к. с. ${\rm HNO}_3$
Очень грубое зерно Грубое зерно Тончайшее зерно	На 1 гр. альбита: 1,97-0,38=1,49°/о 2,50-0,28=2,22°/о 1,91-0,35=2,59°/о	Ha 1 гр. альбита: 1,59-0,38=1,21% 1,78-0,28=1,50% 2,37-0,25=2,12%	На 1 гр. альбита: 1,61—0,38=1,23°/о 2,08—0,28=1,80°/о 2,45—0,25=2,20°/о

III. Потери при слюдъ (мусковить).

	${ m C}_{ m b}$ 25 к. см. ${ m H}_2{ m SO}_4+$ 5 кв. см. ${ m HCl}.$	${ m C}$ ъ 50 к. см. ${ m H}_2 { m SO}_4 +$ 5 к. см. ${ m HCl.}$	Съ 50 к. см. H ₂ SO ₄ + 5 к. см. HNO ₃
niesusonos varias	на 1 гр. слюды:	на 1 гр. слюды:	на 1 гр. слюды:
Очень грубое зерно	75,15—4,15=71,00%	$20,74-4,15=16,59^{\circ}/{\circ}$ $45,70-3,71=41,99^{\circ}/{\circ}$	$56,36-4,15=52,21^{\circ}/_{\circ}$
Тончайшее зерно		81,22-3,63=77,59%	$61,67-3,71=57,96^{\circ}/_{0}$ $85,35-3,63=81,72^{\circ}/_{0}$

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

нихъ потерь слъдуеть избъгать испаренія сърной кислоты, т. е. слъдуеть доводить кипъніе до момента начала выдъленія паровъ сърной кислоты. Зегеръ объясняеть, почему слъдуеть доводить кипъніе лишъ до испаренія сърной кислоты, тъмъ обстоятельствомъ, что дымящаяся сърная кислота дъйствуеть весьма слабо на глину; въ неправильности этого утвержденія мы уже убъдились ранъе.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

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

Что касается стойкости слюды, то изъ приведенныхъ анализовъ слъдуетъ, что она противостоитъ дъйствію указанныхъ реактивовъ весьма слабо. Ранъе было указано, что слюда встръчается въ каолинахъ и бълыхъ пластическихъ глинахъ весьма ръдко; въ глинахъ же, обжигающихся въ красные цвъта, включенія слюды болье обычны. Поэтому методъ раціональнаго анализа въ приводимомъ здъсь видъ, можетъ бытъ примъняемъ безъ оговорокъ лишь для бълыхъ глинъ, служащихъ матеріаломъ дл явысшихъ сортовъ керамическихъ издълій. При анализъ же кирпичныхъ глинъ, методъ раціональнаго анализа мало или вовсе не примънимъ.

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

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

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

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

Вода	$2,67^{\circ}/_{\circ}$	$2,67^{0}/_{0}$
Кварцъ	21,12 "	21,06 "
Полевой шиатъ	0,82 "	0,86 "
Глинистое вещество .	75,39 "	75,41 "
	100,00	100,00

LON MUST

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

	I.	II.
Вода	$3,57^{0}/_{0}$	$3,57^{0}/_{0}$
Кварцъ	5,59 "	5,51 "
Полевой шпатъ		0,38 "
Глины и уголь	90,41 "	90,54 "
Потеря отъ прокаливанія .	28,4	70/0

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

Вода		$11,55^{0}/_{0}$	$11,65^{0}/_{0}$
Кварцъ	u	6,28 "	6,24 "
Полевой шпатъ		0,34 ,	0,36 "
Глинистое вещество		81,73 "	81,75 "

IV. Отмученная глина (China Clay):

Вода	$0.75^{\circ}/_{\circ}$	$0.75^{0}/_{0}$
Кварцъ	6,84 "	6,83 "
Полевой шпатъ	1,12 "	1,29 "
Глинистое вешеслво	91.29	91,13

V. Цеттлицкій каолинь отъ братьевъ Гейбахъ изъ Lichte y Wallendorf:

Вода		in.	Ų	$1,86^{0}/_{0}$	$1,86^{0}/_{0}$
Кварцъ	.018			2,31 "	2,21 "
Полевой шпатъ		8.10	•	1,72 "	1,89 "
Глинистое вещество	,			94,11 "	94,04 "

Этихъ анализовъ достаточно, чтобы убъдиться чте съ помощью раціональнаго анализа можно получить столь же гольне результаты, какъ и при количественномъ анализъ. Поэтому всъ нарекания Бишофа на грубость, неточность метода должны быть отклонены, ибо, если бы въдъйствительности кварцъ былъ такъ сильно растворимъ въ щелочахъ, а полевые ишаты были сильно растворимы въ сърной кислотъ, то при невозможности совершить цълый рядъ операцій въ двухъ параллельныхъ случаяхъ при совершенно тождественныхъ условіяхъ, немыслимо было бы получить совпадающіе результаты. Если же совпадающіе результаты получаются, то это лишній разъ указываеть на отсутствіе источниковъ большихъ ошибокъ или же на малую растворимость какъ SiO₂, такъ и полевыхъ шпатовъ

При анализъ кирпичныхъ, слюду содержащихъ глинъ, раціоналъ ный анализъ не можетъ считаться точнымъ методомъ; для каолиновъ пъбълыхъ пластическихъ глинъ этотъ методъ даетъ достаточно точные результаты.

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

Цѣлымъ рядомъ теоретическихъ соображеній, подтвержденныхъзатѣмъ практическими данными, можно считать доказаннымъ:

- I. Что совокупность дъйствій, принятыхъ въ методъ раціональнаго анализа, не оказываеть замътнаго вліянія на кварць, входящій въ составъ глины.
- 2 Что полевошпатовые остатки совокупностью тѣхъ же дѣйствій, хотя задѣваются въ болѣе замѣтной степени, но предѣлъ ошибокъ зъ самомъ неблагопріятномъ случаѣ не превосходитъ 0.2%.
- 3 Въ глинахъ, содержащихъ слюду, послѣдняя подъ вліяніемъ совокупности дѣйствій раціональнаго анализа страдаетъ сильно и можетъ быть даже разложена вполнѣ.
- 4. Окисленіе органических веществъ въ глинахъ совершается наилучшимъ образомъ съ помощью азотной кислоты; кварцъ и полевые шпаты почти не страдають отъ этой дополнительной, обработки.
- 5. Операція раціональнаго анализа для правильнаго протеканія требуеть соблюденія нижесл'я условій:
- I. Приведеніе къ однородности средней пробы растираніемъ въагатовой ступкв.
- 2. Соблюденія надлежащей концентраціи сърной кислоты (100:50) и соотвътственной варки.
 - 3. Окисленіе органическихъ веществъ азотной кислотви.
 - 4. Примънение двойной декантации.

Въ такомъ видѣ въ главныхъ чертахъ появилась въ печати эта: статья уъ "Zeitschrift der chemichen Industrie", издаваемой Otto Witt. По-

появленіи ея профессора Политехнической Берлинской Школы-Карлъ Шохъ, читавшій технологію строительныхъ матеріаловъ, и Германъ Гехтъ, читавній керамику, стеклянное производство и пр. выразили большой интересъ къ моему труду и просили передать имъ отдъльные оттиски статьи; въ Томскъ я получилъ письменную просьбу отъпрофессора Мюнхенскаго Политехникума, Густава Шульца, прислатьему отдъльный оттискъ статьи. Кромъ того, отъ завъдующаго Воронеж ской частной керамической лабораторіей К. Горнъ я получиль подобную же просьбу. Последняя лабораторія, какъ оказалось впоследствік, находилась подъ наблюденіемъ профессора Горнаго Института Лисенко. Совершенно случайно попавшій оттискъ моей статьи вызваль въ русской литературъ критическій отзывъ со стороны проф. К. Лисенко-(Горный Журналь, 1903 г., кн. 1, стр. 387—406), въ которомъ онъ, не возражая по существу статьи и приводя ее почти въ переводъ, ограничивается твмъ, что въ концв статьи сопоставляеть некоторыя давныя изъ работы проф. Земятченскаго съ моими выводами. Въ общемъ онъ считаетъ вопросъ далеко еще не законченнымъ. Намъченныхъ вопросовъ открывается цёлый рядъ, разрёшение которыхъ я и поставилль задачей будущихъ какъ моихъ работъ, такъ и моихъ учениковъ по лабораторіи. Задача, поставленная мной, оказалась съ одной стороны очень интересной, но съ другой стороны и столь обширной, что исчерпать ее въ настоящемъ трудъ не представляется возможнымъ, ибо она можеть занять еще цълый рядъ лътъ. Тъмъ не менъе, желая слышать компетентные отзывы о сдъланномъ, я имъю въ виду изъ критическихъ замѣчаній извлечь многое, что могло бы случайно ускользнуть отъ моего вниманія. Уже самое появленіе 2-ой части труда обязано едівланнымъ своевременно проф. Лисенко нъсколькимъ замъчаніямъ по поводу 1-ой части этого труда. Легко возможно, что нъсколько компетент. ныхъ замъчаній по отношенію ко 2-й части труда, придадуть мнь больше увъренности въ правильности начатаго и въ дальнъйшемъ могутъпредостеречь отъ одностороннихъ увлеченій.

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

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