

XI

А-2944

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОБЛЕМ

№ 5

М. СООТС

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОБЩЕЙ СЕРЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ЭСТОН-
СКОЙ ССР И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ЕГО К ДРУГИМ ВИДАМ ГОРЮЧИХ
ИСКОПАЕМЫХ СССР



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

XI A-2944

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОБЛЕМ

№ 5

М. СООТС

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОБЩЕЙ СЕРЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ЭСТОН-
СКОЙ ССР И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ЕГО К ДРУГИМ ВИДАМ ГОРЮЧИХ
ИСКОПАЕМЫХ СССР



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

ТАРТУ, 1949



В настоящей работе приводится описание полярографического метода для количественного определения общей серы в горючих сланцах Эстонской ССР, а также отмечаются возможности применения его к другим видам горючих ископаемых СССР.

Разработанный метод обладает преимуществами по сравнению с весовым методом в отношении быстроты и простоты проведения анализа, при условии серийного выполнения аналитических работ.

Работа предназначается для лабораторий, занимающихся исследованием горючих ископаемых, но может оказаться полезной и для лабораторий коксо-химической и металлургической промышленности.

Предисловие.

Настоящая работа выполнена в Лаборатории химико-технических анализов и Лаборатории процессов неорганической химии Института промышленных проблем Академии Наук ЭССР в течение 1947 и 1948 гг.

Считаю своей обязанностью отметить участие в этой работе её непосредственного руководителя канд. хим. наук Н. М. Герасимова, предложившего использовать полярографический метод для исследования минеральных ископаемых ЭССР, в частности, для определения серы в горючих сланцах в той форме, в какой этот метод нашёл применение в настоящей работе. Расчётная формула (11), служащая для вычисления результата анализа, выведена мною совместно с Н. М. Герасимовым.

Выражаю свою искреннюю благодарность директору Института О. Г. Киррет за создание благоприятных условий для работы и полезные указания.

М. М. Соотс.

11. II. 1949 г.

І. Введение.

Всё возрастающие темпы и объём производства в Советском Союзе настоятельно требуют применения новых методов и аппаратуры, ускоряющих работу и повышающих качество продукции.

Это в полной мере относится также как к заводским, так и к научно-исследовательским лабораториям, в частности, в отношении проведения анализов.

Двадцать шесть лет тому назад чешский ученый Ярослав Гейровский (6,12) предложил новый метод качественного и количественного физико-химического анализа, позволивший ускорить проведение анализа и применимый к определению весьма малых количеств вещества. Этот метод вошёл в научную литературу под названием полярографии. В настоящее время имеется уже немало исследовательских работ, подробно разъясняющих теоретические основы данного метода. Вследствие этого полярографический метод всё чаще используется для разрешения как практических, так и теоретических проблем аналитической химии.

В настоящее время полярография является уже одним из широко применяемых в Советском Союзе аналитических методов.

Ввиду того, что горючие сланцы Эстонской ССР — кукурсит и диктионема — содержат обычно от 0,4% до 6% общей серы (5; 14; 20) определение серы при анализе горючих сланцев ЭССР является иногда существенно необходимым.

Обыкновенно, при определении серы в различных видах твёрдого топлива весовым путем, вещество озоляют в окислительной среде, поглощающей продукты окисления серы, и затем, после превращения первоначальных продуктов окисления в сульфаты, осаждают их и взвешивают в виде $BaSO_4$.

В качестве окислительной среды применяются или окисляющие смеси твёрдых веществ или кислород воздуха. От мокрого способа окисления, с помощью царской водки, пришлось отказаться, так как этим способом оказалось невозможным перевести полностью в раствор органическую серу.

Важнейшими твёрдыми смесями, применяемыми для окисления, являются следующие:

1) так называемая смесь Эшка, состоящая из 2 частей MgO и 1 части Na_2CO_3 , и 2) смесь Na_2O_2 и Na_2CO_3 .

Метод сжигания по Эшка, дополненный и усовершенствованный целым рядом исследователей (22), применяется уже в течение более чем 70 лет. При осаждении серы в виде $BaSO_4$ главнейшие затруднения обуславливаются ярко выраженной способностью осадка $BaSO_4$ к абсорбции и окклюзии других ионов, в результате чего осадок часто оказывается загрязнённым ими. Мешают при этом, главным образом соли калия и аммония, которые легко адсорбируются из раствора на поверхности осадка, а также трёхвалентные металлы, в особенности ион Fe^{3+} . Вследствие этого, при весовом определении серы, наиболее, надёжным способом для устранения ошибок является удаление посторонних веществ из раствора перед осаждением серной кислоты в виде $BaSO_4$. Если же это оказывается невозможным, то заботятся, в первую очередь, о том, чтобы условия кристаллизации $BaSO_4$ из раствора по возможности исключали возможность абсорбции осадком посторонних веществ. В результате, количественное осаждение $BaSO_4$ связано с довольно значительной затратой времени, сильно удлиняющей общую продолжительность определения серы в топливе.

При применении физико-химических методов анализа, в особенности полярографического, в виде ли амперометрического титрования или в том виде, как это будет описано ниже, отпадает необходимость отделения большинства веществ, мешающих при осаждении иона SO_4^{2-} , вследствие чего скорость определения может быть повышена.

Задачей настоящего исследования являлась разработка полярографических методов количественного определения общей серы в горючих сланцах Эстонской ССР — диктионеме и кукерсите, принадлежащих к наиболее многозольным горючим ископаемым СССР.

Заключения о возможности применения этих методов к другим видам твёрдых топлив СССР сделаны, главным образом, на основании тех анализов их зольной части, которые опубликованы в соответствующей научной литературе.

II. Общая часть.

А. Возможности полярографического определения сульфат-иона.

Как известно, ион SO_4^{2-} на ртутном капельном электроде не восстанавливается, вследствие чего непосредственное его определение при помощи полярографа не представляется возможным. Поэтому для количественного определения иона SO_4^{2-} с помощью ртутного капельного электрода пользуются косвенным методом, главным образом, амперометрическим титрованием.

Метод амперометрического титрования был введён в практику полярографии уже Я. Гейровским (6), определявшим с помощью полярографа эквивалентную точку титрования. В. Майер (19) для определения иона SO_4^{2-} употреблял обычную полярографическую установку и смог таким образом титровать барий серноокислым калием, свинец—серной кислотой и, наоборот, серную кислоту—азотнокислым свинцом. Этот метод был развит дальше рядом исследователей, как-то: Бутенко и Пиндас (3), Белая, Пученкина, Коршунов (1), Ляликов Ю. С. (18). Почти во всех случаях в качестве универсальных рабочих растворов применялись растворы свинцовых солей и, главным образом, раствор азотнокислого свинца. Это обусловлено тем, что: 1) ион свинца с ионом SO_4^{2-} — даёт малорастворимую соль, 2) потенциал восстановления иона свинца на ртутном капельном электроде находится в первой половине полярографического спектра (является достаточно малым: $-0,46$), в то время как потенциал восстановления иона бария очень высок ($-1,90$), 3) азотнокислый свинец является безводной, мало гигроскопичной и сравнительно дешёвой солью.

Для того, чтобы определить количество какого-либо вещества амперометрическим титрованием, необходимо, помимо некоторых других условий, 1) чтобы скорость течения реакций между реагирующими

веществами была достаточно велика для того, чтобы при каждом добавлении рабочего раствора равновесие реакции устанавливалось быстро, и 2) чтобы диффузионный ток быстро достигал предельного значения.

Если амперометрически титровать ион SO_4^{2-} -ионом Pb^{2+} , то оказывается, что при образовании осадка PbSO_4 в водном растворе время, необходимое для достижения постоянства диффузионного тока после прибавления рабочего раствора, является слишком большим. Вследствие этого получаются ошибки в определении высоты полярографической волны. Согласно данным, приведённым Ляликовым Ю. С. (18), время, потребное для достижения постоянства тока при титровании иона SO_4^{2-} ионом Pb^{2+} в водном растворе, составляет 4-5 минут. В окрестности эквивалентной точки, где концентрации реагирующих ионов очень малы, это время, согласно опытам автора, значительно больше.

Вследствие этого применение амперометрического титрования для определения общей серы в горючих сланцах ЭССР весьма затрудняется. Для полярографического определения серы пришлось применить другой метод, а именно, после сжигания горючего сланца по Эшка и окисления сернистых соединений до иона SO_4^{2-} , осаждать ион из водного раствора точно измеренным количеством азотнокислого свинца, взятым в избытке, и после установления равновесия определять избыток ионов свинца путём количественного полярографирования. Для этого, прежде всего, пришлось разрешить следующие вопросы: 1) о выборе фона, 2) о растворимости PbSO_4 в полярографируемой среде и 3) вывести уравнение для определения в растворе количества ионов SO_4^{2-} — с помощью полярографически найденного избытка ионов свинца, с учётом растворимости PbSO_4 .

Если производить сжигание горючих сланцев по Эшка, то естественно, что в качестве наиболее подходящего фона для полярографирования должна быть выбрана сама смесь Эшка (1 весовая часть Na_2CO_3 и 2 весовых части MgO), растворённая в азотной кислоте и доведённая до требуемого значения pH. В этом случае, после сжигания горючих сланцев по Эшка, отпадает необходимость в добавлении специального фона, и способ в известной мере упрощается. Предварительные опыты оправдали эти предположения. На упомянутом фоне полярографические волны иона Pb^{2+} имели закономерный характер, а высоты волн были пропорциональными концентрациям ионов свинца.

Растворимость PbSO_4 в воде достаточно велика: при 25°C проведение растворимости $\text{Sp} = 2.2 \cdot 10^{-8}$ (Ю.Ю. Лурье) (16). Относительно растворимости PbSO_4 в HNO_3 , в случае значений pH от 1

до 5, данных в литературе найти не удалось. Вследствие этого пришлось определять растворимость $PbSO_4$ опытным путём в ранее выбранной полярографической среде в следующих условиях:

- 1) растворимость $PbSO_4$ в избранной для полярографирования среде в эквивалентной точке;
- 2) растворимость $PbSO_4$ в той же среде, но при разных избытках ионов свинца;
- 3) растворимость $PbSO_4$ в зависимости от величины рН (рН=1—5).

Б. Теория полярографического определения сульфат-иона при осаждении его из раствора избытком раствора двухвалентного катиона.

Допустим, что у нас имеется раствор, в котором начальная концентрация аниона равна Ca гр. эквив./литр, и начальная концентрация катиона, образующего осадок с этим анионом, равна Ck гр. эквив./литр.

Если бы растворимость осадка равнялась нулю, то действительная концентрация катиона выражалась бы формулой

$$C = Ck - Ca.$$

В случае растворимости осадка, обозначая концентрацию растворившихся катионов через Cks , мы имели бы:

$$C = Ck - Ca + Cks. \quad (1)$$

Таким образом, после окончания реакции, концентрация катиона равна C и концентрация аниона Cks , вследствие чего произведение растворимости осадка, выраженное в грамм-эквивалентах, равно

$$Sp = C \cdot Cks, \quad (2)$$

$$\text{откуда } Cks = \frac{Sp}{C}. \quad (3)$$

Подставляя это в уравнение (1), получаем:

$$C = Ck - Ca + \frac{Sp}{C},$$

$$Ck - Ca = C - \frac{Sp}{C}. \quad (4)$$

Если катион и анион взяты в эквивалентных количествах, то:

$$C_0 - \frac{Sp}{C_0} = 0 \text{ и } Sp = C_0^2. \quad (5)$$

Поэтому можно написать:

$$Ck - Ca = C - \frac{Sp}{C} = C - \frac{C_0^2}{C}. \quad (6)$$

Допустим, что 1) произведение растворимости S_p не зависит от концентраций катиона, и

2) существует пропорциональность $C = Kh$, где K — константа и h — величина диффузионного тока, выраженная высотой полярографической волны, —

$$\text{тогда } C_k - C_a = Kh - \frac{(Kh_0)^2}{Kh} = K \left(h - \frac{h_0^2}{h} \right), \quad (7)$$

или, если обозначить $\frac{h_0^2}{h} = \Delta h$,

$$\text{то } C_k - C_a = K (h - \Delta h). \quad (8)$$

Так как во время реакции объём раствора V не изменяется, то

$$C_k = \frac{pn}{V} \text{ и } C_a = \frac{xp}{V},$$

где p и x обозначают количество миллилитров p — нормального раствора катиона и аниона. Таким образом

$$C_k - C_a = \frac{pn - xp}{V}. \quad (9)$$

Подставляя это в уравнение (8), получаем

$$pn - xp = K (h - \Delta h) V, \quad (10)$$

откуда

$$xp = pn - K (h - \Delta h) V. \quad (11)$$

Таким образом, зная K и Δh , а также количество миллилитров $1N$ раствора свинца, взятого для осаждения (pn), и высоту полярографической волны свинца, полученную в данном растворе после осаждения, с помощью формулы (11) можно вычислить количество миллилитров $1N$ раствора ионов SO_4^{2-} , находившихся в растворе перед осаждением.

В. Аппаратура и реактивы.

1. Аппаратура.

Для опытов пользовались полярографом визуального типа, изготовленным Научно-Исследовательским Институтом Химии при Горьковском Государственном Университете. Приложенный к нему зеркальный гальванометр, изготовленный Ленинградским Институтом Приборостроения, имел чувствительность $1 \text{ мм/м} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ А}$. Так как расстояние между шкалой гальванометра и зеркалом составляло 25 см , то, в случае чувствительности $1:1$, один мм на шкале отвечал величине тока в $5,6 \cdot 10^{-3} \mu \text{ А}$.

Рабочая схема аппаратуры, использованной при проведении опытов, дана на рис. 1.

Полярограф (1) соединён с гальванометром (2) и аккумулятором (3). Отрицательная клемма электролизера полярографа соединена с ртутным капельным электродом (4), в то время как положительная клемма —

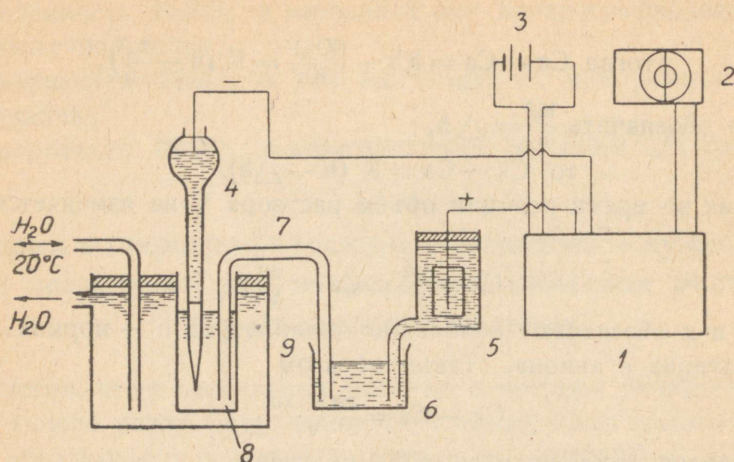


Рис. 1. Рабочая схема аппаратуры.

с каломельным электродом (5), соединённым, в свою очередь, с насыщенным раствором КСI. Капилляр ртутного капельного электрода помещён в исследуемый раствор (8) в электролизере, куда введён также один конец агар-агарового мостика (7) с KNO_3 , посредством которого электролизер соединён с каломельным электродом.

Электролизер был изготовлен из обычной пробирки, диаметром 2,5 см, куда вводилось 15 мл исследуемого раствора. При полярографировании электролизер, с целью поддержания в нём неизменной температуры, помещался в стеклянный сосуд, показанный на рис. 1, через который протекала вода постоянной температуры ($20.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$), нагнетаемая насосом ультратермостата. Ввиду того, что изменению температуры на 1° соответствует изменение высоты волны до 2%, и что на гальванометрической шкале представляется возможным измерять волну высотой вплоть до 160 мм, то при изменении температуры $\pm 0.02^\circ$ высота волны изменяется на

$$\frac{160 \cdot 0.04}{100} = \frac{6.4}{100} = \pm 0.06 \text{ мм.}$$

Следовательно, колебание температуры в интервале $\pm 0.02^\circ$ во время полярографирования является вполне допустимым, если даже принять точность отсчёта на гальванометре равной ± 0.2 мм.

2. Капилляр.

Капилляр, применявшийся для измерений, имел следующую характеристику:

В среде:	а) основного раствора	— 5 мл,
	б) 0,5% раствора желатина	— 10 мл,
	в) дест. воды	— 85 мл

Всего 100 мл.

При напряжении в 0.60 вольта и температуре 15° С.

$\tau = 2.80$ сек.;	$m = 1.00$ мг/сек.;	$m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} = 1.188$
$\tau = 2.00$ „	$m = 1.22$ „	$m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} = 1.280$
$\tau = 1.74$ „	$m = 1.38$ „	$m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} = 1.360$

3. Вспомогательная аппаратура.

Вспомогательная аппаратура состояла из установки для получения тока водорода и его очистки и из водяного термостата.

Рабочая схема вспомогательной аппаратуры приведена на рис. 2.

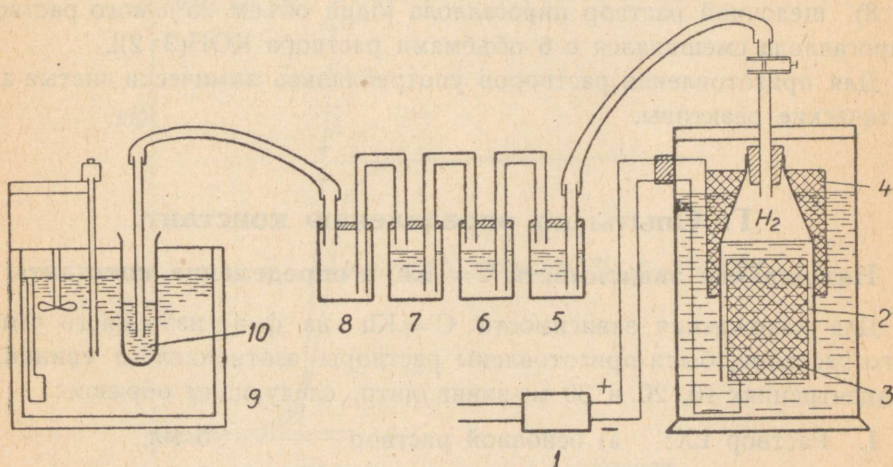


Рис. 2. Рабочая схема вспомогательной аппаратуры: 1 — выпрямитель тока; 2 — стеклянная посуда для водорода; 3 — катод; 4 — анод; 5 — щелочной раствор пирогаллола; 6 — 0,1N раствор H_2SO_4 ; 7 — дистил. вода; 8 — каплеуловитель; 9 — термостат; 10 — электролизер с анализируемым раствором.

4. Ртуть, растворы и реактивы.

Ртуть, употреблявшаяся при полярографировании, очищалась вначале обработкой 10%-ным раствором NaOH с целью отделения органических соединений и жиров, затем промывкой дистиллированной водой в делительной воронке и дальнейшей обработкой 5%-ным раствором азотнокислой закиси ртути и, наконец, промывалась снова дистиллированной водой и фильтровалась через бумажный фильтр. После просушки в фарфоровой чашке при 110°C, ртуть подвергалась перегонке. Дистилляция производилась в вакууме, в специально собранной для этой цели установке, при давлении 1.9 мм ртутного столба.

Для опытов применялись следующие растворы:

1) в качестве фона: раствор смеси азотнокислых магния и натрия; MgO и Na₂CO₃, взятые в отношении, требуемом для смеси Эшка, растворялись в HNO₃, и pH доводилось до 2—3; 10 мл раствора соответствовали 1.5 гр смеси Эшка;

2) 0.1 N раствор K₂SO₄,

3) 0.1 N раствор Pb(NO₃)₂,

4) 0.1 N раствор Fe(NO₃)₃.

5) насыщенный раствор KCl,

6) насыщенный раствор KNO₃,

7) 0,5%-ный раствор желатина,

8) щелочной раствор пирогаллола [один объём 25%-ного раствора пирогаллола смешивался с 5 объёмами раствора KOH(3:2)].

Для приготовления растворов употреблялись химически чистые аналитические реактивы.

Г. Опыты по определению констант.

1. Нахождение зависимости $C=Kh$ и определение константы К.

Для нахождения зависимости $C=Kh$ на фоне избранного основного раствора, были приготовлены растворы азотнокислого свинца, в концентрациях 10, 20 и 30 мг-эквив./литр, следующим образом:

1. Раствор LX:	а) основной раствор	5 мл,	
	б) 0.1 N раствор Pb(NO ₃) ₂	10 мл,	pH = 2—3
	в) 0.5% раствор желатина	10 мл,	
	г) дест. вода	75 мл	

Всего 100 мл

2. Раствор LXII:	а) основной раствор	5 мл,	
	б) 0.1N раствор $Pb(NO_3)_2$	20 мл,	pH = 2-3
	в) 0.5% раствор желатина	10 мл,	
	г) дест. вода	65 мл	
	Всего 100 мл		

3. Раствор LXIII:	а) основной раствор	5 мл,	
	б) 0.1N раствор $Pb(NO_3)_2$	30 мл,	pH = 2-3
	в) 0.5% раствор желатина	10 мл,	
	г) дест. вода	55 мл	
	Всего 100 мл		

Растворы хорошо перемешивались и оставлялись стоять на 15 минут. Затем из каждого раствора с помощью пипетки брали 15 мл в элек-

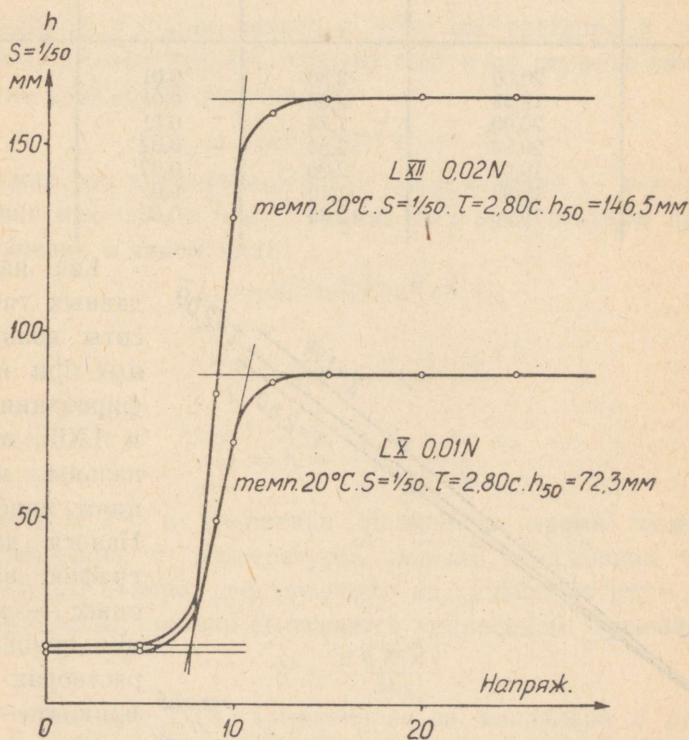


Рис. 3. Поляризационные кривые растворов LX и LXII.
Темп. 20°C, S = $\frac{1}{50}$; $\tau = 2,80$ с.

тролизер, который помещали в термостат с температурой в 20°C , и через раствор пропускали ток водорода в течение 60 минут (2—3 пузырька в секунду). Поляррографирование производилось при температуре $20 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ и чувствительности $\frac{1}{50}$ с периодом капания ртути $\tau = 2.80$ сек. Растворы LX и LXII поляррографировались также при периодах капания ртути $\tau = 2.00$ сек. и $\tau = 1.74$ сек. На основании полученных при поляррографировании данных вычерчивалась волна иона свинца, причём на ось абсцисс наносилось напряжение тока, а на ось ординат — его сила. Высота волн и данные поляррографирования сведены в таблице 1.

Таблица № 1.

Зависимость h от концентрации (С) иона Pb^{2+} в растворе и от периода капания ртути (τ).

Обозначение раствора	Температура $^{\circ}\text{C}$	τ сек.	С норм.	$S = \frac{h}{100}$ мм
LX	20,00	2,80	0,01	36,2
LX	19,98	2,00	0,01	37,5
LX	20,00	1,74	0,01	40,1
LXII	20,00	2,80	0,02	73,2
LXII	19,98	2,00	0,02	78,0
LXII	19,99	1,70	0,02	82,6
LXIII	19,98	2,80	0,03	110,1

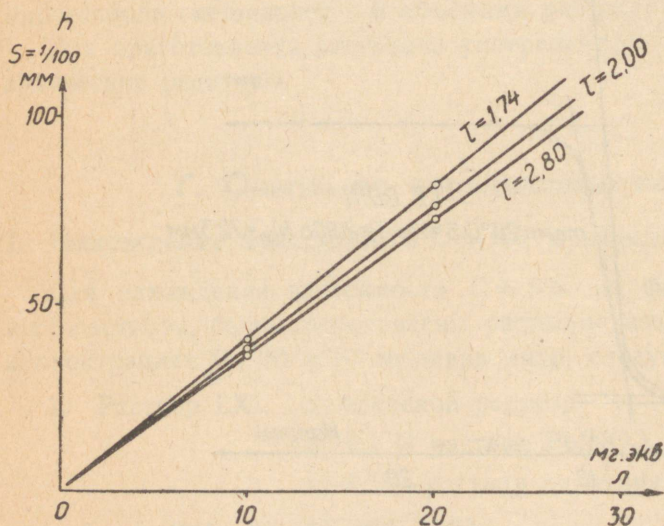


Рис. 4. Калибровочные кривые иона Pb^{2+} .

Как явствует из данных табл. 1, высоты волн, полученные при поляррографировании LX, LXII и LXIII, пропорциональны концентрациям ионов свинца. Наносимые данные на график, на ось абсцисс — концентрации ионов свинца в растворах и на ось ординат — величины диффузионного тока, видим, что полученная линия представ-

ляет собой прямую, проходящую через нулевую точку графика. Вычисленные из уравнения $K = \frac{C}{h}$, на основании приведённых в табл. 1 данных, величины константы K , в случае трёх различных периодов капания, приведены в таблице 2. Из приведённых данных явствует,

Таблица № 2.

Постоянная $K = \frac{\text{мг. экв./л}}{\text{мм}}$ при чувствительности $S = 1/1$.

Период капания ртути сек.	K_1 $C = 10$ мг. экв. на л.	K_2 $C = 20$ мг. экв. на л.	K средн.
2,80	0,002763	0,002732	0,00275
2,00	0,002667	0,002570	0,00262
1,74	0,002494	0,002480	0,00256

что величина K , в случае одного и того же раствора и одинаковых условий полярографирования, зависит ещё и от периода каплепадения.

Согласно уравнению Ильковича:

$$i_d = 0,627 n F D^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}},$$

или, выражая ток в микроамперах и концентрации — в миллимолях в литре, равно как m — в миллиграммах и τ в сек., получим приведённое выше уравнение в таком виде:

$$i_d = 605 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} C.$$

Отсюда:

$$\frac{i_d}{C} = 605 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}},$$

или

$$\frac{C}{i_d} = K = \frac{1}{A \cdot m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}}.$$

Величины m и τ в уравнении Ильковича, кроме геометрических свойств капилляра и температуры, зависят в основном также и от гидравлического напора, действующего на каплю ртути. Эта зависимость удовлетворительно выражается уравнением Пуазейля

$$W = \frac{\pi d R^4 P \tau}{8L\eta},$$

где W — масса жидкости, вытекающая из капилляра с радиусом R в течение τ секунд, d — плотность жидкости, η — вязкость и L — высота столбика жидкости в капилляре, вытекающей из него под давлением P .

В случае капельного электрода можно принять τ равным периоду каплепадения; тогда W равняется массе одной капли, а масса ртути, вытекающая из капилляра в течение одной секунды, равна

$$m = \frac{W}{\tau} = \frac{\pi d P R^4}{8 L \eta}$$

Отсюда видно, что величина m — прямо пропорциональна давлению P , величина же τ — обратно пропорциональна ему. Следовательно, с увеличением давления величина τ уменьшается, в то время как величина m , а также произведение $m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}$ — увеличиваются:

$$m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} = (k'P)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{k''}{P}\right)^{\frac{1}{6}} = kP^{\frac{1}{2}}$$

Таким образом, с уменьшением напора ртути как величина τ , так и константа K увеличиваются. Это подтвердилось также и на опыте, при определении константы K при различных периодах каплепадения (таблица 2). В таблице 3 приведены значения величины $K m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} = \frac{1}{A}$, измеренные при различных периодах капания ртути. Из этих

Таблица № 3.

τ сек.	m мг	K	$m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}$	$K \cdot m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}$
2,80	1,00	0,002747	1,188	0,003264
2,00	1,22	0,002619	1,280	0,003350
1,74	1,38	0,002461	1,360	0,003347

данных следует, что значение произведения $K m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}}$ является достаточно постоянным, и, следовательно, данные наших опытов находятся в согласии с уравнением Ильковича.

В результате мы приходим к выводу, что раствор смеси Эшка в HNO_3 , в количестве 1,5 г на 200 мл, при рН равным 2—3, может быть использован в качестве фона при количественном полярографическом определении ионов свинца.

Дополнительные опыты, проведённые с большими количествами смеси Эшка (до 4 гр. на 200 мл раствора), показали, что это заключение остаётся в силе и при этих условиях.

2. Определение Δh .

Для определения Δh были произведены следующие опыты:

1) Измерения h_0 , для вычисления величины Δh из уравнения

$$\Delta h = \frac{h_0^2}{h}, \text{ при рН от 1 до 4,5.}$$

2) Измерения h в смеси $PbSO_4 + Pb^{2+}$ при избытке концентраций ионов свинца от 2 мг. эквив./литр до 27 мг. эквив./литр и при $pH = 2.02$ до 4.19.

Для вычисления Δh пользовались уравнением

$$\frac{C_{K-Ca}}{K} = h - \Delta h = h_1, \text{ так что } \Delta h = h - h_1.$$

Измерение h_0 .

Осадок $PbSO_4$, свежесажённый небольшим избытком K_2SO_4 , декантировался три раза дистиллированной водой, затем переносился на фильтр и промывался приблизительно 50 мл тёплой воды. Часть промытого подобным образом осадка, достаточную с избытком для насыщения данного раствора, переносили в мерную колбу объёмом 100 мл, затем добавляли туда ещё 5 мл основного раствора и, наконец, доводили pH раствора, с помощью 0,1 N раствора HNO_3 и метилоранжа, до требуемого значения, причём наполняли колбу водой почти до метки, оставив, однако, свободное пространство для прибавляемого позже раствора желатина. После этого хорошо взбалтывали и оставляли стоять на ночь. На следующий день добавляли 10 мл 0.5%-ного раствора желатина, доливали колбу до метки и основательно перемешивали. Далее, брали пипеткой 15 мл раствора в электролизёр и помещали его на один час под ток H_2 в термостат с температурой $20^\circ C$, после чего полярографировали при температуре $20 \pm 0,02^\circ C$, и чувствительности 1/50.

Таблица № 4.

Зависимость h_0 от pH и теоретические значения h и Δh , вычисленные на основании данных значений h_0 для смеси, содержащей 10 мл 0,1N раствора $K_2S O_4$ и 20 мл 0,1N раствора $Pb(NO_3)_2$ в 100 мл при $S = 1/100$.

(См. рис. 7)

Обозначение раствора	pH	h_0 мм	Вычисленное	
			Δh мм	h мм
1	1,13	11,0	3,23	39,6
2	2,15	6,9	1,27	37,7
3	2,39	6,8	1,25	37,7
4	2,55	6,9	1,27	37,7
5	3,90	7,5	1,50	37,9
6	3,92	8,6	1,97	38,4
7	4,18	7,2	1,38	37,8
8	4,38	7,1	1,35	37,8

Вслед за этим, с помощью ионметра определялось точное значение pH . Данные полярографирования приведены в таблице 4.

Измерение h .

Для измерения h , с целью вычисления Δh и выяснения зависимости как между Δh и величиной рН, так и между Δh и концентрацией ионов свинца, были приготовлены растворы путём смешивания,

Таблица № 5.

Экспериментально определённая зависимость Δh от концентрации Pb^{2+} и от рН раствора.

Обозначение раствора	Избыт. иона Pb^{2+} в мг. эквивал. на литр	рН	h $S = \frac{1}{100}$ мм	h_1 $S = \frac{1}{100}$ мм	Δh $S = \frac{1}{100}$ мм
LIII	2,0	2,55	11,4	7,2	4,2
LXVIII	9,0	2,02	33,9	32,5	1,4
LIX	9,5	2,16	35,6	34,3	1,3
LXVII	10,0	2,02	37,6	36,4	1,2
LV	24,5	2,45	90,2	89,7	0,5
LVI	26,85	2,84	98,8	98,4	0,4
LXVII	10,0	2,02	37,6	36,4	1,2
LVII	— „ —	2,51	37,7	36,4	1,3
LXV	— „ —	3,15	37,8	36,4	1,4
LXVI	— „ —	3,64	39,8	36,4	3,4
LI	— „ —	3,98	42,8	36,4	6,4
LXIV	— „ —	4,19	37,3	36,4	0,9

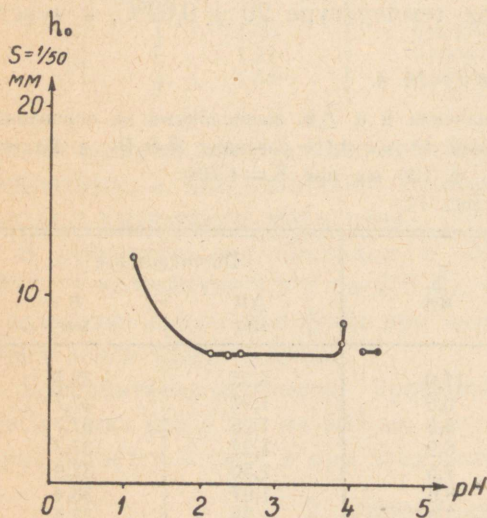


Рис. 5. Зависимость h_0 от рН.

в соответствующих отношениях, точных растворов 0.1N K_2SO_4 и 0.1N $Pb(NO_3)_2$. После смешивания в мерной колбе основного раствора с растворами K_2SO_4 и $Pb(NO_3)_2$ её доливали водой почти до метки, оставив свободный объём лишь для приливаемого позже раствора желатина, снова перемешивали и оставляли стоять на два часа. Далее, добавляли соответствующее количество 0.5%-ного раствора желатина, доливали до черты, основательно перемешивали и брали пипеткой в электролизер 15 мл

раствора. Электролизер с раствором помещался в термостат и через раствор в течение 60 минут пропусклся ток водорода, после чего

производилось полярографирование при 20°C. Полученные при этом данные сведены в таблице 5.

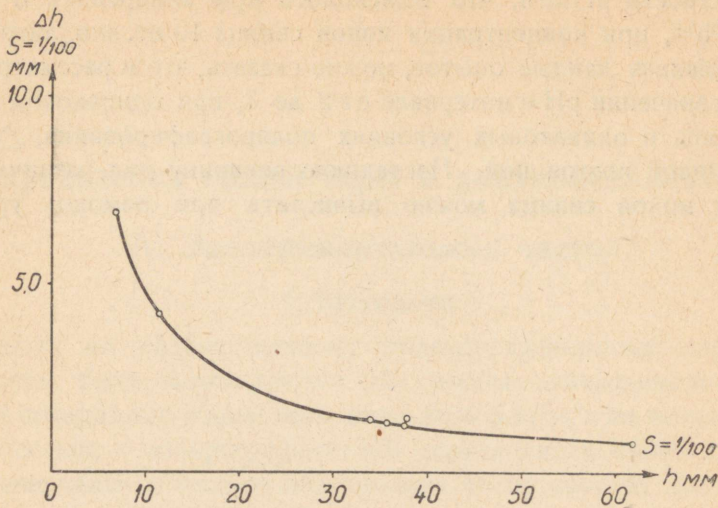


Рис. 6. Зависимость Δh от h , Сплошная кривая вычислена по уравнению $\Delta h = \frac{h_0^2}{h}$. Точки — значения Δh , найденные на опыте.

На основании данных табл. 4 и 5 были построены кривые, изображённые на рис. 5, 6 и 7. Как видно из рис. 5, величина h_0 , в интервале значений рН от 2 до 3, является достаточно постоянной, наблюдаемые же при измерениях расхождения (0.1 мм) можно отнести к ошибкам опыта. Величины Δh , вычисленные с помощью h_0 , для различных концентраций ионов свинца, по уравнению $\Delta h = \frac{h_0^2}{h}$ хорошо сходятся с величинами Δh , вычисленными на основании измерений значений h в смеси $PbSO_4 + Pb^{2+}$, с помощью уравнения $\Delta h = h - h_1$,

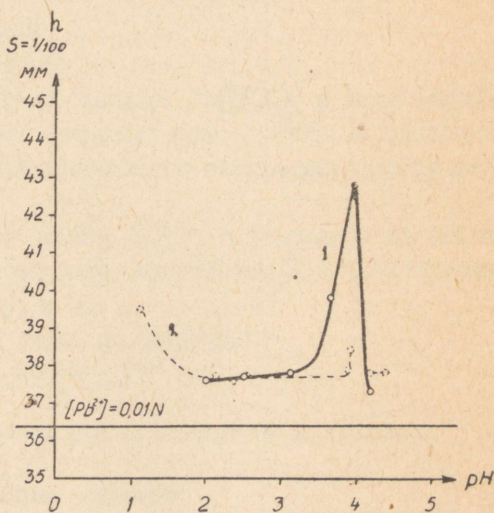


Рис. 7. Зависимость Δh от рН при конц. ионов $[Pb^{2+}] = 10$ мг. экв./л, 1 — измеренные (табл. 5); 2 — вычисленные (табл. 4).

как это явствует из рис. 6 и 7. В области $pH < 2$, Δh быстро увеличивается. h_0 и Δh оказываются непостоянными также и в ближайшей окрестности $pH = 4$, что выяснилось при измерениях h в смеси $PbSO_4 + Pb^{2+}$, при концентрации ионов свинца 10 мг. экв./литр (рис. 7).

Подытоживая данные опытов, можно сказать, что в рассматриваемой среде, при значении pH в интервале от 2 до 3, при одинаковом избытке ионов свинца и одинаковых условиях полярографирования, Δh является величиной постоянной. Последнюю величину для различных концентраций ионов свинца можно вычислить при помощи уравнения

$$\Delta h = \frac{h_0^2}{h}.$$

III. Определение общей серы в диктионемовом сланце.

А. Экспериментальная часть.

1. Методика.

В опытах по количественному полярографическому определению общей серы были использованы две пробы диктионемового сланца. В первой содержание общей серы равнялось 5.91%, и во второй — 3.50%.

Параллельно с полярографическим определением общей серы было произведено также и весовое определение её по способу Эшка. Полярографическое определение общей серы в диктионеме производилось по следующей схеме:

- 1) Диктионема сжигалась по способу Эшка.
- 2) Для окисления смеси сернистых соединений было испытано два способа:
 - а) окисление бромной водой
 - и б) окисление раствором KMnO_4 .
- 3) Ион SO_4^{2-} осаждался 0,1 N раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в виде PbSO_4 .
- 4) Количественное определение избытка ионов Pb^{2+} в растворе производилось путём полярографического измерения высоты волны h диффузионного тока.
- 5) Количество мл 1N раствора ионов SO_4^{2-} в растворе вычислялось по уравнению (11), с помощью константы K , определяемой по ранее описанному методу, и h_0 .

Далее вычислялось количество серы по формуле

$$S\% = \frac{\text{хп. } 0,01603 \cdot 100}{G},$$

где G — вес взятой для анализа навески диктионемы в граммах.

2. Проведение опытов.

1) Сжигание.

0,5 — 1 грамма измельчённой воздушно-сухой диктионемы смешивали с 1.5 граммами смеси Эшка в фарфоровом тигле, покрывали

слоем смеси Эшка и нагревали вначале осторожно до окончания процесса швелевания, а затем прокаливали в электропечи при 750°C до полного озоления диктионемы. После сжигания тигель охлаждали в эксикаторе.

2) Растворение и окисление сернистых соединений.

Смесь, сожжённую согласно пункту 1, после её остывания переносили из тигля с помощью приблизительно 50 мл дистиллированной воды в стакан ёмкостью 200 мл., где производилось окисление сернистых соединений. При этом было испробовано два способа: а) окисление бромной водой и б) раствором KMnO_4 .

а) Окисление бромной водой осуществлялось как обычно при определении серы по Эшка, причём для подкисления, вместо соляной кислоты, пользовались азотной кислотой, для того, чтобы не вводить ионов хлора. Для удаления брома, смесь, вместе с небольшим количеством добавляемой HNO_3 , выпаривали на водяной бане досуха и переносили, наконец, с помощью приблизительно 50 мл воды, всё содержимое чашки вместе с осевшими силикатами в мерную колбу объёмом 200 мл. Так как ион Br^- с ионом свинца даёт осадок, мешающий определению сульфат-иона по данному способу, то Br^- ион удалялся путём осаждения 5% — ным раствором AgNO_3 в виде AgBr^- .

б) В щелочной среде KMnO_4 окисляет сернистые соединения вполне удовлетворительно и притом почти мгновенно; здесь S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ переходят в SO_4^{2-} (13). При полярографировании разность потенциалов полувольт Pb^{2+} и Mn^{2+} , в кислой среде, равна приблизительно 1 в., причём ион Mn^{2+} восстанавливается при более высоком потенциале, нежели ион Pb^{2+} , благодаря чему он не мешает полярографическому определению ионов свинца.

Окисление 1 N раствором KMnO_4 производилось следующим образом:

Содержимое тигля после сжигания по Эшка переносили, с помощью 50 мл воды, в мерную колбу объёмом 200 мл, добавляли 1 N раствор KMnO_4 до окончания обесцвечивания, и затем ещё избыток его в 0.5 мл. Перемешивали и оставляли стоять на 5—10 минут. После этого подкисляли азотной кислотой, а избыточный KMnO_4 восстанавливали одной или двумя каплями 10% H_2O_2 .

3) Осаждение иона SO_4^{2-} в виде PbSO_4 .

Для осаждения иона SO_4^{2-} в виде PbSO_4 готовили точный 0.1 N раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с $\text{pH} = 2-3$.

К приготовленному, согласно пункту второму кислому раствору добавляли из бюретки точное количество 0.1 N раствора $Pb(NO_3)_2$ с избытком около 20 мл, хорошо перемешивали его в течение 5 минут и доводили до значения $pH = 2 - 3$ следующим образом: к раствору добавляли 2—3 капли метилоранжа и нейтрализовали 0.1 N NaOH до желтовато-коричневой окраски, после чего вводили в колбу 8 мл 0.1 N HNO_3 . Затем колбу доливали почти до метки, оставляя свободным лишь небольшой объём для желатинового раствора, добавляемого впоследствии, хорошо перемешивали и оставляли стоять. Из опытов выяснилось, что при осаждении иона SO_4^{2-} в виде $PbSO_4$ равновесное состояние наступало приблизительно через 1,5 часа, вследствие чего раствор, после добавления иона свинца, приходилось оставлять стоять не менее двух часов, время от времени перемешивая его.

4) Добавление желатина и пропускание тока H_2 .

Для подавления максимума, к смеси, после её стояния, добавляли 0.5% — ного раствора желатина из расчёта: 10 мл раствора желатина на 100 мл раствора. При такой концентрации желатина (0.05%) полярографирование приводило к наиболее стабильным результатам.

После прибавления желатина и доведения объёма раствора дистиллированной водой до метки, содержимое колбы тщательно перемешивалось. При прибавлении желатина желательно придерживаться указанной здесь последовательности и добавлять желатин осторожно, так как в противном случае жидкость начинает пениться, и наполнение мерной колбы становится затруднительным. Опыты, предпринятые с растворами, приготовленными для определения констант, показали, что прибавленный однажды к раствору желатин впоследствии сохранял способность подавления максимума неизменной в течение нескольких дней. В случае же растворов, содержавших прокалённую смесь Эшка с диктионемой, прибавленный к раствору желатин намного быстрее терял свою способность подавлять максимум. По всей вероятности, это можно объяснить воздействием солей, находящихся в растворе, и осадка.

В опытах с диктионемой, после прибавления желатина и перемешивания, 15 мл раствора переносили пипеткой в электролизер, помещали в термостат с температурой $20^\circ C$ и пропускали ток H_2 в течение 60 минут со скоростью 2—3 пузырька в секунду (рис 2).

5) Полярографирование.

Полярографирование производилось в описанном ранее (рис. 1) термостате при температуре $20 \pm 0.02^\circ\text{C}$ и периоде капания ртути 2.80

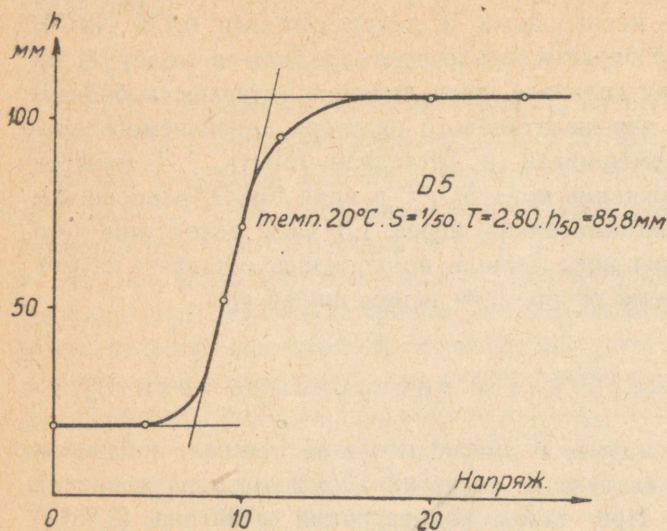


Рис. 8. Поляризационная кривая раствора Д 5.

сек. и 2.00 сек., при напряжении тока от 0.00 до 0.75 вольт относительно нормального каломельного электрода (насыщенный раствор KCl) и чувствительности $S = \frac{1}{50}$. На основании полученных при полярографировании данных были построены показанные на графиках (рис. 8 и 9) полярографические волны

свинца. Высоты полярографических волн ионов свинца измерялись непосредственно на графиках.

6) Вычисление количества серы.

На основании измеренной на графике высоты волны h и ранее определённой постоянной h_0 вычислялось Δh с помощью формулы $\Delta h = \frac{h_0^2}{h}$. Затем, по уравнению (11), вычислялось количество серы по формуле:

$$xp = rp - K(h - \Delta h)V.$$

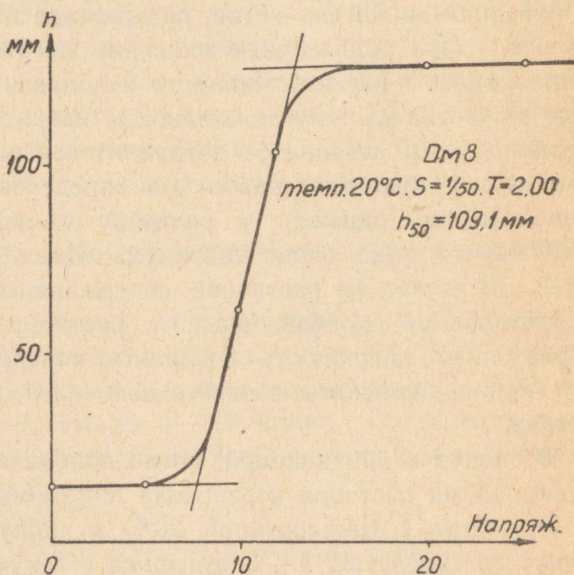


Рис. 9. Поляризационная кривая раствора Дм 8.

Здесь x представляет собою количество миллилитров 1N раствора SO_4^{2-} в данной смеси, p — количество миллилитров добавленного 1N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; K — константу $= \frac{\text{миллиграмм-эквиваленты / л}}{\text{миллиметры (при чувств. 1/1)}}$, h — высоту волны свинца в мм, Δh — поправку на растворимость сернокислого свинца в мм., V — объём смеси в литрах.

Если взять h и Δh при чувствительности $S = \frac{1}{100}$ и исчислять V в миллилитрах, то получим количество миллилитров 0.1N раствора SO_4^{2-} из формулы: $x = p - K(h - \Delta h)V$, откуда следует

$$S\% = \frac{x \cdot 0,001603 \cdot 100}{G},$$

где G — вес взятой для анализа диктионемы в граммах.

Б. Обзор результатов, полученных в опытах с диктиономовым сланцем.

1. Главнейшие результаты и следствия.

Результаты 11 опытов по определению общей серы в диктионеме приведены в табл. 6 и 7.

Окисление сернистых соединений с помощью KMnO_4 в щелочном растворе оказалось более целесообразным, чем окисление бромной водой, так как: 1) удаление избытка Br_2 требует больше времени, нежели восстановление избытка KMnO_4 , 2) ион Br^- перед осаждением иона SO_4^{2-} нитратом свинца, приходится удалять из полярографируемого раствора, осаждая его азотнокислым серебром.

Поэтому окисление сернистых соединений, после сжигания диктионемы по Эшка, проводилось, главным образом, раствором KMnO_4 .

Как следует из табл. 6 и 7, количественное содержание общей серы в диктионеме вполне возможно определять полярографически, используя для осаждения ионов SO_4^{2-} азотнокислый свинец, причём данные опытов показывают, что при этом получают вполне удовлетворительные результаты. Вышеописанный способ вычисления поправки на растворимость сернокислого свинца — Δh практически применим при самых разнообразных концентрациях ионов свинца. Имеющееся в диктионеме железо не мешает при работе, если $\text{pH} > 2$ и не затрудняет полярографического определения иона свинца. Для подавления максимума 0,05%-ный раствор желатина является достаточным, но при уменьшении концентрации желатина начинает сказываться влияние

Таблица № 6.

Определение общей серы в диктионемовом сланце.

Обозначение раствора	Вес пробы г	Влажность %	Количество 0,1 N раств. Pb(NO ₃) ₂ для осаждения мл	pH раствора	Объём V мл	Период капания ртути сек	Высота волны при чувств. S=1/100 мм	Сера в %
Дм 1	1,0049	1.76	Результат	весового	определения	по	Эшка	3,51
Дм 2	1,0009	1.76	50	2,62	200	2,0	54,3	3,53
Дм 5	0,9993	1.76	50	2,36	200	2,0	54,3	3,53
Дм 6	1,0016	1.76	Результат	весового	определения	по	Эшка	3,49
Дм 7	0,9999	1.76	50	2,33	200	2,0	54,8	3,49
Дм 8	1,0006	1.76	50	2,36	200	2,0	54,5	3,52
Дм 10	1,0000	1.76	50	2,40	200	2,0	54,6	3,51
Дм 12	1,0001	1.75	Результат	весового	определения	по	Эшка	3,50
Д 1	1,0015	2.27	Результат	весового	определения	по	Эшка	5,91
Д 3	1,0002	2.14	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	5,91
Д 4	0,9998	2.27	— " —	— " —	— " —	— " —	— " —	5,92
Д 5	1,0002	2.14	60	2,43	200	2,80	42,9	5,93
Д 6	1,0001	2.14	60	2,44	200	2,80	43,0	5,91
Д 7	0,9998	2.14	60	2,39	200	2,80	43,4	5,90
Д 8	1,0003	2.14	60	2,50	200	2,80	42,8	5,94
Д 9	1,0005	2.14	60	2,60	200	2,80	42,5	5,95
Д 10	0,9994	2.14	60	2,62	200	2,80	42,5	5,95
Д 2*)	0,9999	2.14	50	3,0	200	2,80	26,0	5,88

Таблица № 7.

Обозначение раствора	Содержание серы		Разность мг	Ошибка %	Обозначение раствора	Содержание серы		Разность мг	Ошибка %
	определённое весовым путём по Эшка мг/г	определённое полярогр. методом мг/г				определённое весовым путём по Эшка мг/г	определённое полярогр. методом мг/г		
средн.	59,1				средн.	35,0			
Д 5		59,3	+0,2	+0,34	Дм 2		35,3	+0,3	+0,85
Д 6		59,1	0,0	0,00	Дм 5		35,3	+0,3	+0,85
Д 7		59,0	-0,1	-0,17	Дм 7		34,9	-0,1	-0,29
Д 8		59,4	+0,3	+0,51	Дм 8		35,2	+0,2	+0,57
Д 9		59,5	+0,4	+0,68	Дм 10		35,1	+0,1	+0,29
Д 10		59,5	+0,4	+0,68					
средн.	59,1	59,3	+0,2	+0,34	средн.	35,0	35,2	+0,2	+0,57

* Окисление сернистых соединений производилось с помощью брома.

максимума. Наиболее целесообразным оказалось работать с 200 мл раствора, пользуясь мерной колбой соответствующего объёма.

Содержание общей серы в диктионемовом сланце, полученное стандартно-весовым методом по Эшка, в одной из анализированных проб равнялось 5.91% и в другой — 3.50%. Содержание общей серы, определённое полярографически, составляло соответственно 5,93% и 3,52%, причём наибольшее расхождение в отдельных определениях составляло 0.04%.

Как видно из табл. 7, средняя ошибка по отношению к результату весового определения по Эшка, при содержании общей серы в диктионеме 5.91%, составляет +0.34%, а при содержании общей серы в диктионеме 3.50% — +0.57%.

2. Продолжительность анализа.

Продолжительность количественного определения общей серы в диктионемовом сланце полярографическим путём, после сжигания его по Эшка, такова:

1. Перенесение анализа в мерную колбу и окисление раствором KMnO_4 10 мин.
2. Подкисление, восстановление KMnO_4 , приведение к требуемому значению pH, добавление азотнокислого свинца и приблизительное наполнение колбы 25 мин.
3. Отстаивание 120 мин.
4. Прибавление желатина, заполнение колбы водою до метки, перенесение соответствующей части раствора в электролизер и пропускание тока H_2 (до полного удаления раств. O_2) 70 мин.
5. Полярографирование 10 мин.

Всего: 3 часа 55 мин.

Из указанного в пунктах 3 и 4 времени, в случае серийных определений, можно использовать ещё 3 часа для других работ. При большем диспергировании струи водорода, продувка раствора может быть сокращена до 30 минут.

3. Инструкция применения полярографического метода для определения общей серы в диктионемовом сланце.

Реактивы, необходимые для анализа.

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1N раствор, pH = 2—3
- 2) KMnO_4 1N раствор

- 3) H_2O_2 10%-ный раствор
- 4) 0.5%-ный раствор желатина
- 5) HNO_3 , 1:1.
- 6) HNO_3 , 0,1N раствор
- 7) NaOH , 0,1N раствор

Основной раствор для определения константы К:

8) Раствор 15 г смеси Эшка в азотной кислоте, приведённый к $\text{pH} = 2-3$ и разбавленный водой до 100 мл.

Приборы, необходимые при анализе.

- 1) Водяной термостат с автоматическим регулированием температуры в пределах $\pm 0,05^\circ\text{C}$.
- 2) Мерные колбы на 200—250 мл.
- 3) Бюретки на 50—60 мл.
- 4) Мерный цилиндр на 20 мл.
- 5) Воронка, диаметром 4 см.
- 6) Аппарат для получения водорода, электролизеры и другая вспомогательная аппаратура, принадлежащая к полярографу.

Ход определения общей серы в диктионемовом сланце.

1) Взять в фарфоровый тигель от 0,5 до 1 г хорошо измельчённой диктионемы и от 1,5 до 3 г смеси Эшка, хорошо перемешать, покрыть слоем смеси Эшка и сжигать осторожно при низкой температуре — до окончания процесса швелевания, после чего прокалить при температуре 750°C .

2) Прокалённую смесь после охлаждения перенести с помощью 50 мл воды в мерную колбу на 200—250 мл.

3) Добавить по каплям 1N раствор KMnO_4 до момента окончания обесцвечивания, и затем прибавить ещё 0.5 мл его. Смесь перемешать, смыть дистиллированной водой осадок, оставшийся на стенках колбы, на дно её и оставить стоять на пять минут.

4) Вставить в горлышко колбы воронку и влить через неё 5 мл HNO_3 1:1, осторожно взбалтывая до полного растворения смеси Эшка. В случае необходимости, слегка подогреть, затем восстановить избыточный KMnO_4 1—2 каплями 10% H_2O_2 и довести pH смеси до значения 2—3. С этой целью надо прибавить 2—3 капли метилоранжа, нейтрализовать с помощью 0.1N NaOH до жёлто-коричневой окраски и затем добавить 8—10 мл 0.1N HNO_3 .

5) Прилить из бюретки 50—60 мл 0.1N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, точный титр которого известен, заполнить колбу почти до метки дистиллированной водой, оставив свободный объём для прибавляемого позже желатинового раствора (20 мл), затем тщательно перемешать содержимое колбы и оставить стоять, время от времени взбалтывая его, на два часа.

6) Прибавить 20 мл 0.5%-ного раствора желатина и довести объём раствора до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешать, перенести нужное количество смеси из колбы в электролизер, поместить электролизер в термостат с температурой 20°C и пропустить через раствор ток H_2 в течение 60 минут (со скоростью 2—3 пузырька в секунду).

7) Полярнографировать при температуре $20.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ и чувствительности $S = \frac{1}{50}$ в интервале напряжения 0.00—0.75 вольта.

8) Измерить высоту волны h и вычислить Δh по формуле $\Delta h = \frac{h_0^2}{h}$, или взять из соответствующего графика.

9) Количество общей серы в диктионеме вычисляется по формуле:

$$S\% = \frac{[P - K(h - \Delta h) V] \cdot 0,001603 \cdot 100}{G},$$

где:

P — количество миллилитров прибавленного 0.1N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,

h — измеренная высота волны свинца в миллиметрах на расстоянии

25 см от зеркала гальванометра, при чувствительности $S = \frac{1}{100}$,

Δh — поправка на растворимость сернистого свинца в миллиметрах,

при $S = \frac{1}{100}$,

K — константа,

V — общий объём полярнографируемого раствора в миллилитрах,

G — вес взятой диктионемы в граммах.

IV. Применение полярографического метода для количественного определения общей серы в кукурсите.

А. Геологические и химические данные.

Горючий сланец-кукурсит, принадлежа к ярусу C_2 и C_3 ордовизиума Эстонии, встречается в месторождении слоями, отделёнными друг от друга прослойками известняка с малым содержанием органического вещества.

Содержание золы в слоях, используемых для промышленных целей, колеблется от 20 до 50%, причём состав золы, согласно данным анализов, представляется следующим (10):

SiO_2	18.9—55.7%
Al_2O_3, Fe_2O_3	2.2—45.3%
CaO	5.4—55.0%
MgO	0.35—8.5%
SO_3	0.96—12.1%
P_2O_5	0.34—1.80%

Кроме того, в ней найдены ещё в малых количествах Ti и Mn . Относительно содержания Cl в золе горючего сланца мнения различных исследователей расходятся (5; 17; 21).

Элементами, мешающими при количественном полярографическом определении общей серы в кукурсите, с использованием азотнокислого свинца для осаждения сульфат-иона, могут быть Ca и P . Первый образует с сульфат-ионом труднорастворимый $CaSO_4$ ($Sp = 6.1 \cdot 10^{-5}$), а второй — очень мало растворимую $Pb_3(PO_4)_2$ ($Sp = 1.5 \cdot 10^{-32}$).

Согласно М. Виттлиху и С. Вешнякову (5), содержание CaO в различных пластах кукурсита таково:

A—13.3%; B—16.8%; C—11.9%; D—13.8%; E—12.6%; F—15.6%; P_2O_5 — имеется в следах; данные относительно содержания хлора отсутствуют.

Следует, конечно, иметь в виду, что при выработке кукурсита для промышленных целей в него попадают куски известняка из прослоек

с малым содержанием горючего, вследствие чего содержание кальция в пробах оказывается колеблющимся и обычно бóльшим, чем указано выше.

Б. Экспериментальная часть.

1. Методика.

При опытах с кукурситом использовалась та же самая аппаратура, капилляр, растворы и реактивы, что и при определении общей серы в диктионеме. При вычислении количества серы пользовались также ранее определёнными постоянными K и b_0 (глава II — А).

Из данных, приведённых в отделе А, следует, что кукурсит содержит большое количество Са, мешающего осаждению иона SO_4^{2-} в виде $PbSO_4$.

Поэтому метод, использованный при определении общей серы в диктионеме, оказалось невозможным непосредственно применить для кукурсита. Малые количества Р, при осаждении SO_4^{2-} в виде $PbSO_4$ по описанному в гл. III методу, не мешают.

Ион Cl^- может быть удалён из раствора с помощью серебра — в виде $AgCl$.

В опытах по количественному определению общей серы в кукурсите полярографическим методом была использована проба с содержанием общей серы 1.77%, золы — 46.5%, Са — 15% и Р — 0.05%.

В процессе работы выяснилось, что опыты по определению серы в присутствии иона Ca^{2+} не дали удовлетворительных результатов. Поэтому пришлось разрешить вопрос об отделении иона Ca^{2+} и в дальнейшем проводить работу по следующей схеме:

- 1) Сжигание горючего сланца по Эшка.
- 2) Отделение большей части соединений кальция.
- 3) Окисление соединений серы.
- 4) Осаждение иона SO_4 раствором $Pb(NO_3)_2$.
- 5) Добавление желатина и пропускание тока H_2 через раствор.
- 6) Полярографирование избытка ионов свинца.
- 7) Вычисление количества серы.

Параллельно с полярографическим определением было произведено определение общей серы также и весовым способом, по Эшка.

2. Проведение опытов.

1) Сжигание.

Навеска в 1 г измельчённого воздушно-сухого кукурсита смешивалась в фарфоровом тигле с 1.5 г смеси Эшка и нагревалась, вначале

осторожно — до окончания швелевания горючего сланца, потом сильнее и, наконец, прокаливалась при температуре порядка 750°C в электропечи, до полного озоления. После сжигания тигель охлаждался в эксикаторе.

2) Отделение большей части кальция.

Наиболее простым оказался следующий метод: содержимое тигля переносили в стакан ёмкостью 100 мл, с помощью 50 мл воды, хорошо перемешивали стеклянной палочкой, раздавливая ею отдельные крупные зёрна, смывали осадок со стенок в раствор и давали возможность нерастворившейся части осесть. Подготавливали фильтр Гуча следующим образом: из бумажного фильтра (белая лента) вырезали подходящий круг, который помещали на дно тигля Гуча и покрывали сверху соответствующей покровной пластинкой, затем смачивали его дистиллированной водой и, вставив тигель в горло отсасывающей склянки, создавали под ним небольшой вакуум. Прозрачную жидкость, бывшую над осадком, сливали из стакана на фильтр Гуча, подготовленный описанным выше способом, осадок промывали 3 раза декантацией тёплой дистиллированной водой ($40\text{--}50^{\circ}\text{C}$), затем переносили на фильтр и промывали ещё 50 мл тёплой воды.

Осадок, промытый подобным образом, практически не содержал сернистых соединений. В фильтрате был найден в небольших количествах кальций. Фосфор в фильтрате отсутствовал.

3) Окисление сернистых соединений.

Полученный фильтрат переносился в мерную колбу объёмом 250 мл и к нему добавлялся по каплям 1 N раствор KMnO_4 до окончания обесцвечивания, после чего добавлялся ещё небольшой избыток его в количестве 0.5 мл. Содержимое колбы хорошо перемешивалось. Осадок со стенок колбы смывался в раствор дистиллированной водой и оставлялся стоять на 5 минут. Затем раствор подкисляли азотной кислотой, и избыток KMnO_4 восстанавливали 1—2 каплями 10%-ного раствора H_2O_2 . Вследствие того, что при фильтровании осадка большая часть Mg оставалась на фильтре, — для создания фона добавляли 10 мл основного раствора (работая с общим объёмом в 250 мл). Для устранения могущего присутствовать в растворе иона Cl^- к раствору приливали 0.5 мл 5%-ного раствора AgNO_3 , — количество, достаточное для осаждения 0,33% Cl , считая на навеску сланца.

4) Осаждение иона SO_4^{2-} .

Перед осаждением рН раствора доводили до 2—3, для чего добавляли в колбу 3 капли метилоранжа и нейтрализовали его 0.1 N раствором NaOH до появления жёлто-коричневой окраски, после чего добавляли 10 мл 0.1 N азотной кислоты.

Затем в колбу приливали из бюретки 35 мл 0.1 N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, хорошо перемешивали её содержимое, заполняли колбу почти до метки, оставив свободный объём только для прибавляемого впоследствии раствора желатина, и оставляли стоять.

5) Полярографирование.

После двухчасового отстаивания, в колбу приливали 25 мл 0.5%-ного раствора желатина, доводили объём раствора в колбе водою до метки и основательно перемешивали его. 15 мл раствора переносили пипеткой в электролизёр и помещали его в термостат с температурой 20°C , где через раствор пропускали ток водорода в течение 60 минут.

Полярографирование производилось при температуре $20 \pm 0.02^\circ\text{C}$, при чувствительности

$$S = \frac{1}{50}, \text{ и при на-}$$

пряжении тока в пределах от 0.0 до 0.75 в.

На основании полученных при полярографировании данных вычерчивались графики (рис. 10), служившие затем для измерения высоты волн свинца.

Результаты анализов вычислялись вышеописанным способом по формуле (стр. 29), причём значения постоянных h_0 и K принимались такими же, как и в случае опытов с диктионемой.

Результаты приведены в табл. 8.

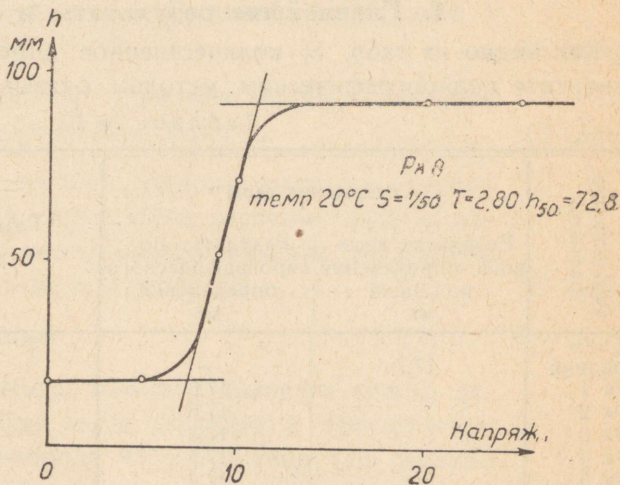


Рис. 10. Поляризационная кривая раствора Pb .

Таблица № 8.
 Определение общей серы в кукурсите.

Обозначение раствора	Вес пробы г	Влажность %	Количество 0,1 N раств. Pb(NO ₃) ₂ для осаждения мл	pH раствора	Объём V мл	Период капания ртути сек.	Высота волны при чувств. S = $\frac{1}{100}$ мм	Серы в %
Рк 1	0,9998	0,45	60	2,15	500	2,00	38,5	1,78
Рк 2	1,0004	—,—	60	2,20	500	2,00	38,6	1,76
Рк 3	0,9992	—,—	60	2,22	500	2,00	38,7	1,75
Рк 4	0,9999	—,—	35	2,39	250	2,00	38,0	1,75
Рк 5	1,0001	0,47	35	2,60	250	2,80	36,5	1,74
Рк 6	1,0001	—,—	35	2,52	250	2,80	36,6	1,73
Рк 7	0,9999	—,—	35	2,44	250	2,80	36,6	1,73
Рк 8	1,0001	—,—	35	2,45	250	2,80	36,5	1,74
Рк 9	0,9998	—,—	35	2,62	250	2,80	36,4	1,75
Рк 10	1,0001	—,—	35	2,36	250	2,80	36,5	1,74
Рк 11	0,9996	—,—	35	2,25	250	2,80	36,2	1,76
Рк 12	0,9994	—,—	35	2,30	250	2,80	36,7	1,72

В. Обзор результатов опытов с кукурситом.

1. Главнейшие результаты и следствия.

Как видно из табл. 8, количественное определение общей серы в кукурсите полярографическим методом оказывается возможным, если

Таблица № 9.

Обозначение раствора	Содержание серы		Разность мг	Ошибка %
	Результат весового определения по Эшка мг	Результат полярографического определения мг		
Средняя	17,7	—	—	—
Рк 1	—	17,8	+0,1	+0,56
Рк 2	—	17,6	-0,1	-0,56
Рк 3	—	17,5	-0,2	-1,13
Рк 4	—	17,5	-0,2	-1,13
Рк 5	—	17,4	-0,3	-1,73
Рк 6	—	17,3	-0,4	-2,26
Рк 7	—	17,3	-0,4	-2,26
Рк 8	—	17,4	-0,3	-1,73
Рк 9	—	17,5	-0,2	-1,13
Рк 10	—	17,4	-0,3	-1,73
Рк 11	—	17,6	-0,1	-0,53
Рк 12	—	17,2	-0,5	-2,83
Средняя	17,7	17,5	-0,2	-1,1

после сжигания по Эшка сернистые соединения из сожжённой смеси выщелочить теплой водой. Результаты получались удовлетворительными в случае использования для фильтрования фильтра Гуча. Наиболее целесообразным оказалось работать с общим объёмом раствора в 250 мл, используя для этого соответствующую мерную колбу.

Содержание общей серы в кукурсите, определённое весовым методом по Эшка, равнялось 1.77%, определённое же полярографически — 1.75%, причём наибольшее расхождение между отдельными определениями составляло 0.06%. Как видно из табл. 9, относительная средняя ошибка, по сравнению с результатом весового определения, составляет 1.13%.

2. Продолжительность анализа.

После озоления пробы со смесью Эшка количественное определение общей серы в кукурсите полярографическим методом требует следующей затраты времени:

- | | |
|---|-----------------|
| 1) Перенесение сожжённой смеси из тигля в стакан, добавление воды | 5 минут |
| 2) Выщелачивание сернистых соединений декантацией и фильтрование через фильтр Гуча | 10 минут |
| 3) Перенесение фильтрата в мерную колбу, окисление сернистых соединений раствором KMnO_4 | 10 минут |
| 4) Подкисление, добавление основного раствора, восстановление избытка KMnO_4 , добавление раствора AgNO_3 , доведение рН раствора до необходимого значения, добавление нитрата свинца и доливание колбы водой | 25 минут |
| 5) Выстаивание раствора | 120 минут |
| 6) Прибавление желатина, точное наполнение колбы, перенесение соответствующей части раствора в электролизёр и пропускание тока водорода через раствор (до полного удаления растворённого O_2) | 70 минут |
| 7) Полярографирование | <u>10 минут</u> |

Всего: 4 часа 10 минут

Из времени, приведённого в пунктах 3 и 4, в случае серийных определений, 2,5—3 часа можно использовать для других работ.

3. Инструкция применения полярографического метода определения общей серы в кукурсите.

Реактивы и приборы.

Реактивы и приборы, необходимые для полярографического определения общей серы в кукурсите, таковы же, как и в случае диктионемы (см. стр. 27 и 28).

К числу реактивов следует присоединить ещё только 5%-ный раствор азотнокислого серебра, а к числу приборов — фильтр Гуча.

Ход определения.

1) Отвесить в фарфоровом тигле 1 г хорошо измельчённого кукурсита и добавить к нему от 1.5 до 3 г смеси Эшка, основательно перемешать и покрыть слоем смеси Эшка. Сжигать осторожно, при низкой температуре, до окончания процесса швелевания, после чего прокалить при температуре 750°C.

2) Сожжённую смесь после охлаждения смыть с помощью 50 мл дистиллированной воды в стакан ёмкостью 100 мл, перемешать и дать осадку осесть. Затем раствор слить с осадка через фильтр Гуча, 3 раза продекантировать осадок тёплой (40—50°C) водой, перенести осадок на фильтр и промыть его 50 мл тёплой воды.

3) Фильтрат перенести в мерную колбу объёмом в 250 мл, добавить по каплям 1N раствор KMnO_4 до конца обесцвечивания с избытком в 0.5 мл, взболтать, смыть на дно приставший к стенкам колбы осадок дистиллированной водой и оставить стоять на пять минут.

4) Прибавить в колбу при осторожном помешивании HNO_3 (1:1) до кислой реакции, обесцветить избыток KMnO_4 1—2 каплями 10%-ного раствора H_2O_2 , добавить 0.5 мл 5%-ного раствора AgNO_3 и 10 мл основного раствора (смотри реактивы), перемешать, затем прибавить 2—3 капли метилоранжа и довести значение pH до 2—3, для чего нейтрализовать 0.1N раствором NaOH до жёлто-коричневой окраски и добавить 10 мл 0.1N раствора HNO_3 . После этого прилить в колбу из бюретки точно измеренное количество 0.1N раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с таким расчётом, чтобы концентрация ионов свинца в растворе составляла 10—20 мг. эквив./литр, дополнить колбу водой почти до метки, оставив свободный объём только для прибавляемого позже раствора желатина (25 мл), хорошо перемешать содержимое колбы и оставить стоять на два часа, время от времени взбалтывая его.

5) По истечении этого времени прибавить 25 мл 0.5%-ного раствора желатина и долить колбу дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы основательно взболтать, перенести пипеткой из колбы в электролизер нужное количество смеси, поместить электролизер в термостат с температурой 20°C и пропустить через раствор ток H₂ в течение 60 минут (со скоростью 2—3 пузырька в секунду).

6) Полярнографировать при температуре $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$, чувствительности $S = \frac{1}{50}$ и напряжении тока в пределах от 0.00 до 0.75 вольт.

7) Измерить высоту волны h и вычислить результат тем же способом, как это указано в случае диктионемы.

V. Возможности применения полярографического метода для количественного определения общей серы в других видах горючих ископаемых СССР.

Согласно имеющимся в литературе *) данным, относящимся к Веймерским, Гдовским, Обще-Сыртовским, Кашпирским и Ундоровским сланцам, главными компонентами золы этих сланцев являются CaO , SiO_2 и R_2O_3 .

На основании содержания CO_2 можно заключить, что кальций входит в состав минеральной части этих сланцев, главным образом, в виде CaCO_3 .

Вследствие относительно высокого содержания кальция, полярографическое определение общей серы в них следует производить по методу, разработанному нами для кукуерсита.

Содержание общей серы в каменных углях чрезвычайно разнообразно и колеблется в весьма широких пределах, в зависимости от места их добывания и даже в различных слоях одного и того же месторождения.

В качестве примера, можно привести имеющиеся в литературе **) данные анализов каменных углей района бухты Угольной, отличающихся значительным содержанием общей серы, а именно от 0,52 до 4,4% при содержании золы от 5,64% до 32,91%.

Состав золы колеблется в следующих пределах:

SiO_2	17,56—63,70%
Al_2O_3	21,12—50,01%
Fe_2O_3	7,27—35,45%
CaO	0,95—6,55% (в одном случае 10,0—26,05%)
MgO	0,40—3,56%
SO_3	0,47—8,35%

*) А. В. Кожевников. Горючие сланцы I, стр. 55, а также стр. 44—49.

**) М. И. Бушев и Р. А. Венер. О месторождении каменных углей в районе бухты Угольной. Хим. Тв. Топлива, т. IX 132, стр. 103 и *104.

Данные эти показывают, что главными компонентами золы этих углей являются SiO_2 и Al_2O_3 .

Содержание CaO в золе этих углей в общем невелико, за исключением одной буровой скважины, но даже и в этом случае общее содержание CaO , считая на сухую пробу угля, немногим превышает 2%.

Общая картина в отношении химического состава золы каменных углей из других угольных месторождений, за немногими исключениями, подобна вышеприведённой*). (Содержание кальция в золе бурых углей несколько выше**). Вследствие этого, можно предполагать, что определение общей серы в каменных углях полярографическим методом можно производить, после озоления их смесью Эшка, по методу, разработанному нами для диктионемового сланца (Ш-БЗ), и только в том случае, если общее содержание CaO , считая на уголь, очень велико, — по методу, разработанному для кукурсита (IV-ВЗ).

В качестве примера приводим результат определения по этому (Ш-БЗ) методу общей серы в случайной товарной пробе каменного угля:

После озоления по Эшка получено:

весовым методом, в среднем (из трёх опр.) — 1,73%

полярографическим методом — 1,79%

1,73%

1,74%, в среднем 1,76%

1,78%

1,76%

1,73%.

*) А. Н. Карелин. Состав и качество топлив СССР.

***) Н. Г. Титов, А. В. Жарнова и Л. А. Бороздина. Генетические классификационные параметры землистых бурых углей и матовых лигнитов. — Известия Академии Наук СССР О. Т. Н. З. (1948), стр. 360 и 364. Табл. 1 и 5.

VI. Выводы.

В результате настоящего исследования разработан полярнографический метод определения общей серы в диктионемовом сланце и горючем сланце — кукерсите.

Метод определения серы в диктионемовом сланце заключается, по существу, в том, что проба сланца озоляется со смесью Эшка, причём сернистые соединения, образовавшиеся в смеси после озоления, окисляются до сульфатов с помощью раствора перманганата и осаждаются известным количеством раствора азотнокислого свинца, избыток которого количественно определяется полярнографическим путём.

Результат вычисляется по соответствующей формуле (стр. 29), на основании количества свинца, израсходованного на осаждение сульфат-иона, с учётом растворимости осадка.

В случае кукерсита, вследствие высокого содержания окиси кальция в золе этого сланца, необходимо перед осаждением серной кислоты отделить последнюю от большей части кальция. Для этого, после озоления пробы сланца по Эшка, сернистые соединения выщелачиваются из смеси тёплой водой, путём декантации и промывания на фильтре Гуча. Определение общей серы полярнографическим методом в других видах горючих сланцев СССР, повидимому, осуществимо таким же путём, как и в случае кукерсита.

Содержание золы в каменных углях обыкновенно значительно меньше, чем в горючих сланцах, причём основными компонентами этой золы являются кремнекислота и окислы алюминия и железа.

Ввиду того, что содержание окиси кальция в каменных углях невелико, определения общей серы в них, по всей вероятности, можно производить полярнографическим методом, разработанным нами для диктионемового сланца.

Само собой разумеется, что вышеописанный метод определения сульфатов осаждением их избытком свинца, с последующим полярнографическим определением избытка осадителя, применим во всех случаях,

когда в анализируемом веществе не содержится веществ, образующих труднорастворимые осадки с ионами свинца или сульфата.

Из ионов, обладающих тем же потенциалом полуволны, как и свинец, следует упомянуть ион таллия ($-0,48$ вольт), в случае присутствия которого метод также становится неприменимым, так как волна таллия суммируется с волной свинца. Однако, как известно, общее содержание этого элемента в земной коре весьма незначительно ($3 \cdot 10^{-5} \%$) и концентрация его в минералах настолько мала, что вряд ли может оказаться помехой при практическом применении метода, по крайней мере, к анализу топлива.*)

В случае, если при определении общей серы в минеральном топливе пользуются не смесью Эшка, а смесью $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, то, после растворения прокалённой смеси в азотной кислоте, в растворе присутствуют азотнокислые соли щелочных металлов, являющиеся общеизвестным фоном в полярографии.

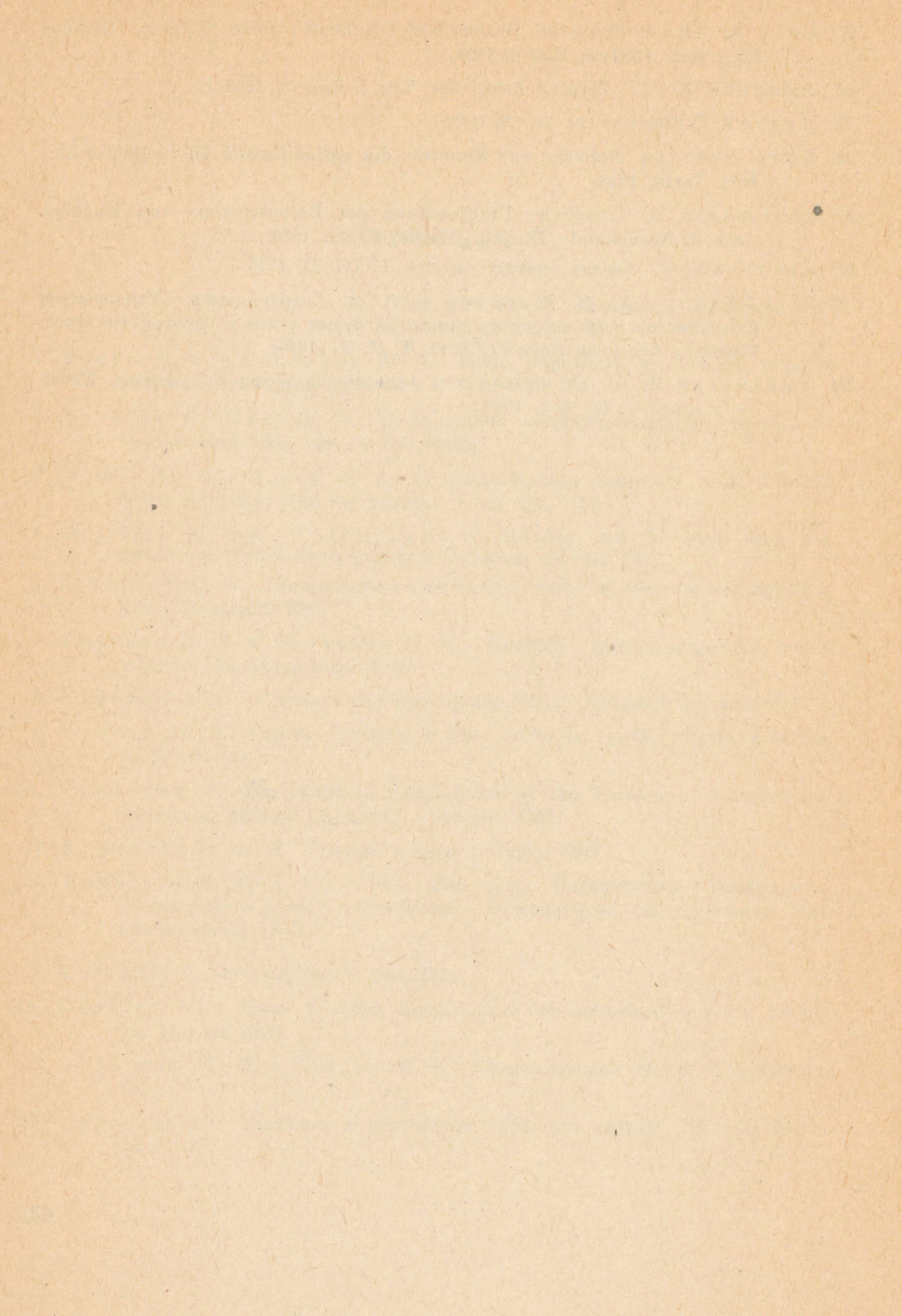
Определение ионов свинца на этом фоне не представляет никаких затруднений. Определяя опытным путём постоянную K для данного фона, мы можем применять для определения общей серы метод, разработанный для диктионемы, или таковой для кукурсита, в зависимости от содержания кальция в анализируемой пробе.

*) Согласно М. А. Клочко (Редкие элементы в золе каменных углей. Наука и жизнь, 2, 1947, стр. 27) максимальное содержание таллия в золе каменных углей равно 5 гр. на тонну, причём среднее содержание его в наиболее богатых таллием зслах составляет 1 гр. на тонну.

Литература.

1. Белая В., Пученкина Н., Коршунов И. Заводская лаборатория 11, 644 (1945).
2. Броун А. С. и Сиверцов А. П. Химия сернистых соединений жидкого топлива. Ленинград, 1937.
3. Бутенко Г., Пиндас В. Исследование полярографического определения сульфат-иона. Зав. лаб. 9, 634 (1940).
4. Бушев М. И. и Венер Р. А. О месторождении каменных углей в районе бухты Угольной. Хим. тв. топлива, т. IX, 132, 1938.
5. Wittlich M. und Weshnjakov S. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Dorpat 1922.
6. Гейровский Я. Полярографический метод, теория и практические применения. Ленинград, 1937.
7. Глузман Л. Л. и Эдельман И. И. Контроль коксохимического производства. Metallurgizdat 1946.
8. Карелин А. И. Состав и качество топлив СССР. Москва-Ленинград, 1940 г.
9. Клочко М. А. Редкие элементы в золе каменных углей. Наука и жизнь, № 2, 1947 г.
10. Kogerman P. The chemical composition of the Esthonian m.-ordovician oil-bearing mineral „Kukersit“. Dorpat, 1922.
11. Кожевников А. В. Горючие сланцы I. Тарту, 1947.
12. Кольтгоф И. М. и Лингейн Дж. Дж. Полярография. Полярографический анализ и вольтамперометрия. Амперометрические титрования. Москва-Ленинград, 1948.
13. Kolthoff I. Massanalyse II. 310. 1931.
14. Kupffer Aug. Über d. chem. Constitution der baltisch-silurischen Schichten. Dorpat, 1870.
15. Кольтгоф И. М. и Сендэл Е. Б. Количественный анализ. Госхимиздат, 1948.
16. Лурье Ю. Ю. Расчётные и справочные табл. для химиков. Москва-Ленинград, 1947.

17. Luts K. Der estländische Brennschiefer-Kuckersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Tartu, 1954.
18. Ляликов Ю. С. Журнал Анал. хим. Том I. Вып. 3. 1946 г.
19. Majer V. Z. Elektrochem. 42. 120 (1936).
20. Rägo Natalie. Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaschiefers. Tartu, 1928.
21. Schamarin A. Chemische Untersuchung des Brennschiefers von Kuckers. Arch. f. Naturkunde. Dorpat, I Serie, 5. Bd., 1870.
22. Стадников Г. Анализ горючих сланцев. ГХТИ 23, 1933.
23. Н. Г. Титов, А. В. Жарнова и Л. А. Бороздина. Генетические классификационные параметры землистых бурых углей и матовых лигнитов. Известия Академии Наук СССР О. Т. Н. З. (1948).
24. Успенский В. А. Об органическом веществе диктионемового сланца. Химия тв. топлива, т. IX, В I. 1938.



Оглавление.

	Стр.
Предисловие	3
I. Введение	4
II. Общая часть	6
А. Возможности полярного графического определения сульфат-иона	6
Б. Теория полярного графического определения сульфат-иона при осаждении его из раствора избытком раствора двухвалентного катиона	8
В. Аппаратура и реактивы	9
1. Аппаратура	9
2. Капилляр	11
3. Вспомогательная аппаратура	11
4. Ртуть, растворы и реактивы	12
Г. Опыты по определению констант	12
1. Нахождение зависимости $C = Kh$ и определение константы K	12
2. Определение Δh	16
III. Определение общей серы в диктионеновом сланце	21
А. Экспериментальная часть	21
1. Методика	21
2. Проведение опытов	21
Б. Обзор результатов, полученных в опытах с диктионеновым сланцем	25
1. Главнейшие результаты и следствия	25
2. Продолжительность анализа	27
3. Инструкция применения полярного графического метода для определения общей серы в диктионеновом сланце	27
IV. Применение полярного графического метода для количественного определения общей серы в кукерсите	30
А. Геологические и химические данные	30
Б. Экспериментальная часть	31
1. Методика	31
2. Проведение опытов	31

В. Обзор результатов опытов с кукурситом	34
1. Главнейшие результаты и следствия	34
2. Продолжительность анализа	35
3. Инструкция применения полярографического метода для определения общей серы в кукурсите	36
V. Возможности применения полярографического метода для количественного определения общей серы в других видах горючих ископаемых СССР	38
VI. Выводы	40
Литература	42