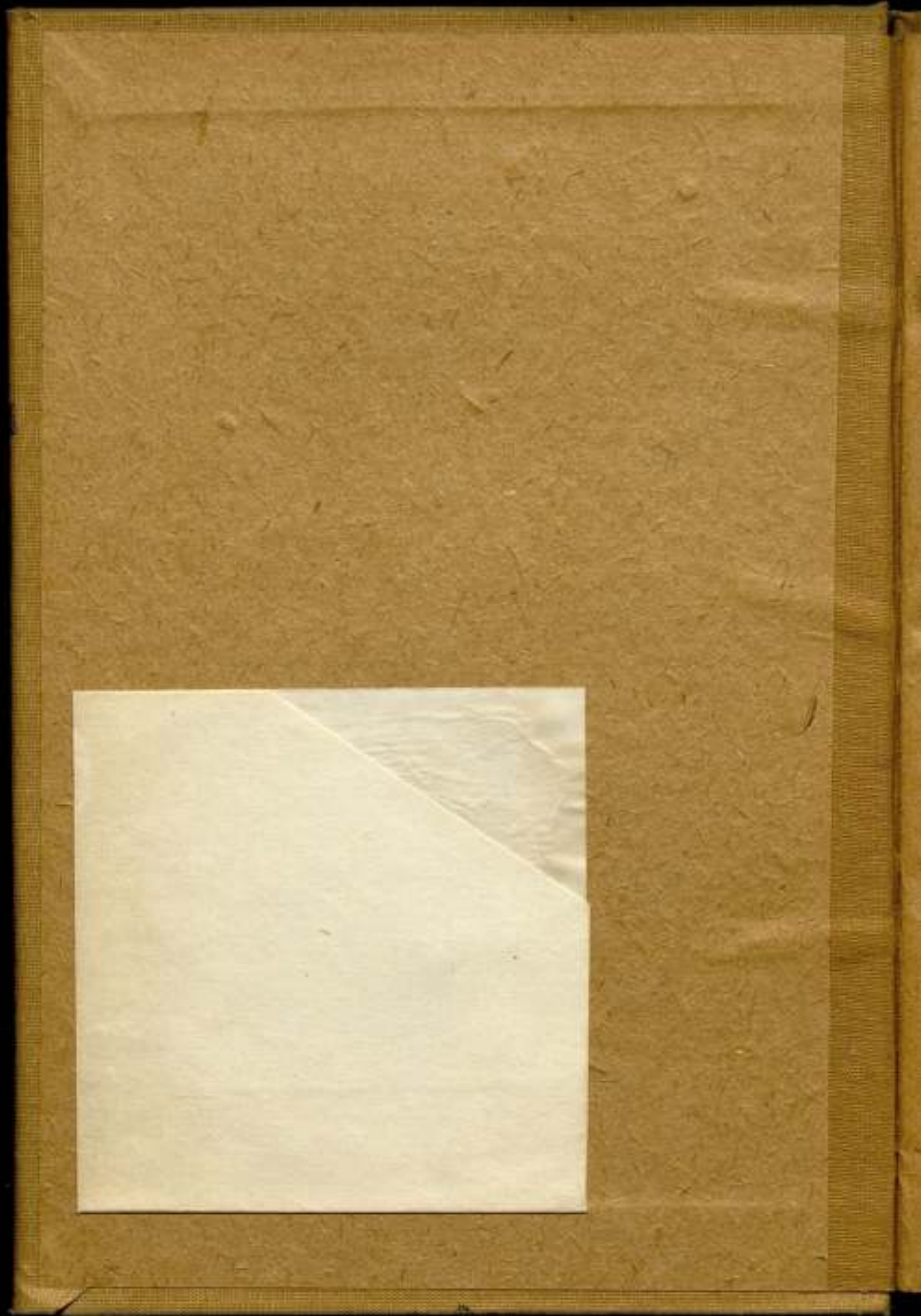
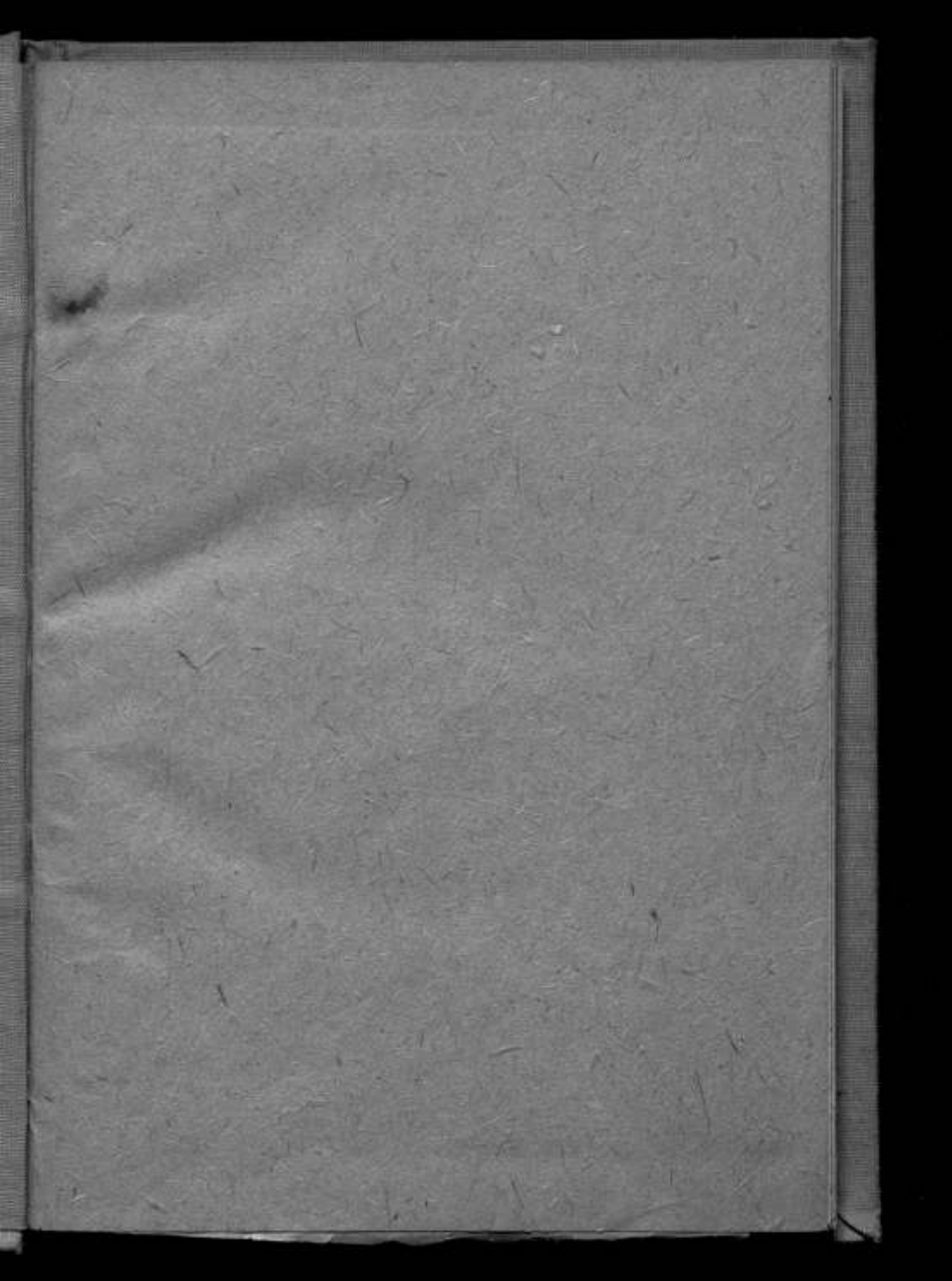
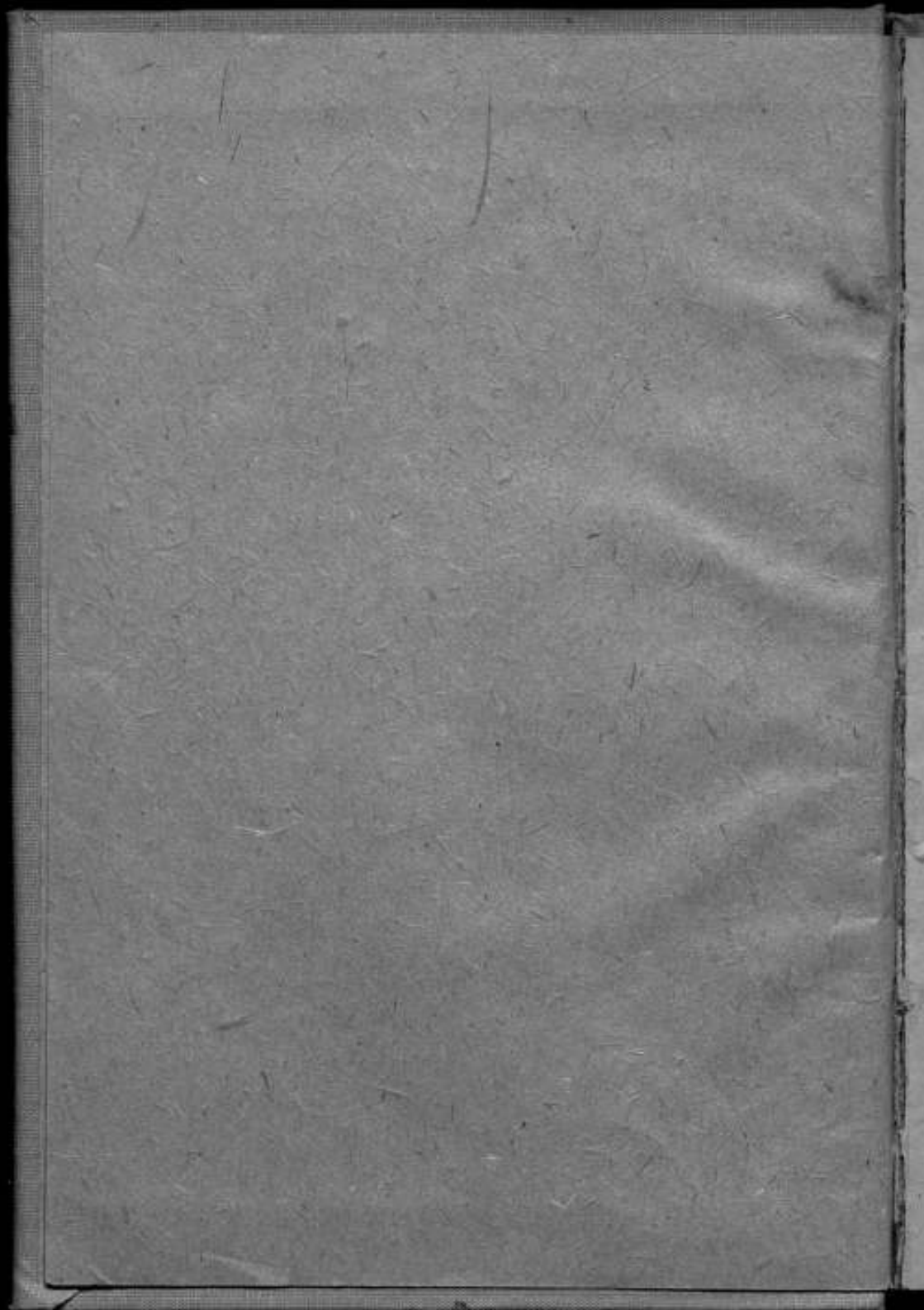


6(22) Справ.

1934г.







Учитаемый зам!



ВКС при СТО

ЦЕНТРАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ МЕР и ВЕСОВ

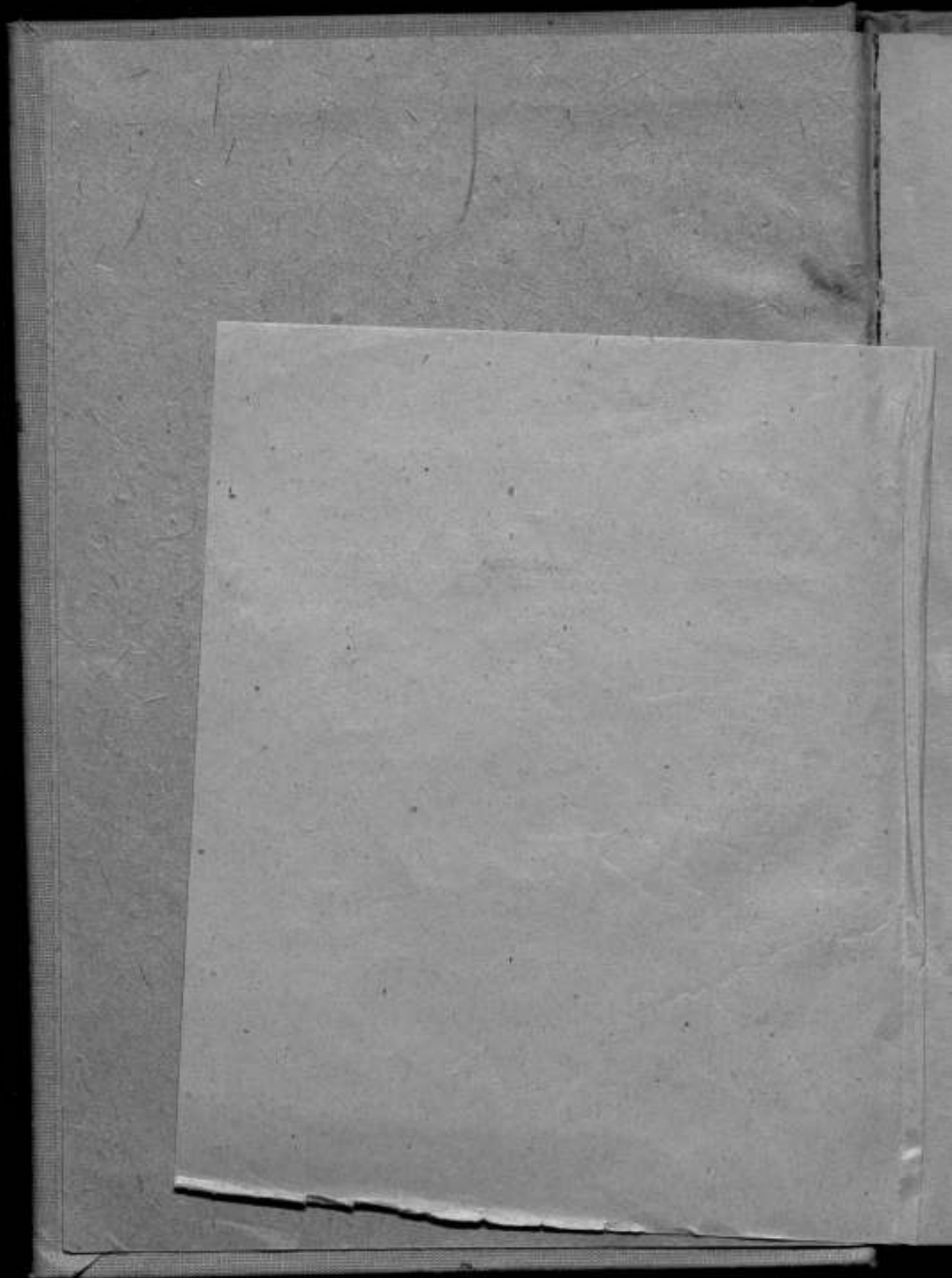
1934 г.

Выпуск 6 (22)

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ и СТАНДАРТИЗАЦИИ

О П Е Ч А Т К И

Страница:	Строка:	Напечатано:	Следует читать:
1	Содержание правая колонка 5 сверху	Khitarov	Huyarov
1	Тоже 3 снизу	Alcoholomètres de verre modèle	Alcoholomètres de verre modèle
9	14 снизу	1 см ³	1 мл
18	Подпись под рис. 1.	U_x	U_{x_1}
19	Подпись под рис. 2.	U_x	U_{x_2}
64	1 сверху	навесу	навеску
65	12 сверху	липа и	леина и
67	5 сверху	феиофталзина	феиофталенна
70	20 сверху	тоуол	толуол
122	1 сверху	Alcoolom	Alcoolomè
122	13 сверху	ait	est
122	12 снизу	pesés	pesée
122	13 снизу	difféents	différents
143	Оглавление 9 св.	Huyarovi	Huyarov
143	12 сверху	cloi	plot



Учитавший зам!



ВКС при СТО

ЦЕНТРАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ МЕР И ВЕСОВ

1934 г.

Выпуск 6 (22)

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ И СТАНДАРТИЗАЦИИ

ТРУДЫ

единствен-
ный изд.

ВСЕСОЮЗНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИНСТИТУТА
МЕТРОЛОГИИ И СТАНДАРТИЗАЦИИ

Выпуск 6 (22)

TRAVAUX DE L'INSTITUT DE MÉTROLOGIE ET DE STAN-
DARDISATION DE L'U. R. S. S.

Livraison 6 (22)

СОДЕРЖАНИЕ. А. Н. Пылков. Подготовка образцовых растворов хлористого тория. — А. Н. Пылков. Адсорбционная способность марганца по отношению к иону. — П. И. Хитаров. Электрометрическое определение марганца в специальных сортах стали. — С. В. Липина, Э. Е. Лукина и С. А. Кокорина. О применении бензойной кислоты в качестве ацидиметрического эталона. — П. Д. Худякова и П. С. Чистович. Исследование плотностей нефтепродуктов в пределах температур от 0 до 50°С. — Л. Д. Худякова. Исследование плотностей нефтепродуктов в пределах температур от -20 до +100°С. — И. И. Кузнецов. Установление эталонных наборов стеклянных спиртомеров. — И. И. Кузнецов. Стеклянный спиртомер конструкции В. А. Великанова. — Некролог М. С. Вревский, В. А. Великанов, В. М. Андреев.

SOMMAIRE. A. N. Pytkov. Préparation des étalons liquides de l'émanation du thorium. — A. N. Pytkov. Sur le pouvoir adsorbant du manganèse par rapport à l'ionium. — P. I. Khitarov. Détermination de la teneur du manganèse dans les aciers spéciaux. — S. V. Lipina, M^{me} Z. E. Loukina et M^{me} S. A. Kokořina. Sur l'emploi de l'acide benzoïque comme étalon acidimétrique. — M^{me} L. D. Khoudiakova et P. S. Tchistovitch. Détermination des densités des produits du pétrole dans l'intervalle des températures de 0° à 50°C. — M^{me} L. D. Khoudiakova. Détermination des densités des produits du pétrole dans l'intervalle des températures de -20° à 100°C. — I. I. Kouznetsov. Etalonnage des alcoolimètres de verre. — I. I. Kouznetsov. Acéholomètres de verre modèle V. A. Velikany. Nécrologie. M. S. Vrevsky, V. A. Velikanov, V. M. Andreev.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
„СТАНДАРТИЗАЦИЯ И РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ“
ЛЕНИНГРАД 1934 МОСКВА

ВНЕШНЕ-ТОРГОВЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
И
ТОРГОВЫЙ
КОЛЛЕЖИУМ
ИМЕНИ
С. Г. ЩЕДРИНА

ТРЕТЬЯ

УНИВЕРСИТЕТ
И
ТОРГОВЫЙ
КОЛЛЕЖИУМ

TRAVAIL DE LABORATOIRE DE MÉTROLOGIE ET DE
DÉTERMINATION DE L'U. M. S.
L'Étalon 0,289

Отв. редактор М. Ф. МАЛИКОВ Технич. редактор Н. Н. НЕКРАСОВ
Сдано в набор 25/XI—1933 г. Подписано к печати 21/IV—1934 г.
Формат бумаги 62×88 (1/16) „С и Р“ № 23-Л. Тип. знаков в 1 л. л. 84.480.
Ленгорлит № 2564. Тираж 1000. Бум. лист. 4 1/2, арт. 9 1/2. Заказ № 4079.

1-я тип. изд-ва Ленингр. Облесполкома и Совета, 2 Советская, 7.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ТОРИЯ С ПРОДУКТАМИ ЕГО РАСПАДА

А. Н. Пылков

Значение тория в современной промышленности возросло с того времени как германский химик Ауер-фон-Вельсбах сделал открытие, что можно всякое несветящееся пламя, но имеющее высокую температуру, сделать светящимся, если прикрыть поверхность его сетчатым колпачком, сделанным из окиси тория с небольшим содержанием церия. Таким образом можно использовать для освещения пламя газа, спирта, бензина, керосина и пр., получая эффект, отлично конкурирующий с электрическим светом и во многих случаях более легко осуществимый, чем электрическое освещение, требующее проводов, кабелей, предохранителей и других приспособлений для использования электроэнергии.

Кроме этого, интерес к торью, а следовательно и к рудам, содержащим торий, возрос с того времени, когда Г. Шмидтом и М. Кюри была установлена радиоактивность тория. В 1900 г. Э. Ретсерфорд доказал, что при распаде тория, в ряде элементов, происходящих от него, образуются, наподобие как от радия, эманация тория и гелий, а в 1905 г. проф. Ган открыл радиоторий и, наконец, он же в 1907 г.—мезоторий, как связующее звено между торием и радиоторием.

Таким образом по-немногу раскрылась и вся последовательность распада тория. Ряд радиоэлементов, происходящих от тория и их констант представлен на таблице 1.

Продукты радиоактивного распада тория также не остались без применения. Из них существенное значение получили мезоторий первый Mes Th_1 —изотоп радия и эманация тория или экаксенон.

Мезоторий получил применение в медицине, как более дешевый продукт по сравнению с радием. Он производит от себя радиоторий и торий X—оба α —излучающие радиоэлементы, сам же, будучи изотопом радия, легко отделяется из сырых материалов с помощью бариевых солей, также как и радий, от которого мезоторий неотделим. Притом же и сырье, из которого он получается, до открытия мезотория

Таблица 1

Название радиоэлемента	Химический символ	Группа периодической системы	Атомный вес	Атомное число	Константа распада в сек. ⁻¹	Период полураспада	Излучение	Длина пробега при 15°C в 1 см. в см.	Количество в равновесии с 1 кг	Химический характер
Торий	Th	IV	232	90	$1,8 \times 10^{-18}$	$1,3 \times 10^{10}$ лет	α	2,9	10^6	Основной элемент периодической системы
Мезоторий первый	Mes Th ₁	II	228	88	$3,26 \times 10^{-9}$	6,7 лет	β	—	42×10^{-5}	Изотоп радия
Мезоторий второй	Mes Th ₂	III	228	89	$3,14 \times 10^{-5}$	6,13 час.	$\beta\gamma$	—	$5,2 \times 10^{-6}$	Изотоп актиния
Радоторий	Rd Th	IV	228	90	$1,16 \times 10^{-6}$	1,9 лет	α	4,02	$1,5 \times 10^{-12}$	Изотоп тория
Торий акс.	Th x	II	224	88	$2,2 \times 10^{-6}$	3,64 дни	α	4,95	$7,4 \times 10^{-7}$	Изотоп радия
Эманация тория	Th Em	0	220	86	$1,27 \times 10^{-2}$	54,5 сек.	α	5,06	$1,2 \times 10^{-10}$	Экзаксенон
Торий А	Th A	VI	216	84	4,95	0,14 сек.	α	5,68	$3,1 \times 10^{-13}$	Изотоп полония
Торий В	Th B	IV	212	82	$1,82 \times 10^{-5}$	10,6 час.	$\beta\gamma$	—	$8,5 \times 10^{-6}$	Изотоп свинца
Торий С	Th C	V	212	83	$1,90 \times 10^{-4}$	60,8 мин.	α -35% $\beta\gamma$ -65%	4,79	—	Изотоп висмута
Торий С'	Th C'	VI	212	84	10^{-11}	10^{-11} сек.	α	8,62	$7,9 \times 10^{-6}$	Изотоп полония
Торий С''	Th C''	III	208	81	$2,61 \times 10^{-3}$	3,2 мин.	$\beta\gamma$	—	—	Изотоп таллия
Торий D	Th D	IV	208	82	не актив.	—	нет	—	—	Изотоп свинца

бывшее дешевым и бесполезным материалом, теперь стало с пользой применяться к получению препаратов мезотория, ничем не отличимых по медицинским свойствам их излучений от радиевых препаратов и лишь скорее теряющих свою активность, что можно видеть из того, что средняя продолжительность жизни радия 2500 лет, а мезотория—около 7,9 лет.

Правда, стоимость препаратов мезотория, несмотря на дешевизну исходного материала, все же велика, но здесь ценность зависит от производства.

Другой продукт распада—эманация тория представляет собою вещество, играющее роль в методике измерения количества тория в рудах, а потому применяемое для изготовления эманационных образцовых растворов. В самом деле, так как определенное количество тория в руде сопровождается и определенным количеством продуктов его распада, находящихся с ним в равновесии, то по количеству эманации можно быстро установить количество тория в руде, а следовательно и решить вопрос, стоит или не стоит разрабатывать тот или иной ториевый минерал или породу.

Впрочем, если радиологический метод в данном случае является очень скорым и удобным для определения тория, то установление образцовых растворов ториевой эманации все же немисливо без химии. В каждом растворе количество тория устанавливается путем точного химического анализа. Таким образом, если мы желаем изготовить стандарт, от которого мы будем исходить для измерения эманации, мы должны взять не просто продажную соль тория, а непременно какую-либо руду, содержащую торий. В соли тория во время ее выделения и перекристаллизации многие продукты распада могут находиться отделенными и радиоактивное равновесие может быть нарушенным, поэтому только природные источники тория, ториевые минералы и породы, являются исключительным материалом для изготовления образцовых растворов ториевой эманации.

Главным источником получения тория для промышленных целей служат так называемые монацитовые пески Бандейера-ди-Мельо в Бразилии и штатах Сев. и Ю. Каролина в САСШ.

Монацитовые пески разрабатываются на торий крупной французской компанией Société minière et industrielle franco-brésilienne. Пески состоят из 60—70% мелкозернистого монацита, смешанного с зернами гранита, рутила, циркония и магнитного и титанистого железняка. Затем торий встре-

чается в редком минерале с о. Цейлона—торианите, содержащем 60—70% ThO_2 и 10—20% U_3O_8 .

В Норвегии были некогда залежи торита и оранжита, которые теперь почти выработаны. В Центральной Индии сравнительно недавно открыто богатое месторождение монацита, содержащего 10% тория. Многие минералы, содержащие торий, встречаются в Швеции, Норвегии, Гренландии, на Урале, в Сибири, Германии и Соед. Штатах. Но если большинство минералов пригодны для технического получения тория, то для изготовления образцовых растворов пригодны лишь те, которые содержат в себе всего меньше урана и членов его ряда, т. к. продукты распада последнего вредят чистоте показаний тока от образцового раствора. Из минералов, встречающихся у нас в Сибири, на Алтае и на Урале наиболее пригодными для образцовых растворов ториевой эманации являются ортиты, как содержащие в себе наименее урана, а следовательно и радия. Общая формула ортитов (алланитов)— $(\text{SiO}_4)_6 \text{Ce}_2 \text{Ca}_4 (\text{OH})_2$ даже не затрагивает содержания в нем тория, который входит как изоморфная примесь, не говоря уже об уране, который не может в ортитах быть обнаружен химическим путем. Это обстоятельство и побудило радиологическую лабораторию ВИМС для изготовления образцовых растворов исходить из растворов природного ортита, определив в них содержание тория путем количественного анализа.

Образцы ортитов, доставленные в радиологическую лабораторию, были следующие:

1) Кольванский ортит из пегматитовой жилы на берегу Кольванского или Саушинского озера, в 20 верстах от г. Змеиногорска, на зап. Алтае, собранный Л. Н. Богоявленским, 2) Слюдянский ортит, также из пегматитовой жилы Слюдянки в Забайкалье, собранный С. С. Смирновым, 3) Ильменский ортит — уралортит из Ильменских гор, в окрестностях Миасского завода, предоставленный В. В. Черных.

Все доставленные минералы имели вид крепких черных кусков с матовым блеском и неправильным изломом. Их весьма трудно было отделить от пустой породы, еще труднее было толочь, так как до некоторой степени измельчения они выскакивали из ступки, которую приходилось во время толчения прикрывать. Лишь тогда, когда они обратились в крупный порошок, можно было последний перетирать в агатовой ступке и затем просеивать через сито. И все же материал получился не очень однородный, благодаря чему происходили некоторые расхождения при оп-

ределении количества тория в разных навесках руды. Поэтому впоследствии мы просто из всей имевшейся руды готовили большую навеску, переводили все растворимые части в раствор, отделив от него кремнекислоту, этот раствор доводили до определенного объема, делили его на определенные малые равные между собою части, в 2—3 таких объемах производили точное определение тория, после чего, получив вполне удовлетворительные схождения результатов, считали этот раствор образцовым. Он служил исходным материалом для изготовления образцовых растворов хлористого тория различных концентраций.

Путь приготовления раствора был выработан такой. Было взято для удобства вычислений 100 г измельченной и просеянной руды. Навеска была отвешена на аналитических весах и распределена в 2 объемистых фарфоровых чашках. В каждую налито по 250 мл царской водки и прикрыто часовыми стеклами. Разложение шло сначала бурно, но затем, после успокоения кипения от выделяющихся пузырьков хлора и двуокиси азота, стекла были приоткрыты, чашки поставлены на водяные бани и раствор был выпарен досуха. Осадок смочен крепкой хлористо-водородной кислотой ($d = 1,19$) и дважды выпарен досуха.

После этого осадок растворен в горячей воде с несколькими каплями соляной кислоты и растворенная часть от кремнекислоты была отфильтрована в 2-литровые мерные колбы, причем туда же поступали и промывные воды пока каждая колба не наполнилась до черты. Полученная кремнекислота после прокаливания была взвешена и, т. к. расчет исходил от 100 г руды, то полученный вес = 37,4 г означал в одно и то же время число процентов SiO_2 .

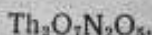
Полученные фильтраты тщательно перемешивались и таким образом получилось 2000 мл раствора ортита заключающие в себе растворимые части из 100 г руды.

Благодаря такому чисто метрологическому подходу обеспечивалось и верное определение количества тория. Для определения были взяты две пробы из раствора по 100 мл каждая. Не трудно высчитать, что в каждой такой порции было то, что перешло в раствор из 5 г руды:

$$\frac{100 \text{ г} \times 100}{2000} = 5 \text{ г}$$

Каждая из проб была осаждена аммиаком, причем редкие земли и железо перешли в осадок, в растворе же остался кальций в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Mg, и пр. Осадок был несколько раз промыт до полного исчезновения реакций

на кальций, затем растворен в HCl, избыток ее нейтрализован NH₄OH. Раствор осадка из каждой пробы был нагрет до кипения и осажден равным объемом концентрированного раствора щавелекислого аммония (NH₄)₂C₂O₄. Осадок редких земель отстаивался сутки, фильтровался, промывался, был смыт затем в фарфоровую чашку и несколько раз выпаривался досуха с азотной кислотой HNO₃ ($d = 1,4$) пока при обработке горячей водою не перешел целиком в раствор. Если раствор этот мутен, то это признак неразложившихся оксалатов, в последнем случае необходимо было опять выпарить раствор досуха, опять обработать азотной кислотой и выпарить на водяной бане. Когда был получен прозрачный раствор, его мы доводили до 50 мл, в каждой порции и, прибавив 50 мл азотно-кислого аммония NH₄NO₃ в 10% растворе, нагревали до 70° и осаждали свежеприготовленной 3% перекисью водорода—H₂O₂. Оседала перекись тория в виде



Перекись тория была быстро отфильтрована на маленький беззольный фильтр, последний был подсушен, обуглен и прокален до исчезновения углерода. Полученная ThO₂ была взвешена.

Обе порции дали полное схождение результатов: I опред.=0,0383 г, II опред.=0,0384 г. После расчета на 100 получилось ThO₂—0,77%. Отсюда количество чистого Th:

ThO ₂	Th
264,42	232,4
0,77	X

$$X = \frac{232,4 \times 0,77}{264,42} = 0,6768 = 0,68\%$$

Для быстрого изготовления образцовых растворов любой концентрации удобнее всего определить титр раствора тория = T_{Th}. Возьмем среднее из 2 определений из 2 порций по 100 мл раствора:

$$\frac{0,0383 + 0,0384}{2} = 0,03835 \text{ г}$$

Откуда чистого Th в 100 мл раствора:

$$\frac{232,4 \times 0,03835}{264,42} = 0,0337 \text{ г.}$$

Итак, на 100 мл раствора количество Th = 0,03371 г, а на 1 мл = 0,0003371 г.

Таким образом титр ториевого раствора:

$$T_{\text{Th}} = 0,0003371 \text{ г или } 0,00034 = 34 \times 10^{-5} \text{ г.}$$

Все расчеты по приготовлению образцовых растворов хлористого тория чрезвычайно несложны.

Обычно поступающие требования содержат указания какое количество тория должен содержать тот или другой эталон.

Допустим, что нам дано требование изготовить образцовые растворы с содержанием чистого тория со всеми продуктами его распада в количестве 1 мг, 5 мг и 10 мг.

Очевидно для раствора с содержанием 10 мг Th в ампулу или стеклянный барботер с кранами (посуда, в которой отпускается раствор тория) мы должны налить раствора с $T_{\text{Th}} = 34 \times 10^{-5}$ следующее количество:

$$\frac{34}{100000} = 0,00034 \text{ г; } \frac{0,010 \text{ г}}{0,00034} = \frac{1000}{34} = 29,42 \text{ мл.}$$

Отсюда ясно, что для раствора с содержанием 5 мг Th мы должны налить:

$$\frac{29,42 \text{ мл}}{2} = 14,71 \text{ мл.}$$

Для раствора с содержанием в 1 мг надо налить:

$$\frac{29,42 \text{ мл}}{10} \text{ т. е.} = 2,94 \text{ мл.}$$

Самое наливание растворов лучше всего производить из бюретки Мора с делениями 1 см³ на десятые доли.

Вся посуда, в которой хранятся растворы, должна быть освобождена от всякой посторонней радиоактивности. Для этого ее кипятят с раствором соды, моют дистиллированной водой, споласкивают затем соляной кислотой, к которой прибавлено немного хлористого бария, окончательно промывают дистиллированной водой, сушат и после этого производят наполнение.

Эманация тория похожа на эманацию радия: разрушаясь она также выбрасывает α -частицы, но она отличается весьма малой продолжительностью жизни, всего 76 секунд. Период полураспада эманации тория $T = 54,5''$. Вследствие этого она быстро восстанавливается в препаратах тория. Количество выделяющейся эманации определяется в так

называемых эманационных камерах, которые представляют собою полые латунные сосуды цилиндрической формы с двумя кранами.

На стенки цилиндра, которые являются одним электродом, подается высокий отрицательный потенциал (700—900 V). Вторым электродом является латунный стержень, идущий по оси цилиндра и изолированный от него с помощью янтаря. Через стержень ток, создаваемый эманацией тория, подается к одной паре квадрантов электрометра.

Компенсационный метод заключается в том, что ток насыщения образц. раствора эталона сравнивают с током насыщения от раствора испытуемой руды. Путем вычисления очень быстро определяется содержание тория в данной руде.

Эманационный метод определения количества тория оказался настолько удобным, что в настоящее время в ВИМС приходят весьма многочисленные требования геологических учреждений и научно-исследовательских институтов на изготовление эманационных растворов и, таким образом, мы с удовольствием можем отметить, что химия радиоактивных веществ радиологической лаборатории содействует осуществлению ВИМС новейших метрологических достижений.

Радиологическая лаборатория ВИМС

PRÉPARATION DES ÉTALONS LIQUIDES DE L'ÉMANATION DU THORIUM

Par A. N. Pytkov

(Résumé)

L'exploitation des minerais, contenant le thorium, s'effectue principalement pour en extraire des sels du thorium, employés dans l'incandescence par le gaz système Au et pour obtenir des restes de production du mésothorium, présentant une préparation radioactive moins chère que le radium, pour les buts de médecine. On obtient la plus grande quantité des préparations du thorium des sables à monazite près de la ville Bandeira di Mello en Brésil et des Etats Caroline du Nord et Caroline du Sud des Etats Unis de l'Amérique. En général, les minerais du thorium sont rares, et ne se rencontrent qu'en Suède, en Norvège, à Groenland, dans l'Ural, en Sibérie, en Allemagne et aux Etats-Unis. Il n'est possible de déterminer rapidement le thorium dans le minerai que par la méthode radiologique. Le thorium-élément radioactif forme de lui-même les produits de désintégration, nommés le mésothorium, radiothorium, thorium-X, l'émanation du thorium et les autres éléments de radioactivité induite. Une quantité définie des produits de désintégration du thorium se trouve dans chaque minerai en équilibre radioactif avec son générateur. Par exemple, d'après la quantité de l'émanation, dégagée du minerai, on définit la quantité du thorium. Mais pour que la définition soit exacte, il faut comparer les données des mesures de la radioactivité du minerai avec l'étalon de l'émanation du thorium. Ces étalons se préparent au Laboratoire radiologique de l'Institut de Métrologie et de Standardisation de l'U.R.S.S. avec le minerai orthyte, contenant la moindre quantité des produits de désintégration de l'uranium, et, en conséquence, celle du radium. La préparation de ces étalons est impossible sans y avoir déterminé auparavant le thorium par analyse quantitative chimique. D'un autre côté, on ne peut pas employer, comme étalon, le sel commercial du thorium, car l'équilibre entre les produits de désintégration du thorium, est troublé, et ainsi ce ne sont que les minerais du thorium avec la teneur du thorium déterminée par la méthode chimique, qui peuvent servir pour les buts métrologiques.

L'analyse des minerais du thorium s'effectue par la méthode pondérale et le thorium, extrait du minerai, est déterminé en oxyde.

On détermine son titre d'après la teneur du thorium, employé pour la préparation de la solution, et ayant en considération ce dernier, on peut facilement préparer l'étalon de la concentration désirée.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАРГАНЦА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНИЮ

А. Н. Пылков

В поисках вещества для эталона чистых α -излучений мы остановили свое внимание на ионии (Io). Радиоэлемент ионий имеет по существу большое преимущество перед ураном, зеленая окись которого — U_3O_8 употребляется обыкновенно для эталонов малой радиоактивности. Эта окись, если даже она химически и радиологически чиста, не сразу становится стандартной: в течение нескольких месяцев в ней накапливается уран икс — Ux_1 , и лишь к концу года он приходит в состояние радиоактивного равновесия с ураном.

Ux_1 , неизбежно находящийся в такой стандартной окиси, требует постоянной проверки его β -излучений. Ионий же, являющийся непосредственным производителем радия — чистый α — излучающий радиоэлемент, однако получение его возможно пока лишь в виде препаратов на различных адсорбирующих ионий веществах.

К сожалению, для иония существует много адсорбентов, вследствие этого, его довольно трудно сконцентрировать на одном веществе. Впрочем, среди этих веществ существуют некоторые редкие металлы, извлекающие из растворов ионий более или менее полно, таковы например торий и церий. Ионий выделяется не один, а со своими изотопами, из которых следует обратить внимание на торий — Th и уран икс — Ux_1 . Торий по сравнению с ионием имеет малую активность α — излучений, уран X_1 — же, хотя и β излучающий продукт, однако скоро освобождает препараты иония от своего излучения, так как примерно через год вполне распадается и, таким образом, теряет свою активность.

Обыкновенно получение иония сводилось к выделению его на тории, осаждаемом из растворов в виде оксалата Th $(C_2O_4)_2$, так как изотоп иония — торий является лучшим его адсорбентом.

Но торий — сам α — излучающий радиоэлемент и, чтобы не увеличивать количества посторонних α — излучений в препаратах иония, проф. Ф. Содди рекомендовал выде-

лять ионий на неактивном элементе церии¹. Препараты иония на церии дали вполне удовлетворительные результаты, что было подтверждено работами Рiu w,² получившего препарат иония из карнотита и работами А. Н. Пылкова³ получившего его из ферганской руды, содержащей уранованадат кальция-тюямунит.

Затем, при работах по выделению иония из ферганской руды, автором этой статьи было неоднократно замечено, что находящийся в составе руды марганец, выделяемый из растворов в виде двуокиси MnO_2 , обладает значительной активностью. Обращено было внимание, что активность MnO_2 обусловливается α -излучением и с 1928 г. были предприняты исследования, что за активатор адсорбируется марганцем? Оказалось, что марганец, в виде двуокиси поглащает главным образом ионий и его изотоп U_{235} .

Первые результаты, полученные с препаратом иония на марганце помещены в таблице I, вместе с препаратом иония

Таблица I

Препарат	Сроки измерений активности	Интенсивность ионизационного тока в амперах	
		$\alpha + \beta + \gamma$	$\beta + \gamma$
MnO_2 (I нав.)	1-III-30	$9,25 \times 10^{-13}$	$0,86 \times 10^{-13}$
	5-III-30	$9,25 \times 10^{-13}$	$0,72 \times 10^{-12}$
	18-III-30	$9,25 \times 10^{-13}$	$0,35 \times 10^{-13}$
	25-III-30	$9,25 \times 10^{-13}$	$0,31 \times 10^{-13}$
	5-IV-30	$8,09 \times 10^{-13}$	$0,26 \times 10^{-13}$
	11-IV-30	$8,09 \times 10^{-13}$	$0,23 \times 10^{-13}$
	16-IV-30	$8,09 \times 10^{-13}$	$0,17 \times 10^{-13}$
$Ce_2(C_2O_4)_3$ (I нав.)	5-III-30	$9,25 \times 10^{-13}$	$0,62 \times 10^{-13}$
	18-III-30	$9,83 \times 10^{-13}$	$0,35 \times 10^{-13}$
	25-III-30	$9,83 \times 10^{-13}$	$0,31 \times 10^{-13}$
	11-IV-30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,23 \times 10^{-13}$
	16-IV-30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,20 \times 10^{-13}$

¹ Ф. Содди. Химия радиоэлементов.

² Riu w, Journ. Americ. Chem. Soc. 1911 p. 27.

³ А. Н. Пылков. Доклады Академии Наук СССР, в. 14-15, стр. 269, 1928 г.

на церии. Из рассмотрения цифровых данных ионизационного тока того и другого препарата можно видеть, что марганец и церий, как адсорбенты действуют аналогично.

Следующий ряд опытов дал убедительное доказательство, что количество адсорбируемого иония больше в том препарате, который выделяется первым, независимо от того будет ли это церий, или же марганец.

Таблица II

Активность препаратов MnO_2 и $Ce_2(C_2O_4)_3$ Г с Ю и Ух₁ (2 и 3 навески)

Препарат	Сроки измерений активности	Интенсивность ионизационного тока в амперах	
		$\alpha + \beta + \gamma$	$\beta + \gamma$
MnO_2 I (2 нав.)	8—IX—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-13}$
	12—IX—30	$12,25 \times 10^{-13}$	$1,04 \times 10^{-13}$
	6—X—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,43 \times 10^{-13}$
	13—X—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,36 \times 10^{-13}$
	21—X—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,12 \times 10^{-13}$
	28—X—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,12 \times 10^{-13}$
MnO_2 I (3 нав.)	13—X—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,85 \times 10^{-13}$
	17—X—30	$12,37 \times 10^{-13}$	$0,84 \times 10^{-13}$
	22—X—30	$12,37 \times 10^{-13}$	$0,72 \times 10^{-13}$
	28—X—30	$12,37 \times 10^{-13}$	$0,66 \times 10^{-13}$
	3—XI—30	$12,37 \times 10^{-13}$	$0,57 \times 10^{-13}$
	23—XI—30	$10,6 \times 10^{-13}$	$0,35 \times 10^{-13}$
$Ce_2(C_2O_4)_3$ I (2 и 3 навески)	13—X—30	$29,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$
	16—X—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-13}$
	17—X—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$1,45 \times 10^{-13}$
	22—X—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$1,39 \times 10^{-13}$
	28—X—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$1,21 \times 10^{-13}$
	3—XI—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,87 \times 10^{-13}$
	23—XI—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,52 \times 10^{-13}$
	11—XII—30	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,35 \times 10^{-13}$

В таблице II приводятся результаты измерения ионизационного тока препаратов при условии выделения церия

первым. Эти препараты мы назовем „первичными“, обозначив их цифрой 1.

В этой таблице мы видим, что осажденный первым церий имеет значительно большую активность. При этом церий из 2 навесок ферганской руды соединен в один препарат, тогда как марганец исследован в виде двух отдельных препаратов. Таким образом адсорбционная способность марганца исследовалась в самых разнообразных условиях.

Получив эти препараты мы решили перенести максимум активности церия на марганец, осадив его первым. Для этого кипячением с небольшим избытком серной кислоты $d=1,84$ препараты церия и марганца из 2 и 3 навески были переведены в водный раствор и при нагревании он был обработан персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$. В этих условиях двуокись марганца оседает первой. Вслед за тем, по отфильтровании MnO_2 , был осажден церий в виде оксалата.

Изучение полученных препаратов показало, что при этих условиях марганец получился более активным, чем церий, т. е. что значительная часть иония перешла на марганец.

Таблица III

Активность препаратов MnO_2 и $\text{Ce}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3$, II с Iо и Ux₁

Препарат	Сроки измерений	Интенсивность ионизационного тока в амперах	
		$\alpha + \beta + \gamma$	$\beta + \gamma$
MnO_2 II (2 и 3 навески)	12 — II — 31	$29,06 \times 10^{-13}$	$0,75 \times 10^{-13}$
	13 — II — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,69 \times 10^{-13}$
	16 — II — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,52 \times 10^{-13}$
	21 — II — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,39 \times 10^{-13}$
	26 — II — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,30 \times 10^{-13}$
	6 — III — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,27 \times 10^{-13}$
	6 — IV — 31	$37,05 \times 10^{-13}$	$0,19 \times 10^{-13}$
$\text{Ce}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3$ II (2 и 3 навески)	13 — II — 31	$26,67 \times 10^{-13}$	—
	16 — II — 31	$24,67 \times 10^{-13}$	$0,56 \times 10^{-13}$
	17 — II — 31	$26,67 \times 10^{-13}$	$0,14 \times 10^{-13}$

В таблице III представлены результаты измерения ионизационного тока этих препаратов, которые мы назовем „вторичными“, обозначив их MnO_2 и $Ce_2(C_2O_4)_3$, II.

Таблица IV
Активность препаратов MnO_2 и $Ce_2(C_2O_4)_3$, III с J_2 и Ux_1

Препарат	Сроки измерений активности	Интенсивность ионизационного тока в амперах	
		$\alpha + \beta + \gamma$	$\beta + \gamma$
MnO_2 III	21 — II — 31	$6,8 \times 10^{-13}$	—
	26 — II — 31	$6,8 \times 10^{-13}$	$0,05 \times 10^{-13}$
	6 — III — 31	$6,2 \times 10^{-13}$	$0,05 \times 10^{-13}$
	6 — IV — 31	$6,2 \times 10^{-13}$	ничтожная
$Ce_2(C_2O_4)_3$ III (2 и 3 навески)	21 — II — 31	$14,45 \times 10^{-13}$	$0,07 \times 10^{-13}$
	26 — II — 31	$14,45 \times 10^{-13}$	$0,062 \times 10^{-13}$
	26 — IV — 31	$14,45 \times 10^{-13}$	$0,061 \times 10^{-13}$

Но возможно было возразить, что при переносах активности с церия на марганец мы исходили уже из активированного марганца и естественно возникала мысль произвести пробу, а как относится к ионию совершенно неактивный марганец, обладает ли он именно этой адсорбционной способностью? И вот для этого мы взяли чистый сернокислый марганец, полученный от фирмы Кальбаум; и прежде чем употребить его в дело убедились в том, что он совершенно неактивен, т. е. абсолютно лишен даже самого слабого ионизационного тока.

Затем был взят последний препарат церия $Ce_2(C_2O_4)_3$ II (2 и 3-я нав.), с которого часть активности была перенесена на марганец (см. табл. III). Оксалат церия был переведен в раствор кипячением с избытком серной кислоты H_2SO_4 , $d = 1,84$. Раствор сильно разбавлен водою и к нему прибавлен $MnSO_4$.

Кипячением с персульфатом аммония MnO_2 удалена в осадок, а потом осажден церий. Оказалось, что опять значительная часть активности церия перешла на марганец.

Результаты измерения ионизационного тока осажденной MnO_2 представлены в таблице IV. Ионизационный ток мар-

ганцового препарата мог бы быть значительно выше, если бы для опыта было употреблено соли марганца меньше (было прибавлено 2,5 г $MnSO_4$).

Препараты условно помечены цифрой III.

Уран x_1 , выделяющийся в небольшом количестве на марганце, и, как изотоп, неотделимый от иония, при всех переносах активности церия на марганец и наоборот, адсорбируется вместе с ионием, не теряя, однако, способности быстро распадаться по экспоненциальному закону (с периодом полураспада $T = 23,8$ сут.), что мы видим на всех

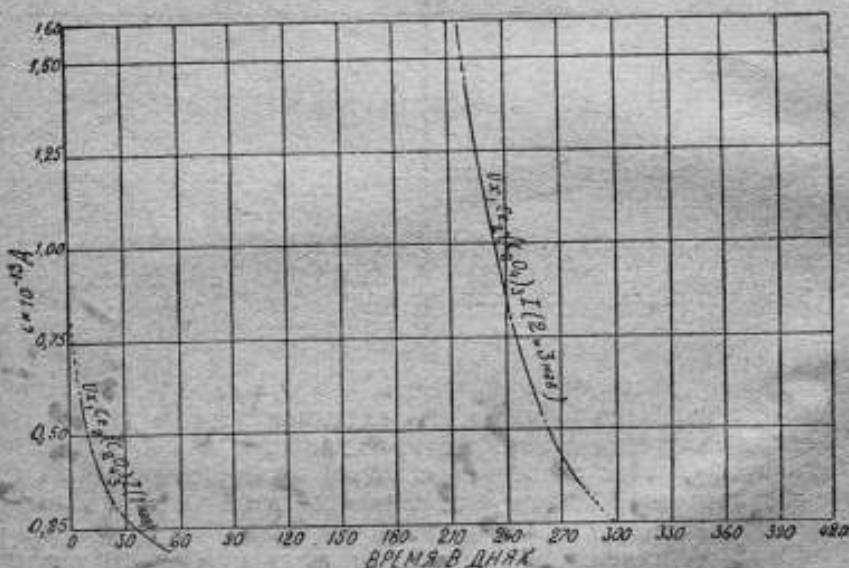


Рис. 1. Кривые дезинтеграции Ux в препаратах на перии.

таблицах из цифр тока насыщения Ux_1 , причем таблица IV показывает, что благодаря окончательному распаду Ux_1 , количество проникающих лучей в последнем препарате столь мало, что ионизация от него не превышает нормального рассеяния. Вместе с тем, сопровождаая ионий как изотоп, уран x_1 доказывает, что при всех переносах активности с церия на марганец и обратно, эта активность принадлежит именно ионию.

Кривые дезинтеграции Ux_1 в препаратах иония на перии и марганце, очень сходные между собою, мы приводим на диаграммах рис. 1 и 2.

Для подтверждения чистоты α — излучения, соответствующего ионию, был определен пробег α — частиц, выделяемых препаратом иония на марганце. Определение пробега произведено по методу Гайгера ассистентом радиологической лаборатории И. П. Лаптевым. Цифра длины пробега = 2,96 см при 0° и 760 мм давления, что почти совпадает с теоретической (3 см).

Таким образом, двуокись марганца является весьма подходящим материалом для адсорбции иония, так как марганец широко распространен в природе, во много раз больше, чем церий и торий, добываемый из монацитовых песков и торитовых и церитовых минералов, весьма редких, а потому

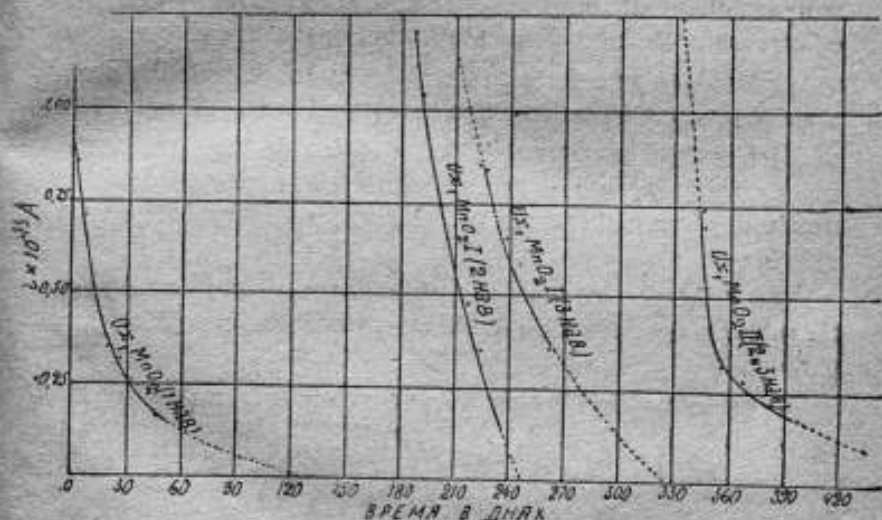


Рис. 2. Кривые дезинтеграции U_x в препаратах на марганце.

марганец дает возможность развить получение иония в больших размерах, что, конечно, имеет большое значение и для промышленности и для науки.

В заключение приношу благодарность руководителю радиологической лаборатории Л. Н. Богоявленскому за ценные указания при составлении этой статьи и ассистенту И. П. Лаптеву за определение длины пробега α — частиц в препарате иония на марганце.

Радиологическая лаборатория ВИМС

SUR LE POUVOIR ADSORBANT DU MANGANÈSE PAR
RAPPORT A L'IONIUM

Par A. N. Pylkov

(Résumé)

L'auteur de ce mémoire a fait les expériences sur le pouvoir adsorbant du bioxyde du manganèse par rapport à l'ionium et à la suite de nombreuses observations a trouvé que:

- 1) MnO_2 , à une forte dispersion, séparé de solution en premier lieu, est plus activé, que le cerium, précipité ensuite.
- 2) L'activité maximum de préparations de l'ionium à cerium, ou à manganèse, ne se trouve en dépendance que du fait, laquelle de deux substances fut précipitée de la solution en premier lieu.
- 3) Le sel du manganèse, absolument inactif, additionné à la solution du cerium avec l'ionium, adsorbe considérablement l'ionium.
- 4) Isothope de l'ionium Ux_1 se précipite simultanément sur le bioxyde du manganèse.

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В СПЕЦИАЛЬНЫХ СОРТАХ СТАЛИ

П. И. Хитаров

В специальной литературе определению марганца в сталях отводится много места, и в настоящее время существует целый ряд методов, широко применяемых в практике, как научно-исследовательских, так и заводских лабораторий.

Весовые¹ способы определения Mn, особенно в присутствии специальных элементов, отнимают много времени, поэтому они применяются сравнительно редко, в случаях когда требуется максимальная точность, например при производстве арбитражных анализов, или эталонировании образцов стали и т. п.

Наибольшее распространение получили объемные методы определения марганца, основанные в большинстве случаев на титровании (окисленного в марганцовую кислоту) марганца различными восстановителями: сернистой закисью железа (или солью Мора), мышьяковистой кислотой, щавелевой кислотой и др.

Особенного внимания из этих способов заслуживают висмутатный² и серебряно-персульфатный³.

Висмутатный метод основан на окислении Mn в азотно-кислом растворе — висмутатом натрия (NaBiO_3) в марганцовую кислоту и последующим титрованием солью Мора и обратным титрованием KMnO_4 . Этот способ дает хорошие результаты, но усложняется тем, что избыток висмута приходится перед титрованием отфильтровывать.

Серебряно-персульфатный метод определения марганца чрезвычайно прост и удобен, но до последнего времени применялся лишь для углеродистых сталей и сталей, содержащих хром не свыше 1%, т. к. последний мешает определению.

¹ Ф. Герке. Руководство по хим. анализу специальных сталей (1932 г.).

Дейсс. Анализ железа и стали (1929 г.).

² Ф. Герке и с. См. также, "Стандартные методы химического анализа металлов", под редакцией проф. Монастырского (1931).

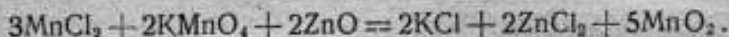
³ Д. Н. Монастырский. Примеры технического анализа в металлургическом производстве (1932 г.).

Способ этот основан на титровании марганца, окисленного в марганцевую кислоту персульфатом аммония (в присутствии AgNO_3 , как катализатора), мышьяковистой кислотой.

Серебряно-персульфатный метод является наиболее быстрым и для указанных выше сталей введен, как стандартный.

Работа Ланга и Куртца¹ показывает возможность применения этого способа и для специальных сталей с применением дифениламина, как индикатора.

Наконец следует указать способ Фольгарда и Вольфа², чаще всего применяемый для специальных сталей и основанный на титровании перманганатом хлористого марганца в солянокислом, нейтрализованном ZnO растворе, согласно реакции:



Перечисленные методы дают прекрасные результаты для обычных углеродистых сталей, но значительно усложняются, а иногда и совсем исключаются из практики в присутствии тех или иных специальных элементов (в особенности Cr и Co), мешающих определению, вследствие главным образом окраски их солей.

Потенциометрические методы, как известно, имеют преимущество перед обычными объемными, что влияние внешних обстоятельств (освещение, индивидуальные качества аналитика и т. п.) на титрование в них сведено до минимума.

Особенное значение электрометрические методы приобретают при титровании окрашенных растворов—случай наиболее часто встречающийся при анализе специальных сталей. При титровании марганца в обыкновенной углеродистой стали солью MnO или As_2O_3 нет никакой необходимости прибегать к электрометрии, ибо здесь совершенно отчетливо можно различить переход от розового (цвет марганцевой кислоты) к желто-зеленому цвету. Но присутствие уже небольших количеств хрома или никкеля (не более 1%), а в особенности кобальта, сильно затрудняет титрование и даже делает его подчас совершенно невыполнимым, в виду трудности установления конца реакции. В этих случаях установление конца реакции лучше всего производить потенциометрически.

¹ Lange u. Körtz, Z. f. anal. Ch 86, стр. 288-303 (1931).

² Ф. Герке Л. С.

Электрометрические методы, как известно, основаны на внезапном изменении потенциала титруемого раствора в эквивалентной точке (т. е. точке, в которой количество прибавленного реагента эквивалентно количеству титруемого вещества) при прибавлении малого количества реагента.

При окислительно-восстановительных процессах, в тот момент, когда в растворе одна из степеней окисления исчезает происходит резкое изменение потенциала—скачок потенциала. Поэтому титруя раствором окислителя или восстановителя, мы можем воспользоваться скачком потенциала, как показателем полного окисления или восстановления. Чем резче это внезапное изменение потенциала, чем больше „скачок“, тем больше у нас уверенности в полученных результатах.

I. Электроды

Наиболее распространенной системой электродов, применяемой при электрометрическом титровании, является система платина—нормальный каломелевый электрод.

Имея много преимуществ, эта система представляет однако значительные затруднения в работе, состоящие в следующем:

1. Каломелевый электрод требует особой тщательности, как в обращении с ним, так, в особенности, при изготовлении.

2. Необходимость применения электрометрического (соляного) моста—буферных растворов.

3. Необходимость все время возобновлять пропускание водорода (для платинового электрода) и выждать установившегося потенциала связана с большой потерей времени при электрометрическом титровании¹.

4. Целый ряд веществ (HCN, I₂, Br₂, NH₄OH, PH₃ и др.) „отравляют“ платиновый электрод, покрытый обычно платиновой чернью (отравление объясняется адсорбцией платиновой чернью различных веществ, наряду с водородом, которые в некоторых случаях удерживаются весьма прочно)².

Указанные обстоятельства служат причиной того, что описанные некоторыми нашими заводскими лабораториями заграничные установки для потенциометрического титрования не нашли там применения³.

¹ Е. Мисловицер. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях, стр. 311 (1930 г.).

² Леман. Измерение концентрации водородных ионов, стр. 174—175 (1929 г.).

³ Н. Хлопин. Вестник металлопромышленности 2,9 (1932 г.).

Перечисленные затруднения совершенно устраняются при работе с биметаллической системой электродов, т. е. системой двух электродов, состоящих из разных металлов. В качестве последних могут быть применимы платина-палладий, платина — и некоторые амальгамы (например, электрод из амальгамированного золота), платина-вольфрам и другие.

Биметаллические системы электродов были изучены Виллардом и Фенвиком¹, а также Фурманом и Вильсоном², которые доказали возможность применения этих систем при электрометрическом титровании.

В своей работе я пользовался биметаллической системой электродов и именно системой: платина-вольфрам. Для изготовления³ таких электродов платиновая и вольфрамовая проволоки, диаметром 0,33 мм, обвивались снаружи стеклянных палочек и затем закреплялись в соответствующем штативе.

Необходимая аппаратура: гальванометр, компенсационный аппарат, нормальный элемент, аккумулятор, штатив с электродами, сосуд для титрования, мотор с мешалкой и бюретка.

II. Потенциометрическая установка

Подготовленный указанным ниже путем раствор помещают в сосуд для титрования, опускают в него электроды и пускают в ход мешалку (рис. 1).

Через 1—2 минуты замыкают ключ *K* (рис. 2) и начинают уравновешивать электродвижущую силу нормального элемента E_N и аккумулятора *B* до тех пор, пока гальванометр перестанет давать отклонения, вращая для этой цели сопротивления R_1 и R_2 и нажимая сначала слегка, затем сильнее кнопку *N*. После этого начинают компенсировать электродвижущую силу аккумулятора *B* и титруемого раствора, вращая рукоятки *D* и *A* и нажимая кнопку *X*, вначале слабо, затем сильнее, также до тех пор, пока гальванометр перестанет давать отклонения.

Затем, отметив показания рукояток *D* и *A*, начинают прибавлять титрованный раствор из бюретки, вначале большими порциями, затем по каплям — все время отмечая показания курбеля и количество прибавленного из бюретки раствора.

После каждой прибавленной порции титрованного раствора следует выждать 1—3 минуты, пока не установится потенциал.

Время от времени следует нажимать кнопку *N*, для проверки компенсации нормального элемента и аккумулятора.

¹ J. Amer. Ch. Soc. 44, 2504 (1922).

² J. Amer. Ch. Soc. 50, 267—283 (1928).

³ Н. Хлопин, Вестник металлопромышленности 2,9 (1932).

Конец титрования — сильное отклонение гальванометра, скачок потенциала, достигающий в некоторых случаях до 400—450 *mV*, при прибавлении 0,10 *мл* титрованной жидкости $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$.

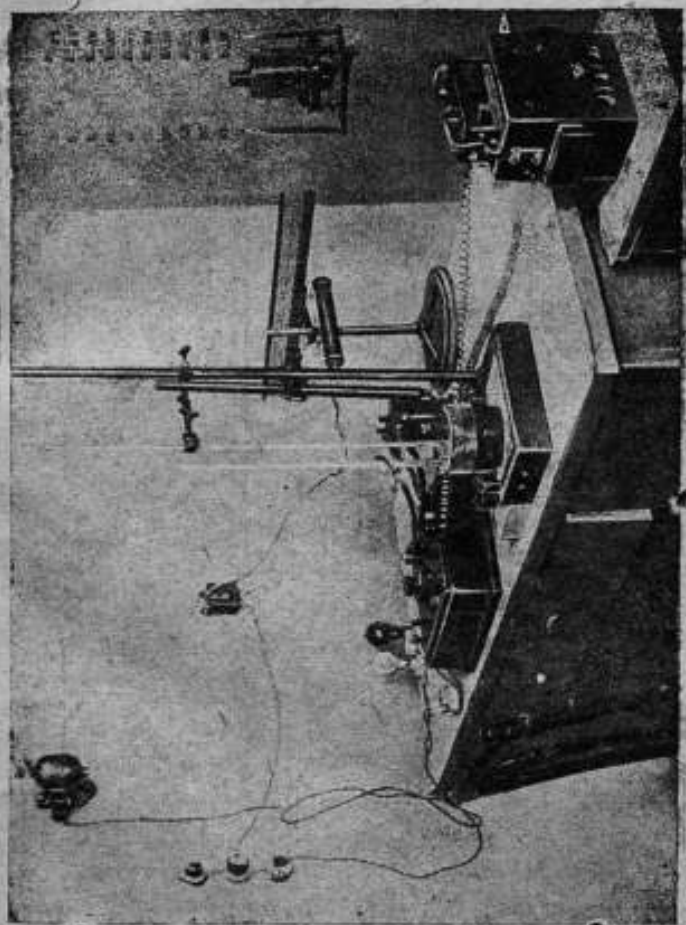


Рис. 1. Установка для электрометрического титрования.

Сейчас же после титрования останавливают мешалку, вынимают из сосуда электроды и споласкивают дистиллированной водой из промывалки мешалку и электроды. Чем тщательнее производится перемешивание, тем лучше удается титрование.

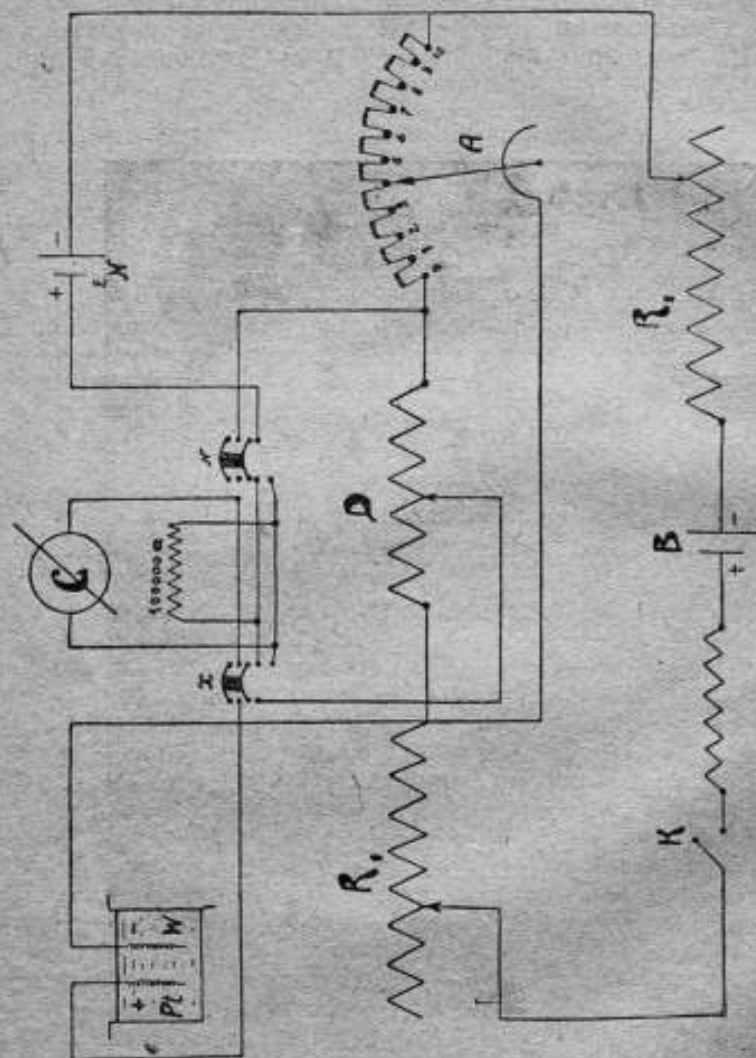


Рис. 2. Схема потенциометрического титрования.

III. Потенциометрическое определение Mn в стали

Электрометрические методы определения Mn в стали основаны также, как и обычные объемные, в большинстве случаев на титровании окисленного до марганцевой кисло-

ты марганца — различными восстановителями: FeSO_4 (или солью Мора),¹ щавелевой кислотой,² HgNO_3 ,³ и др.

Окисление. Так как при растворении навески стали в кислоте получаются низшие окислы Fe, Mn, Cr и V, то вопрос о переводе этих окислов в высшие — окисление, следует разобрать подробнее.

Общепринятым способом окисления является окисление персульфатом аммония в присутствии AgNO_3 или Ag_2SO_4 в качестве катализатора. Избыток персульфата разрушается кипячением в течение 10 — 15 минут. При 10 — 15-минутном кипячении персульфат полностью разрушается, но наступает частичное восстановление образовавшегося перманганата до MnO_2 , что конечно мешает определению. Чтобы избежать восстановления перманганата кипячением, Диккенс и Тангейзер⁴ применяют наряду с персульфатом, двуокись свинца, избыток которого может быть удален фильтрованием. Однако фильтрование мелкого осадка PbO_2 чрезвычайно нежелательно, благодаря медленности фильтрования и необходимости тщательной промывки.

Хильтнер и Марван⁵ указывают, что можно обойтись для окисления одним персульфатом (в присутствии Ag_2SO_4) без прибавления PbO_2 , если при кипячении раствора правильно установить время окончания разрушения избытка персульфата. По их мнению это можно сделать, если работают с чистыми прозрачными растворами, и в этом случае в тот момент, когда перестанет выделяться кислород, т. е. персульфат аммония разрушится полностью, раствор начнет давать толчки, булькать. Для получения прозрачного раствора Хильтнер и Марван рекомендуют перед окислением персульфатом, отфильтровать кремневую кислоту.

Гораздо проще, по нашему мнению, окисление производить персульфатом аммония (в присутствии AgNO_3) по Лангу и Куртцу⁶ в присутствии метафосфорной кислоты, как стабилизатора марганцовой кислоты.

В присутствии HPO_3 образовавшаяся при окислении марганцовая кислота не восстанавливается даже при продолжительном кипячении, и тем самым отпадает необходи-

¹ Müller u. Möllering, Z. f. anorg. Ch. 141, стр. 111 — 118 (1924).

² Dickens u. Thanheiser, Arch. f. Eisenhütten 3, стр. 277 (1929).

³ Kelley и др. Journ. Ind. Eng. Chem. 10, стр. 19—23 (1918).

Скотт. Стандартные методы химического анализа 2, стр. 1677—1683 (1924).

⁴ l. c.

⁵ Hiltner и Marwan, z. f. anal. Ch. 91, 11—12, стр. 463 (1933).

⁶ l. c.

мость как фильтрования кремневой кислоты (Хильтнер и Марван), так и прибавления двуокиси свинца (Диккенс и Тангейзер).

Однако и этот способ усложняется тем, что в большинстве случаев при кипячении выпадает объемистый белый осадок метафосфорнокислого железа, который в значительной степени влияет на результаты определения марганца, в сторону понижения.

Фильтрование этого осадка связано с затруднением. Поставленные нами опыты, в направлении выяснения условий выпадения метафосфорнокислого железа, показали, что выпадения этого осадка можно совершенно избежать, если прибавление метафосфорной кислоты производить вместе с кислотой для растворения, а не после растворения навески стали, как это делает Лагг и Куртц.¹

При соблюдении этих условий, выпадения белого осадка метафосфорнокислого железа у нас ни разу не происходило (было проделано свыше 100 определений Мп в самых разнообразных образцах стали).

Восстановление. При выборе восстановителя необходимо было иметь в виду, что Мп, Cr и V при окислении персульфатом ведут себя совершенно одинаково, переходя в соответствующие кислоты: марганцовую, хромовую и ванадиевую.

Лучший способ определения перечисленных кислот был бы тогда, как указывают Диккенс и Тангейзер,² когда удалось бы найти восстановитель, который один за другим количественно оттитровывал бы все три элемента с соответствующими скачками потенциала.

Однако поставленные нами в этом направлении опыты титрования солью Мора показали, что скачок потенциала наступает только по восстановлению марганата, хромата и ванадата, суммарно.

При восстановлении с помощью титановой соли Диккенс и Тангейзер наблюдали тоже самое.

Следующий путь определения — найти такой восстановитель, который действовал бы только на Мп и не восстанавливал Cr и V. К таким восстановителям относятся щавелевая кислота и $HgNO_2$.

Наконец последний путь это сначала восстановить сумму Мп, Cr, и V, затем произвести окисление вновь персульфатом аммония и определить сумму Cr + V, после разру-

шения перманганата, кипячением с NaCl , а марганец определить по разности.

Последний путь предложен Лангом и Куртцом¹ причем в качестве восстановителя они применяют раствор FeSO_4 .

В своей работе мы придерживались способа Ланга и Куртца, применяя в качестве восстановителя соль Мора, по следующим соображениям:

1) Титрование азотнокислой закисью ртути марганцовой кислоты не дает ясного, резкого скачка потенциала — кривая смазывается.

2) Титрование шавелевой кислотой требует повышенной температуры (70°C), что очень затрудняет² установление потенциала при работе с биметаллической системой электродов: $\text{Pt} - \text{W}$.

Хотя нам и удалось получить удовлетворительные результаты для Mn , но титрование отнимает слишком много времени.

3) Правильность титрования марганцовой кислоты азотнокислой закисью ртути или шавелевой кислотой в присутствии хромата или ванадата, в сильной степени зависит от температуры раствора. Восстановление (титрование) же солью Мора прекрасно происходит при обычной комнатной температуре ($16-20^\circ\text{C}$) — как для суммы $\text{Cr} + \text{V}$, так и для суммы $\text{Mn} + \text{Cr} + \text{V}$ ³.

Таким образом титрование нами производилось с помощью раствора соли Мора, в следующем порядке:

Титрование 1 — суммы Mn , Cr и V ,

Титрование 2 — суммы Cr и V .

Разность между 1 и 2 титрованием, дает количество миллилитров раствора соли Мора, соответствующее содержанию марганца.

Для исследования нами было взято 10 образцов стали, в которых Mn был определен весовым способом по Дейссу, с отделением железа солянокислым эфиром по Ротэ.

¹ Л. с.

² См. ниже.

³ Кроме того, этот путь разделения дает возможность одновременного определения Mn , Cr и V из одной навески. Одновременное определение Mn , Cr и V , выходящее за пределы настоящей работы, в скором времени нами заканчивается.

Одновременное же определение Mn и Cr , в сталих не содержащих ванадия, в настоящей работе приводится.

Таблица 1

Полный анализ исследуемых образцов специальных и углеродистых сталей

№№ образцов	C	Si	S	P	Ni	Cu	Mo	W	Cr	V	Mn
1	0,17	0,01	0,04	0,083	—	0,05	—	—	—	—	0,41
2	1,08	0,29	0,011	0,023	0,12	0,12	—	—	0,19	—	0,23
3	0,46	0,40	0,009	0,020	3,85	—	—	—	1,04	—	0,40
4	2,01	0,45	0,009	0,020	0,09	0,09	—	—	4,14	—	0,28
5	0,43	3,00	0,019	0,035	0,44	0,20	—	—	9,98	—	0,43
6	0,36	1,47	0,017	0,050	3,47	—	0,73	—	0,67	—	0,50
7	0,80	0,15	0,015	0,034	0,15	0,10	—	—	0,23	0,31	0,29
8	0,81	0,38	0,017	0,025	0,05	0,21	—	2,74	1,49	—	0,20
9	—	—	—	—	—	—	—	6,10	0,56	—	0,33
0	0,70	0,33	0,005	0,021	0,36	—	—	19,93	3,95	—	0,51

Примечание. Марганец во всех образцах сталей определялся весовым путем с отделением железа по Ротэ.

Полные анализы указанных образцов стали приводятся в таблице I.

В случае отсутствия в стали ванадия, второе титрование (2) дает сразу содержание хрома (образцы №№ 2, 3, 4, 5, 8, 9, и 10).

В случае отсутствия и Cr, и V можно было бы ограничиться одним титрованием (1), но для полной уверенности в определении, все же следует произвести обязательно и второе титрование (2).¹

Ход определения Mn изменяется в зависимости от содержания или отсутствия в стали вольфрама.

IV Определение Mn в сталях не содержащих W

Необходимые растворы: 1) разбавленная серная кислота (1:4), 2) разбавленная азотная кислота (плотностью 1,20 г/см³), 3) метафосфорная кислота² (плотностью около 2,0 г/см³), 4) раствор азотно-серебряной соли (0,1 N), 5) раствор надсерно-аммониевой соли (персульфата) (12%)³, 6) раствор хлористого натрия (5%), 7) титрованный раствор серножелезистой соли (соли Мора).⁴

В случае присутствия небольших количеств хрома (до 1%), следует приготовить раствор соли Мора меньшей концентрации, растворяя указанным путем 8 г FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O.

Титр соли Мора устанавливается по химически-чистой двуххромовокалиевой соли или по стали, содержание Mn в которой точно определено весовым путем, или наконец по кристаллическому KMnO₄ непосредственно.⁵

¹ В виду того, что почти в каждой стали содержатся небольшие количества хрома (сотые проценты).

² Для приготовления метафосфорной кислоты 15—20 г фосфорного ангидрида оставляют на ночь на большом часовом стекле в закрытом месте. Образующуюся на следующий день стекловидную массу (метафосфорную кислоту) сливают в банку с притертой пробкой 10 мл, приготовленной метафосфорной кислоты, весит приблизительно 20 г.

³ Приготавливают по мере надобности, растворяя 12 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

⁴ Для его приготовления—24 г двойной серножелезистой соли (соль Мора — FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) растворяют в холодной смеси из 50 мл H₂SO₄ (плотностью 1,84 г/см³ и 950 мл дистиллированной воды).

⁵ Определение титра — см. ниже.

Навеска стали в 1 г¹ помещалась в эрленмейеровскую колбу, емкостью в 600 мл, и обрабатывалась при нагревании 30 мл H₂SO₄ (1:4) и 5—6 мл метафосфорной кислоты.

Раствор нагревают до кипения, кипятят до прекращения реакции и прибавляют по каплям HNO₃ (пл. 1,20 г/см³) до осветления раствора (на что идет от 3—4 мл), затем продолжают кипятить, пока все полностью не растворится и не удалятся окислы азота.

После этого раствор разбавляют водой примерно до 200 мл, прибавляют 5 мл азотосеребряной соли (0,1 N) и 30—35 мл раствора персульфата аммония (12%); и затем кипятят в течение 10—15 минут, до полного разложения избытка персульфата. Охладив раствор до комнатной температуры, переводят его в сосуд для титрования, разбавляют примерно до 250—300 мл дистиллированной водой и титруют титрованным раствором соли Мора до первого резкого скачка потенциала (1 титрование).

После этого раствор переводят в ту же эрленмейеровскую колбу, прибавляют 20 мл раствора персульфата аммония (12%), нагревают до кипения и кипятят в течение 5 минут, после появления малинового окрашивания.

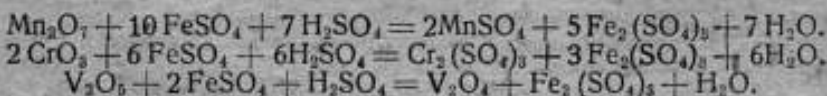
Прибавляют 10—15 мл раствора поваренной соли (5%) и кипятят до исчезновения малинового окрашивания и полного разложения надсерноаммониевой соли, на что требуется 10—15 минут.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят его в сосуд для титрования, разбавляют примерно до 300 мл дистиллированной водой и титруют тем же раствором соли Мора до первого резкого скачка потенциала (2 титрование).

Все определение отнимает от 1½—2 часов.

Кремневая кислота и хлористое серебро в титруемом растворе на результатах титрования не отражаются.

Скачок потенциала происходит в момент полного восстановления марганцовой, хромовой и ванадиевой кислот, суммарно, по уравнениям:



¹ При содержании хрома от 4—8% навеска уменьшалась до 0,5 г, при содержании выше 8% навеска выражалась 0,25 г.

Таблица II

Титрование марганца в нормальной стали № 1 солью Мора
(8 г в 1 л)

Объем 300 мл. Навеска 1,00 г			Объем 300 мл. Навеска 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr) Без прибавления H ₂ SO ₄		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	192		0,00	195	
10,00	227		0,30	200	
11,00	241		0,50	210	
12,00	245		0,60	212	
13,00	250		0,70	206	6
14,00	328		0,75	194	24
14,20	380		0,80	178	32
14,30	384	4	0,85	145	66
14,40	372	12	0,90	129	32
14,50	365	7	1,00	72	27
14,60	104	261			
14,70	87	17			

I (Cr + Mn) 14,55 м.л.
II (Cr) 0,83 м.л.
13,72 м.л.

$T_{Mn} = 0,0003022 \pm Mn$ $Mn = 0,414\%$

$T_{Cr} = 0,0004769 \pm Cr$ $Cr = 0,040\%$

Таблица III

Титрование марганца в стали № 2 при помощи соли Мора
(8 г в 1 л)

Объем 250 мл. Навеска 1,00 г			Объем 350 мл. Навеска 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	220	—	0,00	280	—
10,00	301	—	4,00	295	—
12,00	334	—	4,50	327	—
14,00	355	—	4,80	288	—
14,50	345	—	4,90	288	—
15,00	398	—	5,00	288	—
15,10	367	31	5,50	265	—
15,20	345	22	5,60	245	—
15,30	328	17	5,70	225	20
15,40	151	177	5,80	195	30
15,50	127	24	5,90	160	35
—	—	—	6,00	49	111
—	—	—	6,10	44	5

$$T_{Mn} = 0,0002242 \text{ г Mn} \quad I (Mn + Cr): 15,35 \text{ мл}$$

$$T_{Cr} = 0,0003538 \text{ г Cr} \quad II (Cr): 5,95 \text{ мл}$$

$$9,40 \text{ мл}$$

$$Mn = 0,21\% ; Cr = 0,21\%$$

Таблица IV

Титрование марганца в стали № 5 при помощи раствора соли Мора
(24 г в 1 л)

Объем 350 мл. Навеска 0,25 г			Объем 350 мл. Навеска 0,25 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	220	—	0,00	255	—
20,00	390	—	15,00	279	—
23,00	451	—	17,00	285	—
24,00	470	—	23,50	287	—
24,50	474	—	23,70	291	2
24,80	468	—	23,80	69	222
24,90	455	—	23,85	49	40
25,20	421	12	23,90	41	16
25,30	134	287	—	—	—
25,40	85	49	—	—	—

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ (Cr + Mn) : } 25,25 \text{ мл} \\
 &\quad \quad \quad 23,75 \text{ мл} \\
 &\quad \quad \quad \hline
 &\quad \quad \quad 1,50 \text{ мл}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Mn}} &= 0,0006622 \text{ г Mn} & \text{Cr} &= 9,92\% \\
 T_{\text{Cr}} &= 0,001045 \text{ г Cr} & \text{Mn} &= 0,40\%
 \end{aligned}$$

Результаты потенциметрического титрования марганца (I и II) в образцах NN 1, 2 и 5 при помощи раствора соли Мора приведены в таблицах II—IV, с указанием количества пошедших на титрование миллилитров соли Мора и титра последней, выраженного в Mn и Cr.

В этих таблицах E обозначает выраженную в милливольт-тах разность потенциалов, соответствующую различным стадиям титрования.

Так как количества титрационного раствора, прибавляемые в течение титрования, становятся все меньше и меньше, то измеренные изменения потенциалов должны быть перечисляемы на единицу титрационного раствора, чтобы получить сравнимые величины.

За единицу титрационного раствора соли Мора, нами принималась 0,1 мл.

$\frac{\Delta E}{\Delta y}$ обозначает среднее изменение потенциала при прибавлении некоторого количества раствора соли Мора, рассчитанное на 0,1 мл прибавленного раствора.

Если изображать процесс титрования графически, то получим кривую, резко изменяющую свой ход; объем соот-

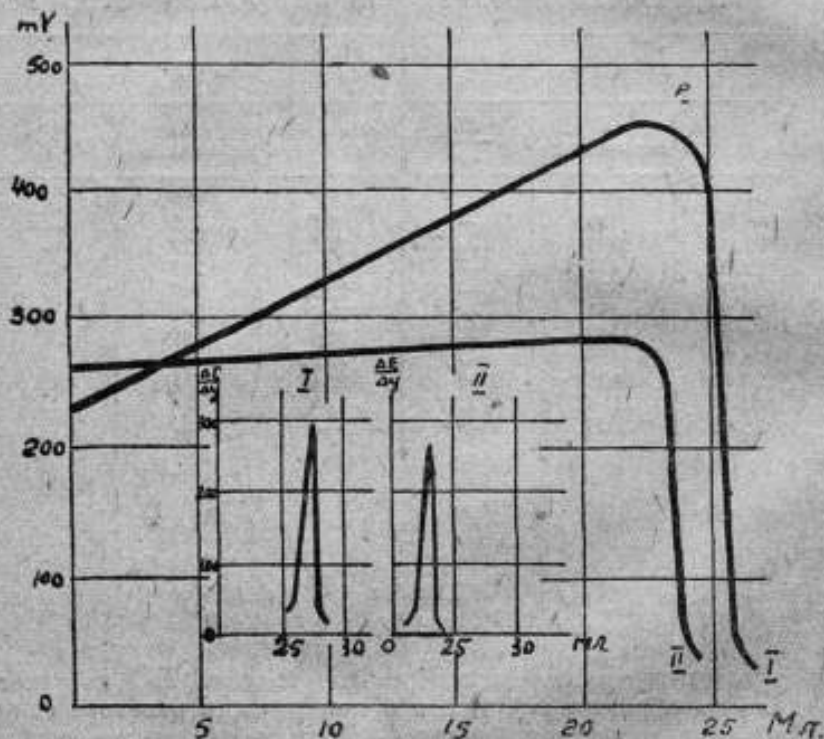


Рис. 3. Кривые титрования образца стали № 5.

ветствующий средней точки максимума, есть объем прибавляемой соли Мора, соответствующий моменту наступления конца реакции.

На диаграммах (рис. 3 и 4) приведены кривые титрования двух образцов стали (на рис. 3 образца № 5, на рис. 4 образца № 10). На этих же диаграммах представлена графическая зависимость величины $\frac{\Delta E}{\Delta y}$ от количества прибавленного раствора соли Мора, для тех же образцов стали.

Таким образом, конец титрования определяется или по максимальной величине $\frac{\Delta E}{\Delta y}$, или из рисунка по наиболее крутому участку кривой.

Скачок потенциала (максимальная величина $\frac{\Delta E}{\Delta y}$), как это видно из таблиц II и IV, достаточно резок во всех случаях I титрования, не менее 170 *mV* на прибавленную 0,1 *мл* раствора соли Мора.

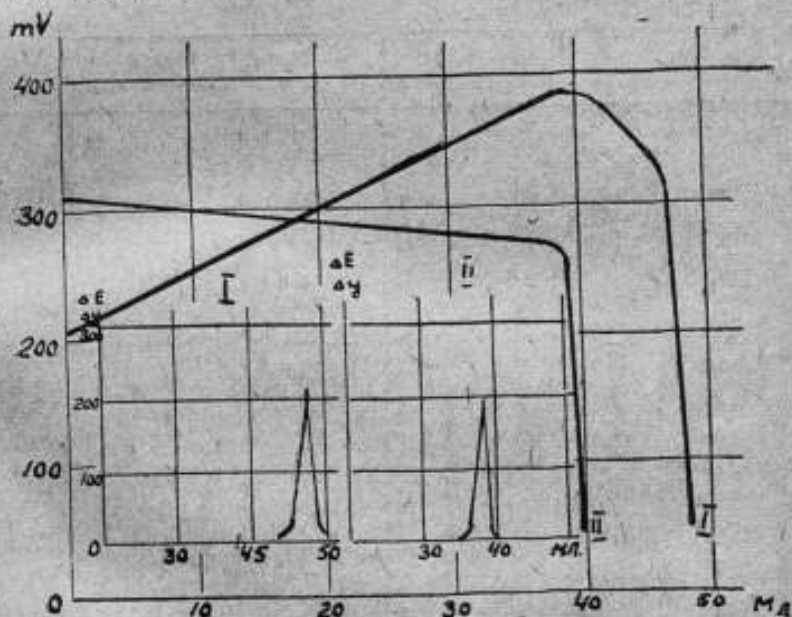


Рис. 4. Кривые титрования образца стали № 10.

При титровании сталей, содержащих ванадий, скачок потенциала в I титровании значительно уменьшается и выражается всего в 100 *mV* (таблица V). В этом случае прибавление 50 *мл* H_3PO_4 (плотность 1,7 g/cm^3) при растворении навески стали значительно увеличивает скачок и делает его достаточно резким (таблица VI).

Скачок потенциала при II титровании в сильной степени зависит от процентного содержания хрома. Например, при титровании стали № 5, с содержанием 9,98% *Cr*, скачок потенциала достигает 225—250 *mV* (см. таблицу IV); при титровании же образца № 1, с содержанием *Cr* = 0,048%, скачок выражается всего в 65 *mV* (см. таблицу II).

Таблица V

Титрование марганца в стали № 7 солью Мора (8 г в 1 л)

Растворение велось в 30 мл $H_2S_4O_8$ (1:4)

Объем = 300 мл. Навеска 2,00 г			Объем = 300 мл. Навеска 2,00 г		
I (Mn + Cr + V)			II (Cr + V)		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	201		0,00	209	
5,00	206		5,00	190	
10,00	213		10,00	168	
15,00	215		11,00	155	
20,00	216		12,00	143	
24,00	217		12,20	143	
25,00	160		12,30	143	
25,25	150		12,35	129	28
25,30	160		12,40	126	6
25,40	167		12,45 ✓	81	90
25,50	166		12,50	69	24
25,60	170		12,60	45	24
25,70	203				
28,00	201				
29,00	194				
29,50	190				
29,70	180				
29,80 ✓	79	5			
29,90	65	101			
30,00	54				

I (Mn + Cr + V) 29,75 мл
 II (Cr + V) 13,43 мл
 17,32 мл

Mn = 0,267%

 $T_{Mn} = 0,0003083$ г Mn.

Таблица VI

Титрование марганца в стали № 7 солью Мора (8 г в 1 л)

Растворение weighed в 60 мл сернофосфорной смеси + 50 мл H_3PO_4 (пл. 1,70)

Объем = 300 мл. Навеска 2,00 г			Объем = 300 мл. Навеска = 2,00 г		
I (Mn + Cr + V)			II (Cr + V)		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	237		0,00	263	
10,00	250		5,00	285	
15,00	275		10,00	290	
20,00	290		11,00	283	
25,00	280		11,50	283	
28,00	270		11,80	284	
29,00	240		12,00	295	
29,30	250		12,30	285	
29,50	270		12,50	282	
29,80	290		12,60	279	
30,00	283	7	12,70	272	7
30,10	230	47	12,80 ✓	65	207
30,15 ✓	107	246	13,00	51	7
30,25	85	44			
30,40	67	6			

I (Mn + Cr + V) 30,13 м.л.

II (Cr + V) 12,75 м.л.

12,38 м.л.

 $T_{Mn} = 0,0003083 \text{ г}$ $Mn = 0,268\%$

В случаях малого содержания хрома (до 1%), прибавление к титруемому раствору перед титрованием (II) 25—50 мл H_2SO_4 (1:1), значительно повышает скачок потенциала. Данные титрования стали № 1 раствором соли Мора с прибавлением перед II титрованием 25 мл H_2SO_4 (1:1) приведены в таблице VIII (сравнивать с таблицей II).

Как видно из таблиц II и VIII скачок потенциала при титровании, без прибавления серной кислоты, выражался 66 *mV*, при титровании с прибавлением H_2SO_4 возрос до 130 *mV*.

Присутствие V в стали понижает скачок потенциала при II титровании, так же как и при I, причем прибавление в этом случае перед титрованием (II) серной кислоты скачок потенциала не повышает.

Наоборот прибавление 50 мл H_3PO_4 (пл. 1,70) при растворении навески стали, в случае присутствия V, значительно повышает скачок потенциала и в I и II титровании (см. таблицу VI).

Все остальные элементы, за исключением вольфрама, на скачок потенциала почти не влияют.

V. Установление титра раствора соли Мора

Приготовление раствора соли Мора приведено на стр. 31. Определение титра соли Мора нами производилось по химически чистому двуххромовокислому калию, по кристаллическому $KMnO_4$ и по стали с известным содержанием марганца,¹ определенным весовым путем.

Для определения титра по хромовой соли поступали следующим образом: навеска химически чистой, дважды перекристаллизованной двуххромовокалиевой соли,² от 0,01—0,10 г растворялась в 25—30 мл дистиллированной воды; к раствору прибавлялось 25 мл H_2SO_4 (1:1), объем доводился дистиллированной водой до 300 мл, раствор охлаждался до комнатной температуры и титровался солью Мора до момента скачка потенциала. Данные приведены в таблице VII.

Для определения титра по $KMnO_4$ —навеска химически чистого кристаллического перманганата³ от 0,01—0,10 г растворялась в 40—50 мл дистиллированной воды, к раствору прибавлялось 25 мл H_2SO_4 (1:1), объем доводился дистиллированной водой до 300 мл, раствор охлаждался до комнатной температуры и титровался солью Мора.

¹) Нормальные стали с точно определенным содержанием Mn можно получить в химической лаборатории ВИМС. Ленинград Международный 19.

²) Препарат от Мерска.

³) Препарат от Khalbaum'a.

Результаты титрования приведены в таблице VII. Для определения титра по стали, содержание марганца в которой было точно определено весовым путем, поступали совершенно таким же образом, как и самое определение Mn в стали, потенциометрическим методом.

Здесь необходимо иметь в виду следующее. При определении титра раствора соли Мора по стали никогда не следует опускать II титрования, даже в сталях, где Cr и V отсутствуют, ибо при II титровании, в случае указанных сталей, нам почти всегда приходилось прибавлять 0,5—1,0 мл раствора соли Мора до момента скачка потенциала.¹ В подтверждение приводим определение титра соли Мора по стали № 1 с содержанием 0,41% Mn , но содержащей Cr и V (таблица VIII).

Таблица VII

Установление титра раствора соли Мора (8 г в 1 л) по двуххромовокислородному калию.

Навеска $K_2Cr_2O_7$, 0,0242 г			Навеска $KMnO_4$, 0,0165 г		
По $K_2Cr_2O_7$			По $KMnO_4$		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	481	—	0,00	230	—
5,00	387	—	5,00	307	—
10,00	374	—	10,00	361	—
15,00	351	—	15,00	399	—
20,00	319	—	20,00	448	—
20,05	314	—	20,50	511	—
20,10	307	—	21,00	580	—
20,15	296	—	21,10	601	—
20,20	294	—	21,20	555	46
20,25	286	16	21,30	524	31
20,30	280	12	21,40	465	59
20,35	275	10	21,45	412	104
20,40	107	336	21,50	353	118
20,50	91	16	21,55	169	368
			21,60	124	90

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = 0,224 \frac{0,0242}{20,38} = 0,0002663 \text{ г Mn}$$

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = 0,3476 \frac{0,0165}{21,53} = 0,0002667 \text{ г Mn}$$

См. выписку на стр. 31.

Таблица VIII

Установление титра раствора соли Мора (8 г в 1 л)
По нормальной стали № 1 с содержанием Mn = 0,41%

Объем 300 мл. Навеска 1,00 г			Объем 300 мл. Навеска 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr) Перед титрованием прибавлено 25 мл $H_2 + SO_4$		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	191	=	0,00	204	—
5,00	205	—	0,20	215	—
10,00	227	—	0,30	224	—
12,00	240	—	0,40	228	—
13,00	261	—	0,50	241	—
14,00	317	—	0,60	240	—
15,50	396	—	0,70	239	—
15,50	410	—	0,75	225	—
16,00	421	—	0,80	201	48
16,00	403	18	0,85	187	28
16,20	395	8	0,90	162	50
16,30	370	25	0,95	97	130
16,40	121	249	1,00	91	12
16,50	87	34	1,10	85	6

$$V_1 = 16,35 \text{ мл}; v_2 = 0,93 \text{ мл}$$

$$V = V_1 - V_2 = 16,35 \text{ мл} - 0,93 \text{ мл} = 15,42 \text{ мл}$$

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = \frac{0,41}{100} \cdot \frac{1}{15,42} = 0,0002658 \text{ г М}$$

Как видно из таблицы VIII, на II титрование пошло 93 *мл* соли Мора, что соответствует 0,05% Сг.

Данные таблиц VII и VIII показывают, что титр соли Мора, определенный по $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и по стали, практически одинаков:

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = 0,0002663 \text{ г Mn по } K_2Cr_2O_7.$$

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = 0,0002667 \text{ г Mn по } KMnO_4.$$

$$T_{Mn} \text{ соли Мора} = 0,0002658 \text{ г Mn по стали.}$$

$$Cp. T_{Mn} = 0,0002663 \text{ г Mn.}$$

Из сказанного вытекает, что титр соли Мора можно определять и по $K_2Cr_2O_7$, и по $KMnO_4$, и по стали, с известным содержанием Mn.

Наиболее просто и удобно, по нашему мнению, определение титра производить по химически чистой $K_2Cr_2O_7$.

Раствор соли Мора следует хранить в склянке с хорошо притертой стеклянной пробкой, в виду легкости окисления соли под влиянием кислорода воздуха.

При хорошем хранении раствора соли Мора, титр ее изменяется медленно. В таблице IX помещены данные изменения титра соли Мора в течение трех недель со дня изготовления.

Определение титра раствора соли Мора в таблице IX производилось потенциметрически через каждые два дня по двухромовокислороду калию.

Таблица IX

Изменение титра раствора соли Мора (8 г в 1 л) в течение 3 недель со дня изготовления

Промежуток времени	T_{Cr} раствора соли Мора в граммах
Через 2 дня	0,0003564
4 "	0,0003563
6 "	0,0003561
8 "	0,0003561
10 "	0,0003557
12 "	0,0003551
14 "	0,0003550
16 "	0,0003546
18 "	0,0003546
20 "	0,0003540
	0,0003539

Из таблицы IX можно заключить следующее:

1. Раствор соли Мора лучше всего обновлять не реже одного раза в неделю.
2. Для полной уверенности в титре, проверку титра по $K_2Cr_2O_7$ следует производить ежедневно.

VI. Зависимость между скачком потенциала, температурой и объемом титруемого раствора

С целью установления зависимости между скачком потенциала и объемом титруемого раствора были проделаны опыты титрования двуххромовокислого калия солью Мора¹.

Для этого был приготовлен раствор двуххромовокалиевой соли, содержащий 0,00848 г Cr в 1 мл. Титрование производилось следующим образом:

20 мл приготовленного раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,0170 г Cr) титровалось потенциометрически раствором соли Мора (24 г в 1 л) в различных объемах: 50, 100, 300 и 400 мл; до указанных объемов 20 мл $K_2C_2O_7$ разбавлялось дистиллированной водой. Результаты этих опытов приведены в таблице X.

Данные таблицы X, показывают, что скачок потенциала в зависимости от разбавления титруемого раствора изменяется следующим образом:

с 280 мВ при объеме равном 50 мл до 42 мВ при объеме = 400 мл (содержание Cr всюду равно 0,0170 г).

Если перед титрованием к раствору прибавить 25—50 мл серной кислоты (1:1), то картина резко меняется. В таблице XI приводятся данные титрования 20 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,0170 г Cr) в присутствии серной кислоты.

Из этих опытов (таблица XI) можно заключить, что прибавление 25—50 мл H_2SO_4 (1:) перед титрованием значительно повышает скачок потенциала, что особенно существенно при титровании малых количеств хрома. Последнее подтверждается также данными таблицы III — титрование стали № 2.

Температура титруемого раствора на величину скачка потенциала почти не влияет. Поставленные в этом направлении опыты титрования 20 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,0170 г Cr), разбавленного дистиллированной водой и прибавлением

¹ Титрование солью Мора двуххромовокалиевой соли, а не перманганата, для установления этой зависимости выбрано из тех соображений, что скачок потенциала при II титровании (в случае стали) очень широко колеблется. В то время как при I титровании (Mn + Cr + V) скачок всегда достаточно резок.

Таблица X

Установление зависимости между скачком потенциала и объемом титруемого раствора. Титрование 20 мл раствора дихромовокалиевой соли (0,0170 г Cr) солью Мора (24 г в 1 л)

Объем = 50 мл			Объем = 100 мл			Объем = 300 мл			Объем = 400 мл		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta u}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta u}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta u}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta u}$
0,00	301	—	0,00	336	—	0,00	345	—	0,00	380	—
10,00	275	—	10,00	291	—	20,00	185	—	20,00	165	—
15,00	260	—	15,00	284	—	20,10	180	—	20,10	163	—
16,00	238	—	18,00	259	—	20,20	175	—	20,20	160	—
17,00	235	—	20,00	241	—	20,30	175	—	20,30	157	—
18,00	252	—	20,20	240	—	20,40	161	—	20,40	150	—
19,00	250	—	20,30	225	—	20,50	145	—	20,50	130	20
20,00	230	—	20,40	212	—	20,60	132	13	20,60	120	10
20,10	230	—	20,50	200	—	20,65	110	44	20,70	105	15
20,25	230	—	20,60	191	—	20,70	85	50	20,80	63	42 max
20,30	230	—	20,65	187	—	20,75	52	66 max	20,90	37	26
20,60	225	—	20,70	180	8	20,80	40	24	21,00	24	13
20,65	225	10	20,75	150	14	20,85	34	12			
20,70	200	50	20,80	65	170 max	20,90	29	10			
20,75	60	280 max	20,85	37	56	21,00	21	8			
20,80	38	44	20,90	30	14						
20,90	25	13	21,00	24	6						

Скачок потенциала=280 mV

Скачок потенциала=170 mV

Скачок потенциала=66 mV

Скачок потенциала=42 mV

Таблица XI

Титрование 20 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,0170 г Cr) солью Мора (23 г в 1 л) в присутствии H_2SO_4

№ 1. Объем 100 мл			№ 2. Объем 400 мл		
Прибавлено 25 мл H_2SO_4 (1:1)			Прибавлено 50 мл H_2SO_4 (1:1)		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	510	—	0,00	505	—
20,00	420	—	20,00	391	—
20,20	420	—	20,20	391	—
20,30	420	—	20,40	391	—
20,40	419	—	20,50	391	—
20,50	417	—	20,60	390	—
20,55	411	—	20,70	387	—
20,60	403	—	20,80	386	—
20,65	395	—	20,85	386	—
20,70	395	—	20,90	384	—
20,75	395	—	20,95	376	16
20,80	391	—	21,00	350	52
20,85	387	—	21,05	115	470 max
20,90	360	54	21,15	100	15
20,95	329	62	21,20	95	10
21,00	98	462 max	21,30	71	24
21,10	81	17			

Скачок потенциала = 462 mV.

Скачок потенциала = 470 mV.

25 мл H_2SO_4 (1:1) до объема 100 мл, при температуре 80—90° С и комнатной 16—20° С, приводятся в таблице XII. Как видно из данных этой таблицы, скачок потенциала в обоих случаях почти одинаков.

Титрование нагретого раствора несколько затруднено, вследствие медленного установления потенциала.

VII. Определение Мп в сталях, содержащих W

Способы определения Мп с отделением вольфрама не очень удобны, так как фильтрование осадка WO_3 требует времени и кроме того в осадке трехоксида вольфрама почти всегда задерживаются некоторые элементы. Диккенс и Тангейзер¹, производя растворение навески стали

¹ I. c.

Таблица XII

Титрование 20 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,0170 г Cr) солью Мора (23 г в 1 л) при различных температурах.

t = 18–20°C			t = 80–90°C		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	497	—	0,00	545	—
18,00	445	—	18,00	520	—
20,00	421	—	19,00	520	—
20,30	400	—	20,20	460	—
20,40	391	—	20,30	431	—
20,50	384	—	20,40	403	—
20,60	379	—	20,45	384	—
20,65	370	18	20,50	362	—
20,70	335	70	20,55	300	—
20,75	319	52	20,60	331	18
20,80	90	458 max	20,65	322	18
20,85	70	40	20,70	318	8
20,90	55	50	20,75	85	466 max
21,00	41	14	20,80	76	18
—	—	—	20,90	70	6

Скачок потенциала = 458 mV Скачок потенциала = 466 mV.

в смеси серной и фосфорной кислот, удерживают WO_3 в растворе.

В своей работе мы не отделяли WO_3 и придерживались растворения стали в смеси серной и фосфорной кислот, причем для сталей, содержащих до 6% W ограничивались прибавлением 5 мл H_3PO_4 (пл. 1,70), до 10% W — 25 мл H_3PO_4 и свыше 10% — 50 мл H_3PO_4 . В присутствии ванадия, независимо от процента содержания W, растворение нами производилось обязательно в присутствии 50 мл H_3PO_4 .¹

Необходимые растворы: 1) смесь серной и фосфорной кислот,² 2) разбавленная азотная кислота (плотность 1,20 г/см³), 3) метафосфорная кислота (плотностью около 2,0 г/см³), 4) раствор азотносеребряной соли (0,1 N), 5) ра-

¹ В противном случае скачок потенциала в I и II титровании очень резкий, кривая смазывается (см. таблицы V и VI).

² Смешивают 320 мл H_2SO_4 (1:1), 80 мл HNO_3 00 мл дистиллированной воды.

створ персульфата аммония (25%), ¹ 6) раствор хлористого натрия (5%), 7) титрованный раствор соли Мора ².

1 г вольфрамовой стали помещают в эрленмейеровскую колбу на 600 мл и обрабатывают при нагревании 60 мл смеси серной и фосфорной кислот и 5—6 мл метафосфорной кислоты (около 10 г).

В случае присутствия W больше чем 6%, при растворении в колбу прибавляют от 25—50 мл H_3PO_4 (плотностью 1,70 г/см³).

Раствор нагревают затем до кипения, кипятят до прекращения реакции и прибавляют по каплям HNO_3 (плотностью 1,40 г/см³) до просветления раствора, затем продолжают кипятить, пока все полностью не растворится и не удалятся окислы азота.

После этого разбавляют до 250 мл дистиллированной водой, прибавляют тщательно перемешанную смесь из 5 мл раствора азотносеребряной соли (0,1 N) и 30 мл раствора персульфата аммония (25%) и затем кипятят 10—15 минут. После этого раствор охлаждают и титруют также, как в случае стали, не содержащей вольфрама.

В присутствии больших количеств хрома, навеску стали берут 0,5 г, количества необходимых для растворения и окисления навески стали реактивов оставались теми же.

При окислении вольфрамовой стали персульфатом аммония нам пришлось столкнуться с очень неприятным фактом выпадения осадка Ag_2WO_4 при прибавлении серебряной соли, что затрудняло окисление персульфатом и побуждало к предварительному отделению WO_3 . Это затруднение нам удалось устранить очень простой манипуляцией — производить прибавление серебряной соли и персульфата аммония не порознь, а вместе, предварительно тщательно смешав необходимые количества их в колбочке — в этом случае никогда осадка не образуется и дальнейшие операции происходят без осложнений.

Скачок потенциала, в случае вольфрамовых сталей, при I титровании достаточно резок, независимо от процентного содержания W.

При II титровании скачок потенциала менее резок и в сильной степени зависит как от содержания Cr, так и вольфрама (таблицы XIII—XV).

¹ Приготавливают по мере надобности, растворяя 25 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

² Установление титра производится по $K_2Cr_2O_7$ (см. стр. 40).

Таблица XIII

Титрование марганца в стали № 8 при помощи раствора соли Мора
(8 г в 1 л)

Объем = 350 мл. Навеска 1,00 г			Объем = 300 мл. Навеска 1,00 г		
I (Cr + Mn)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	193	—	0,00	235	—
35,00	315	—	25,00	274	—
36,00	335	—	27,00	285	—
36,50	375	—	28,00	283	—
37,00	380	—	28,50	283	—
37,30	380	—	29,00	282	—
37,50	375	—	29,50	282	—
37,60	370	—	30,00	282	—
37,70	365	—	30,50	268	—
37,80	360	—	30,80	263	—
37,90	345	15	31,00	250	—
38,00	315	30	31,20	230	10
38,10	70	245	31,30	103	127
38,20	57	13	31,40	81	22

T_{Cr} Соли Мора = 0,0004880 г Cr

T_{Mn} " " = 0,0003093 г Mn

I (Mn + Cr) 38,05 мл.
II (Cr) 31,25 мл.

6,80 мл.

Cr = 1,53%. Mn = 0,21%.

Таблица XIV

Титрование Mn в стали № 10, при помощи раствора соли Мора
(24 г в 1 л)

Объем 300 мл. Навеска 1,00 г			Объем 300 мл. Навеска 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	Е милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	210	—	0,00	303	—
40,00	395	—	35,00	285	—
42,00	396	—	37,00	287	—
44,00	378	—	38,00	285	—
45,00	368	—	38,50	274	—
45,50	365	—	39,00	266	—
46,00	349	—	39,10	264	—
46,50	347	—	39,20	263	—
47,00	346	—	39,30	254	9
47,10	341	5	39,40	235	19
47,15	336	10	39,50	55	180
47,25	335	01	39,70	45	5
47,35	324	11	40,00	40	3
47,45	107	217			
47,60	64	28			

I (Mn + Cr) 47,40 мм
II (Cr) 39,45 мм

7,95 мм

T_{Mn} соль Мора = 0,0006438 г Mn
 T_{Cr} соль Мора = 0,001016 г Cr

Mn = 0,51%
Cr = 4,01%

Таблица XV

Титрование марганца в стали № 9, при помощи раствора соли Мора
(8 г в 1 л)

Растворение навески стали производилось в 60 мл сер.-фосф. смеси

Объем 350 мл. Навеска 1,00 г			Объем 350 мл. Навеска 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{yE}{\Delta y}$
0,00	210	—	0,00	230	—
28,00	240	—	12,00	280	—
29,00	251	—	14,00	270	—
30,00	307	—	14,50	265	—
30,10	321	14	15,00	250	—
30,20	344	23	15,20	240	—
30,30	317	27	15,30	235	—
30,35	275	84	15,40	180	—
30,40	129	292	15,50	175	5
30,50	94	35	15,60	155	20
—	—	—	15,70	80	75
—	—	—	15,80	69	11

I (Mn + Cr) 30,38 м.л.
II (Cr) 15,65 м.л.

14,73 м.л.

$T_{Mn} = 0,0002242 \text{ г Mn}$ $Mn = 0,33\%$

$T_{Cr} = 0,0003538 \text{ г Cr}$ $Cr = 0,55\%$

Прибавление при растворении навески стали 50 мл H_3PO_4 (пл. 1,70), значительно улучшает скачок при II титровании (таблица XVI).

Из приведенных данных таблицы XVI видно, что скачок потенциала во II титровании возрос до 139 мВ, против 75 мВ, без прибавления 50 мл H_3PO_4 (таблица XV).

В случае малого процентного содержания W (до 3%) и достаточно большого процента Cr (более 1%) скачок потенциала достаточно резок в обоих титрованиях и при растворении стали можно ограничиться лишь 60 мл смеси серной и фосфорной кислот (таблица XIII).

Определение Mn в вольфрамовой стали занимает также от 1½ до 2 часов.

Точность определения Mn весовым путем по способу описанному у Дейсса, с отделением железа по Ротэ составляет:

при содержании Mn от 0 — $0,2\% \pm 0,01\%$
 " " " " $0,2-1,0\% \pm 0,02\%$

Следовательно, наибольшие допустимые расхождения между двумя отдельными определениями Mn по весовому способу равны 0,02%, при содержании Mn до 0,20% и 0,04% при содержании его от 0,2% до 1%.

Таблица XVII показывает, как согласуются у исследуемых сталей потенциметрические и весовые цифры.

Потенциметрические определения марганца, произведенные на синтетических растворах в условиях соответствующих условиям анализа, т. е. в присутствии соответствующего количества железа и в растворе соответствующей кислотности — при средней навеске в 1,0 г, приводятся в таблице XVIII.

В приведенных опытах таблицы XVIII, железо вводилось в раствор в виде $Fe_2(SO_4)_3$ и марганец в виде $KMnO_4$.

Из приведенных, в таблицах XVII и XVIII данных можно заключить, что в общем потенциметрическим методом получаются результаты, расхождения которых не превышают указанной выше величины наибольших допустимых расхождений между двумя отдельными определениями Mn по весовому способу. Учитывая большую степень точности данного метода, быстроту и легкость определения, а также имея в виду, что все необходимые приборы электрометрической установки (включая сюда потенциометр и гальванометр) изготовляются у нас в Союзе, считаю возможным рекомендовать настоящий метод в практику заводских лабораторий, для точного и быстрого определения Mn в специальных сортах стали.

Таблица XVI

Тигрование марганца в стали № 9 при помощи раствора соли Мора
(8 г в 1 л)
Растворение навески производилось в 60 мл серно-фосфорной смеси +
+ 50 мл H_2PO_4 (пл. 1,70)

Объем = 300 мл. Навеска = 1,00 г			Объем = 300 мл. Навеска = 1,00 г		
I (Mn + Cr)			II (Cr)		
Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$	Соль Мора миллилитры	E милливольты	$\frac{\Delta E}{\Delta y}$
0,00	250	—	0,00	335	—
28,00	440	—	10,00	335	—
29,00	440	—	12,00	335	—
29,50	410	—	14,00	265	—
29,70	485	—	14,50	265	—
29,80	465	—	15,00	255	—
30,00	440	—	15,10	243	—
30,10	412	28	15,40	240	—
30,20	387	25	15,60	229	6
30,30	360	27	15,70	90	139
30,40	104	256	15,80	71	19
30,50	89	15			

I (Mn + Cr) 30,35 мл
II (Cr) 15,65 мл
14,70 мл

T_{Mn} соли Мора = 0,0002242 г Mn

Mn = 0,33%

T_{Cr} соли Мора = 0,0003538 г Cr

Cr = 0,55%

Таблица XVII

Результаты потенциметрического определения марганца в различных образцах стали

№	Сталь № 1	Сталь № 2	Сталь № 3	Сталь № 4	Сталь № 5	Сталь № 6	Сталь № 7	Сталь № 8	Сталь № 9	Сталь № 10
	Mn = 0,41%	Mn = 0,23%	Mn = 0,40%	Mn = 0,28%	Mn = 0,43%	Mn = 0,50%	Mn = 0,29%	Mn = 0,20%	Mn = 0,33%	Mn = 0,51%
1	0,418	0,210	0,417	0,282	0,410	0,490	0,280	0,214	0,334	0,510
2	0,414	0,214	0,410	0,290	0,414	0,506	0,275	0,218	0,321	0,503
3	0,421	0,217	0,401	0,273	0,430	0,501	0,292	0,204	0,331	0,491
4	0,414	0,221	0,396	0,280	0,421	0,482	0,290	0,187	0,330	0,494
5	0,415	0,211	0,400	0,276	0,405	0,475	0,271	0,220	0,328	0,523
6	0,420	—	0,402	0,291	0,425	0,468	0,274	0,196	0,301	0,510
7	0,410	—	0,412	0,294	0,432	0,497	0,281	0,207	0,315	0,524
8	—	—	—	—	—	—	—	0,191	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	0,198	—	—
Средн.	0,416	0,215	0,405	0,284	0,420	0,488	0,280	0,204	0,323	0,508

Таблица XVIII

Потенциметрические определения марганца, произведенные на синтетических растворах, при средней навеске в 1,0 г

Взято		Найдено		Разница	
В граммах	В %	В граммах	В %	В граммах	В %
0,0010	0,10	0,0011	0,11	+ 0,0001	+ 0,01
0,0020	0,20	0,0019	0,19	- 0,0001	- 0,01
0,0030	0,30	0,0031	0,31	+ 0,0001	+ 0,01
0,0040	0,40	0,0042	0,42	+ 0,0002	+ 0,02
0,0050	0,50	0,0047	0,47	- 0,0003	- 0,03
0,0060	0,60	0,0058	0,58	- 0,0002	- 0,02
0,0070	0,70	0,0072	0,72	+ 0,0002	+ 0,02
0,0080	0,80	0,0076	0,76	- 0,0004	- 0,04
0,0090	0,90	0,0090	0,90	0,0000	0,00
0,0100	1,00	0,0096	0,96	- 0,0004	- 0,04

Примечание. Титр раствора соли Мора был установлен по $K_2Cr_2O_7$ потенциметрическим методом.

Выводы

1. Было произведено исследование потенциометрического метода определения марганца в углеродистых и специальных сталях, с применением биметаллической системы электродов: платина—вольфрам.

2. Биметаллическая система электродов: Pt—W, обладая достаточной чувствительностью, является чрезвычайно удобной и простой как в изготовлении, так и в особенности в обращении.

3. Окисление Mn в марганцовую кислоту производилось персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра (как катализатора) и метафосфорной кислоты, как стабилизатора марганцовой кислоты.

4. Во избежание выпадения осадка метафосфорнокислого железа в процессе анализа, прибавление HPO_3 производилось вместе с кислотой для растворения.

5. Титрование марганцовой кислоты производилось с помощью раствора соли Мора следующим образом:

титрование I—сумма Mn, Cr и V,
титрование II—сумма Cr и V.

Количество миллилитров раствора соли Мора, соответствующее содержанию Mn, находилось по разности между I и II титрованием.

6. Установление титра раствора соли Мора может быть произведено по химически чистым солям $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и по стали с точно известным содержанием Mn, определенным весовым методом.

Наиболее удобно определение титра производить по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, причем для полной уверенности в нем, проверку титра следует производить ежедневно.

7. Скачок потенциала достаточно резок во всех случаях I титрования, за исключением сталей, содержащих ванадий.

8. Прибавление 50 мл H_3PO_4 (плотность $1,70\text{г/см}^3$) при растворении навески стали значительно повышает скачок потенциала при анализе стали содержащей V.

9. Скачок потенциала при II титровании в сильной степени зависит от процентного содержания Cr, и тем более резок, чем больше процентное содержание Cr в стали.

10. В случае малого содержания хрома, прибавление перед II титрованием к титруемому раствору 25—50 мл H_2SO_4 (1:1), значительно повышает скачок потенциала.

11. Определение Мп в вольфрамовых сталях производилось без отделения осадка WO_3 , путем растворения навески стали в смеси серной и фосфорной кислот.

12. Во избежание выпадения осадка Ag_2WO_4 при прибавлении $AgNO_3$ (катализатора), прибавление $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ производилось вместе, предварительно приготовив смесь их.

13. Исследования, произведенные на синтетических растворах, а также с различными образцами стали показали, что потенциометрическим методом получают результаты, расхождения которых не превышают наибольших допустимых расхождений между двумя отдельными определениями Мп по весовому способу.

В заключение приношу глубокую благодарность руководителю химической лаборатории академику А. А. Байкову и его заместителю С. В. Липину за ценные указания в настоящей работе.

Химическая лаборатория ВИМС

DÉTERMINATION DE LA TENEUR DU MANGANÈSE DANS LES ACIERS SPÉCIAUX PAR LA MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE

Par P. I. Hytarov

(Résumé)

1. La méthode potentiométrique de détermination du manganèse dans les aciers au carbone et les aciers spéciaux a été expérimentée avec application du système bimétallique des électrodes Pt-W.

2. Le système bimétallique des électrodes Pt-W, qui a la sensibilité suffisante, paraît extrêmement commode et simple dans la préparation et surtout dans l'usage.

3. L'oxydation du Mn en permanganate s'effectuait avec le persulfate d'ammoniaque en présence du nitrate d'argent comme catalyseur, et de l'acide métaphosphorique, comme stabilisateur du permanganate.

4. Afin d'éviter la précipitation du metaphosphate de fer dans le procès de l'analyse, on ajoutait HPO_3 en même temps que l'acide servant à la solution.

5. Le titrage du permanganate se faisait à l'aide d'une solution du sel de Mohr de manière suivante:

titrage I . . . les sommes de Mn, Cr et V,

„ II . . . les sommes de Cr et V.

La quantité en millilitres de la solution du sel de Mohr qui correspondait à la teneur en Mn, se trouvait d'après la différences entre le I et le II titrage.

6. La meilleure méthode de l'établissement du titre de la solution du sel de Mohr est celle de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

7. Le saut du potentiel est assez vif dans tous les cas du I titrage à l'exception des aciers contenant du vanadium.

8. L'ajoutage de 50 ml de H_3PO_4 (densité de 1,70) pendant la solution de la pesée d'acier hausse considérablement le saut du potentiel, dans le cas de l'analyse d'un acier contenant du vanadium.

9. Le saut du potentiel pendant le II titrage dépend à un haut degré du pourcentage de la teneur en Cr, et il est d'autant plus vif que le pourcentage de la teneur en Cr dans l'acier

est plus grand. Dans le cas d'une faible teneur en chrome l'ajoutage, avant le II titrage, de 25—50 ml de H_2SO_4 (1:1) à la solution, à titrer hausse considérablement le saut du potentiel.

10. Le détermination du Mn dans les aciers à tungstène était faite sans séparation du précipité de WO_3 au moyen de la solution de la pesée d'acier dans le mélange de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. Afin d'éviter la précipitation de Ag_2WO_4 pendant l'ajoutage de $AgNO_3$ (du catalisateur) on ajoutait ce dernier en même temps que $(NH_4)_2S_2O_8$, après avoir préalablement préparé leur mélange.

11. Les expériences faits avec les solutions synthétiques de même qu'avec de différents échantillons d'acier ont démontré qu'on reçoit par la méthode potentiométrique des résultats dont les différences ne dépassent pas les différences maxima entre deux résultats, obtenus au moyen du dosage par pesée.

О ПРИМЕНЕНИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ АЦИДИМЕТРИЧЕСКОГО ЭТАЛОНА

С. В. Липин, З. Е. Лукина и С. А. Коновалова

Наиболее употребительными способами определения титра кислот и щелочей, применяемых при алкалиметрических и ацидиметрических определениях, являются нижеследующие: 1) приготовление раствора путем отвешивания, 2) установка титра по весовому способу, 3) по какому-либо химически чистому веществу и 4) по другому раствору, титр которого в свою очередь установлен по одному из трех первых способов.

Первый способ не всегда применим, так как не все вещества могут быть получены в чистом виде. Весовой способ применяется тоже сравнительно редко и имеет тот недостаток, что, вследствие принципиальной разницы в методах установки титра и последующего применения раствора, систематические ошибки, связанные с установкой титра не компенсируются ошибками последующего определения.

Оба других способа связаны с выбором вещества, служащего в качестве эталона при установке титра. В зависимости от выбора этого вещества и от степени его чистоты получается то или иное значение титра и достигается та или иная точность его определения. Как при научных исследованиях, так и при испытании продуктов различных производств, до настоящего времени отсутствует единообразие в смысле выбора такого вещества и методики его применения.

Вопрос об установлении этого единообразия был поднят впервые I. Wagner'ом на III Международном конгрессе по прикладной химии, состоявшемся в Вене в 1898 г. По докладу Clarke¹ следующий конгресс постановил образовать международную аналитическую комиссию, включив этот вопрос в программу ее работ. На V конгрессе, состоявшемся в Берлине в 1903 г., было заслушано три доклада I. Wagner'a, O. Kühling'a и G. Lunge на тему о применении различных веществ для установки титра растворов, в том числе кислот и щелочей.

¹ Ber. IV int. Kongr. angew. Chemie, I, 40.

I. Wagner¹ считает, что для установки титра щелочей подходящими веществами являются: кислый иодноватокислый калий, кислый щавелевокислый калий ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кислый виннокислый калий и янтарная, бензойная, анисовая и салициловая кислоты. Для установки титра минеральных кислот Wagner считает наиболее целесообразным пользоваться раствором едкого барита, установленным по одному из вышеперечисленных веществ. Для непосредственной установки титра кислот он рекомендует соду и буру, отмечая однако недостаток соды, состоящий в ее гигроскопичности и необходимости прокаливания ее каждый раз перед употреблением и неудобство применения буры, в виду ее медленного растворения и необходимости применения в качестве индикатора метилоранжа, что препятствует титрованию в горячем виде.

O. Kühling² предложил применять для установки титра щелочей и для непрямого определения титра слабых кислот кислый щавелевокислый калий, а для установки титра сильных кислот — соду и буру.

Накопец Lunge³ совершенно отвергает иодноватокислый и щавелевокислый калий, равно как и буру, и предложил принять для поставленной цели исключительно соду. Конгрессом не было принято окончательного решения по данному вопросу и он был передан для дальнейшей разработки в международную аналитическую комиссию.⁴

Последующие работы G. Lunge⁵ и S. Sørensen'a и A. Andersen'a⁶ укрепили за содой ее применение в качестве эталонного вещества при установке титра кислот и щелочей.

Phelps и Weed⁷ на основании произведенного ими исследования о пригодности в качестве эталона для ацидиметрических и алкалиметрических определений янтарной, малоновой, бензойной и фталевой кислот и фталевого ангидрида, приходят к выводу о пригодности всех этих веществ для поставленной цели, но отдают предпочтение янтарной и малоновой кислотам, в виду их большой растворимости в воде.

¹ Ber. V Int. Kongr. angew. Chemie, I, 314.

² Ibid.

³ Ber. V Int. Kongr. angew. Chemie, IV, 957.

⁴ Несмотря на произведенные изыскания, авторам не удалось найти в периодической литературе и в отчетах последующих конгрессов указаний на окончательное решение по этому вопросу.

⁵ Zeitschr. angew. Chem. 10, 522 (1897); 17, 231 (1904); 18, 1520 (1905).

⁶ Zeitschr. anal. Chem. 44, 156 (1905); 45, 217 (1906).

⁷ Am. Journ. Science (4), 26, 138 (1908)

В отношении бензойной кислоты вопрос о применении ее в качестве ацидиметрического эталона был исследован с особой тщательностью G. W. Mogeу'em.¹ Последний произвел сравнение результатов установки титра 0,1-п кислот по бензойной кислоте при посредстве раствора едкого натра с результатами определения его следующими способами: для соляной кислоты — по весовому способу, осаждением азотнокислым серебром и по дистилляционному способу Huiletta и Воппега; для серной — по весовому способу, осаждением в виде $BaSO_4$, и по щевелевонатриевой соли посредством раствора едкого натра. В качестве объекта исследования служила бензойная кислота Бюро Стандартов, предназначенная для калориметрических определений. Из приведенных результатов видно, что численные значения титра, установленного различными методами, совпадают между собой в среднем с точностью до нескольких единиц в пятом десятичном знаке. На основании этих результатов бензойная кислота Бюро Стандартов была принята в С. Ш. А. в качестве ацидиметрического эталона. Чистота и постоянство этого препарата послужили одной из причин к тому, что в 1922 г. Международный конгресс по прикладной химии принял бензойную кислоту Бюро Стандартов в качестве международного термохимического эталона.

В 1923 г. Главная палата мер и весов взяла на себя воспроизведение международного термохимического эталона и отпуск бензойной кислоты, отвечающей требованиям последнего, а в 1929 г. постановлением Госплана СССР бензойная кислота, отпускаемая Главной палатой мер и весов, ныне Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии и стандартизации (ВИМС), принята в качестве термохимического эталона для СССР.

Несмотря на вышеуказанные работы G. Lunge, S. Sögenpensen'a и A. Andersen'a вопрос о применении соды, в качестве эталона для ацидиметрических и алкадиметрических определений, послужил темой дальнейших исследований K. Schmitt'a, J. Lindner'a и N. Figala.

K. Schmitt² на основании своих исследований считает, что высушенная нагреванием сода всегда содержит некоторое количество окиси натрия и едкого натра, вследствие чего титр кислот, установленный по этому препарату, всегда преувеличен приблизительно на 0,1%. Однако, весьма обстоятельное исследование, произведенное Lind-

¹ Bur. Stand. Scient. Paper № 183 (1912).

² Zeitschr. anal. Chem. 70, 321 (1927).

пером и Figala¹ не подтверждает этого утверждения Schmitt'a.

Способ установки титра щелочей, применяемых при ацидиметрических определениях, по минеральной кислоте, установленной в свою очередь по соде, получил в наших лабораториях преимущественное распространение. Это обстоятельство наряду с отсутствием достаточно чистого отечественного препарата соды и наличия препарата бензойной кислоты ВИМС, принятого в качестве термохимического эталона, побудило химическую лабораторию ВИМС заняться выяснением вопроса о возможности применения бензойной кислоты и в качестве ацидиметрического эталона.

С этой целью представляло интерес произвести непосредственное сравнение результатов установки титра по соде и по бензойной кислоте. Для исследования служили 0,1-п растворы едкого натра и соляной кислоты. Эта концентрация была выбрана, как наиболее употребительная. Между обоими растворами было установлено их соотношение, раствор щелочи был установлен по бензойной кислоте, а титр кислоты — по соде. Для каждого из этих определений было произведено по несколько серий наблюдений.

В качестве исходных материалов служили:

1. 0,1-п раствор NaOH, приготовленный по Sørensen² из едкого натра от Kahlbaum'a (Natrium caust. pur. in basül). Раствор сохраняли в герметически закупоренной бутылке, защищенной промывалкой с раствором едкого калия и башней с натровой известью.

2. 0,1-п соляная кислота.

3. Чистая безводная сода фирмы Schering-Kahlbaum A. G. (Natriumcarbonat wasserfrei Kahlbaum zur Analyse), предварительно высушенная до постоянного веса нагреванием при температуре около 300°C.

4. Бензойная кислота ВИМС, для calorиметрических определений с теплотой горения 6329 кал 20° на г при взвешивании в воздухе латунными разновесами.

По поводу подготовки бензойной кислоты необходимо отметить, что Waever² считает, что возогнанная бензойная кислота слегка гигроскопична, но может быть легко высушена расплавлением ее при температуре не свыше 130°C. На этом основании Бюро Стандартов в своей инструкции для применения бензойной кислоты в качестве ацидиметрического эталона рекомендует предварительно расплавить ее при вышеуказанной температуре в платиновой чашечке или

¹ Zeitschr. anal. Chem. 91, 105 (1932).

² Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1309 (1913).

тигле. Однако, эта влажность представляет собой, повидимому, продукт поверхностной конденсации и для крупнокристаллической бензойной кислоты ВИМС'а влияние ее столь незначительно, что не отражается на теплоте горения. Наблюдения показали, что для удаления этой влажности достаточно высушивание бензойной кислоты в эксикаторе над фосфорным ангидридом или серной кислотой в течение 24 часов или высушивание в вакууме над этими же водотнимающими веществами в течение 2 часов.

При взятии навесок каждый раз вводили поправки к разновесу и вес приводили к пустоте, причем плотность соды была принята равной 2,53, а плотность бензойной кислоты — равной 1,34. Бюретки, служившие для титрования, были предварительно прокалиброваны и каждый раз вводилась соответствующая поправка. Кроме того было произведено холодное определение с теми же количествами спирта и воды и при установке титра по бензойной кислоте вводилась соответствующая поправка.

Таблица I

Серия	№№ определений	Навеска Na_2CO_3 г (в пустоте)	Израсходовано	
			HCl, мл	Титр HCl
I	1	0,2066 ₂	39,62	0,003588
	2	2034 ₇	39,05	003585
	Среднее			0,003587
II	3	0,1993 ₈	38,30	0,003582
	4	1996 ₀	38,40	003578
	5	1999 ₈	38,40	003584
	Среднее			0,003581
III	6	0,1999 ₀	38,34	0,003589
	7	0,1999 ₀	38,29	003594
	8	0,1999 ₀	35,34	903589
	Среднее			0,003591
Среднее из I—III . .			0,003586	

Для установки титра по соде, навесу ее около 0,2 г растворяли в 50 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титровали при кипячении в присутствии фенолфталеина. Результаты этих определений приведены в таблице I. В последнем столбце этой таблицы приведен титр соляной кислоты, выраженный в HCl.

В таблице II приведены результаты трех соответствующих серий определений отношения растворов HCl и NaOH, а в таблице III — результаты вычисления титра раствора NaOH при помощи данных, приведенных в двух предыдущих таблицах. В последнем столбце этой таблицы приведен титр раствора NaOH, выраженный в HCl.

Таблица II

Серия	№№ определений	Взято HCl мл	Израсходовано NaOH, мл	Отношение HCl : NaOH
I	1	39,92	39,42	1,0127
	2	39,86	39,33	1,0135
	3	39,91	39,42	1,0124
	Среднее			1,0129
II	4	40,23	39,87	1,0090
	5	40,23	39,82	1,0103
	6	40,23	39,87	1,0090
	Среднее			1,0094
III	7	40,28	39,92	1,0090
	8	40,23	39,92	1,0078
	Среднее			1,0084

В виду незначительной растворимости бензойной кислоты в воде при комнатной температуре (0,29 г в 100 мл воды при 20° C)¹, для ее растворения берут этиловый алкоголь. В инструкции Бюро Стандартов рекомендуется брать для этого 20 мл 95%-ного алкоголя на каждый 1 г бензойной кислоты, а последующее титрование производить в объеме

¹ Bougoin, Ann. chim. phys. (5) 15, 171 (1878).

около 70 мл. Однако, если брать навеску бензойной кислоты, эквивалентную навеске соды в 0,2 г, так чтобы на титрование ее шло около 40 мл 0,1-н раствора щелочи, то при указанной выше концентрации бензойная кислота частично выпадает из раствора, а при последующем титровании раствором едкого натра выпадает бензойнокислый натрий.

Для того, чтобы производить титрование в гомогенной среде, был выработан следующий метод. Навеску бензойной кислоты около 0,5 г растворяют в 20 мл 95%-ного этилового спирта, разбавляют 30 мл холодной дистиллированной воды, прибавляют 2 капли 0,2%-ного раствора фенолфталина и титруют.

Результаты установки титра 0,1-н раствора едкого натра по бензойной кислоте приведены в таблице IV. В последнем столбце этой таблицы указан титр раствора едкого натра, выраженный в HCl.

При сопоставлении данных, приведенных в таблицах III и IV, видно, что разница между средними значениями титра

Таблица III

Серия	№№ определений	Титр HCl	Отношение HCl:NaOH	Титр NaOH
I	1	0,003588	1,0129	0,00634
	2	003585	"	003631
	Среднее			0,003633
II	3	003582	1,0094	0,003615
	4	003578	"	003611
	5	003584	"	003617
	Среднее			0,003614
III	6	003589	1,0084	0,003619
	7	003594	"	003624
	8	003589	"	003619
	Среднее			0,003621
Среднее из I—III			0,003623	

0,1-п раствора NaOH, установленного по соде и по бензойной кислоте, составляет 4×10^{-6} , то есть 0,1% определенной величины. Наибольшее расхождение между результатами двух определений, произведенных различными методами составляют около 2×10^{-5} и не выходят за пределы наибольших расхождений двух определений, произведенных по одному из методов. Лишь в одном случае (табл. IV, опр. 2) наибольшее расхождение достигает 3×10^{-5} и носит, таким образом, случайный характер.

На основании цитированных выше работ и результатов настоящего исследования, бензойная кислота для калориметрических определений принята Всесоюзным институтом метрологии и стандартизации в качестве ацидиметрического эталона. Для применения ее в качестве такового ВИМС составлена инструкция, утвержденная Центральным управлением мер и весов Всесоюзного комитета по стандартизации.

Согласно этой инструкции для установки титра 0,1-п растворов щелочей, берут точную навеску в количестве около 0,5 г бензойной кислоты, предварительно высушенной

Таблица IV

Серия	№№ определений	Навеска C_6H_5COOH г (в пустоте)	Израсходовано NaOH мл	Титр раствора NaOH
I	1	0,5019 ₂	41,35	0,003627
	2	5032 ₂	41,27	003643
	3	5032 ₂	41,58	003616
	4	5023 ₂	41,38	003635
	5	5005 ₂	41,27	003624
		Среднее		0,003629
II	6	5001 ₂	41,25	0,003623
	7	5001 ₂	41,20	003627
	8	5001 ₂	41,20	003627
	9	5001 ₂	41,20	003627
	10	5001 ₂	41,25	003623
		Среднее		0,003625
		Среднее I и II,		0,003627

в эксикаторе над фосфорным ангидридом или серной кислотой в течение 24 часов (или в вакууме в течение 2 часов), растворяют в 20 мл 95°-ного спирта, разбавляют свежeproкипяченной дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 2 капли 0,2% раствора фенолфталина и титруют при комнатной температуре. Необходимо произвести холостое определение с теми же количествами спирта и воды и вычесть количество пошедшего при этом раствора щелочи из количества его, затраченного на титрование бензойной кислоты. При установке титра раствора щелочей другой концентрации, соответственно изменяют навеску бензойной кислоты и количества спирта и воды.

Химическая лаборатория ВИМС, 1933 г.

SUR L'EMPLOI DE L'ACIDE BENZOÏQUE COMME ÉTALON ACIDIMÉTRIQUE

Par S. V. Lipine, M-me Z. E. Loukina et M-me S. A. Konovalova

(Résumé)

L'usage de l'acide benzoïque pour l'établissement du titre des solutions alcalines a été étudié par les auteurs du travail présenté. Dans ce but le titre d'une liqueur decinormale de soude a été établi à l'aide de l'acide benzoïque dans une solution d'alcool en présence de la phtaléine de phenol. Les valeurs trouvées ont été comparées avec les valeurs du titre de la même liqueur installée par le titrage au moyen de l'acide chlorhydrique decinormale d'une composition connue. Cette dernière a été établie à l'aide de carbonate de sodium.

Les différences entre les valeurs moyennes trouvées ne dépassent pas les limites des différences maximales des valeurs obtenues par chacune des méthodes employées. Pour cette raison l'acide benzoïque, préparé dans le laboratoire chimique de l'Institut de Métrologie et adopté pour l'URSS comme étalon thermo-chimique, est aussi adopté comme étalon acidimétrique.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРЕДЕЛАХ ТЕМПЕРАТУР от 0° до 50°

Л. Д. Худякова и П. С. Чистович¹

Работа по определению плотностей нефтепродуктов выполнялась нами по заданию Стандартного комитета Совета нефтяной промышленности под общим руководством И. Д. Менделеева. Всего было исследовано 36 сортов нефтепродуктов из различных районов эксплуатации, как-то: Эмбанефть, Грозненский и Бакинский районы, из них: 7 образцов нефти, 3 — керосина, 3 — бензина, 3 — масла, 4 — дистиллата, 3 — пара, 2 — гудрона, 1 — автол и 10 мазута.

Обезвоженные образцы продуктов были доставлены непосредственно с мест производства в закупоренных бутылках, залитых сургучом.

Плотности нефтепродуктов исследовались рядом ученых. Так Казанкин², исследуя плотности различных нефтепродуктов, нашел, что плотности их изменяются правильно, пропорционально изменениям температуры. Сопоставляя данные различных авторов, Гурвич³ находит, что коэффициент расширения нефтей, вообще говоря, с увеличением температуры возрастает. Коэффициент расширения нефтепродуктов, содержащих парафин, может уменьшаться при температуре плавления парафина и в дальнейшем опять увеличиваться. Энглер, в своей большой работе о нефти, приводит кривые расширения различных нефтепродуктов, причем эти кривые имеют различный характер. Для некоторых нефтепродуктов коэффициент расширения с возрастанием температуры увеличивается, для некоторых уменьшается, а в некоторых случаях существуют и более сложные зависимости.

Произведенные нами исследования существенно дополняют эти данные для добываемых и вырабатываемых в настоящее время в СССР нефтепродуктов.

¹ В начале работы в ней принимали участие И. В. Мочан, а в конце А. Я. Степанова и Н. Г. Смирнов.

² Труды Технического комитета Главного управления неокладных сборов, 1908 г.

³ Научные основы переработки нефти, 1925 г.

Плотности нефтепродуктов, согласно заданию, определялись с точностью до двух единиц пятого десятичного знака методом пикнометра, при температурах 0° , 15° , 20° , 25° , 35° и 50° . Для получения пятого десятичного знака плотности, необходимо было поддерживать температуру ванны, в которой выдерживались пикнометры, на постоянном уровне с точностью до $0,01^\circ$ в течение нескольких часов, что было достигнуто с помощью термостата, сконструированного И. Д. Менделеевым. Подробное описание термостата приводится в особой статье И. Д. Менделеева.¹

Здесь упомянем лишь основные особенности этого прибора. Существенным условием точного держания температуры является равномерное и энергичное перемешивание жидкости в термостате, что достигается особой системой мешалки и расположением внутренних частей. Важнейшей частью прибора служит терморегулирующее приспособление, основанное на расширении толуола. Вредная термическая инерция в этом приспособлении сведена к минимуму благодаря значительной поверхности соприкосновения содержащего толуол сосуда, устроенного в форме медной трубки в 14 м длиной, — с жидкостью термостата.

Термостат при этом не требовал постоянного присмотра и тем сильно облегчал работу. В течение долгих часов термостат работал без отказа при точности держания температуры, достигающей $0^\circ,001$.

Из предварительных теоретических подсчетов, произведенных И. Д. Менделеевым, оказалось, что для получения при определении плотностей вышеуказанной точности необходимо было взять пикнометр объемом не менее 100 мл. Расчет производился исходя из наибольшей допустимой погрешности при отчете положения мениска в капилляре пикнометра. При диаметре капилляра в 2,5 мм и точности отчитывания по шкале до 0,1 мм, погрешность получается порядка 1 мм³. Чтобы эта погрешность не влияла на пятый десятичный знак необходимо объем пикнометра взять в $1 \text{ мм}^3 \times 10^5$, что и составляет приблизительно 100 мл.

Аппаратура и ее подготовка

Применявшийся нами при работе пикнометр представляет собою цилиндр А (рис. 1), запаянный с одного конца, а с другого конца кончающийся капиллярной трубкой В. Над капилляром имеется некоторое пространство С, служа-

¹ Труды ВИМСа, 1932 г., вып. 2 (18), стр. 20.

щее для помещения избытка продукта при его расширении. Пикнометр имеет пришлифованную пробку и крышку для предохранения продукта от испарения. Пробка D_1 вставляется внутрь, а крышка D_2 в виде колпачка одевается сверху. Капилляр имеет длину 80 мм и внутренний диаметр около 2 мм. На верхней части капилляра нанесено 10 делений, на расстоянии 1 мм друг от друга. Цилиндрическая форма пикнометра была выбрана как наиболее удобная для содержания прибора в чистоте.

Объем запасного резервуара над капилляром был определен, приняв коэффициент расширения нефтепродуктов равным 0,001 и в предположении наибольшего температурного интервала в 70°, т. е. от -20°C до $+50^\circ\text{C}$. Такой температурный интервал был взят для возможности определения плотности нефтепродукта при температурах ниже нуля.¹

Наполнение пикнометра, в виду тонкости капилляра, связано с некоторыми трудностями. Пришлось специально изготовить крышку А (рис. 2) с длинным тонким капилляром В, который сверху кончается трубкой С. Сбоку крышка имеет отстойник D, который присоединяется к насосу. Схема наполнения и промывки указана на рис. 2. При наполнении пикнометра, трубка С опускалась в жидкость. Предварительно, до наполнения, пикнометры тщательно промывались серной кислотой, дистил-



Рис. 1.
Пикнометр.

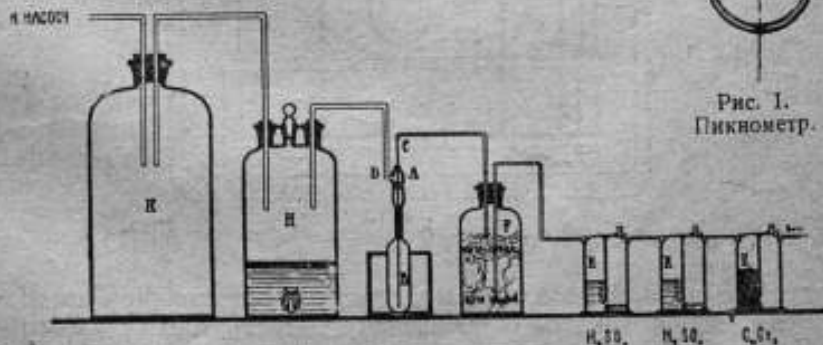


Рис. 2. Схема промывки и наполнения пикнометра.

¹ Результаты исследования плотностей при температурах ниже нуля приводятся в следующей статье.

лированной водой, эфиром, спиртом, после которого просушивались сухим воздухом. Воздух, проходя через три промывных сосуда Тищенко Е, один с хлористым кальцием и два с серной кислотой, затем через сосуд F с про-

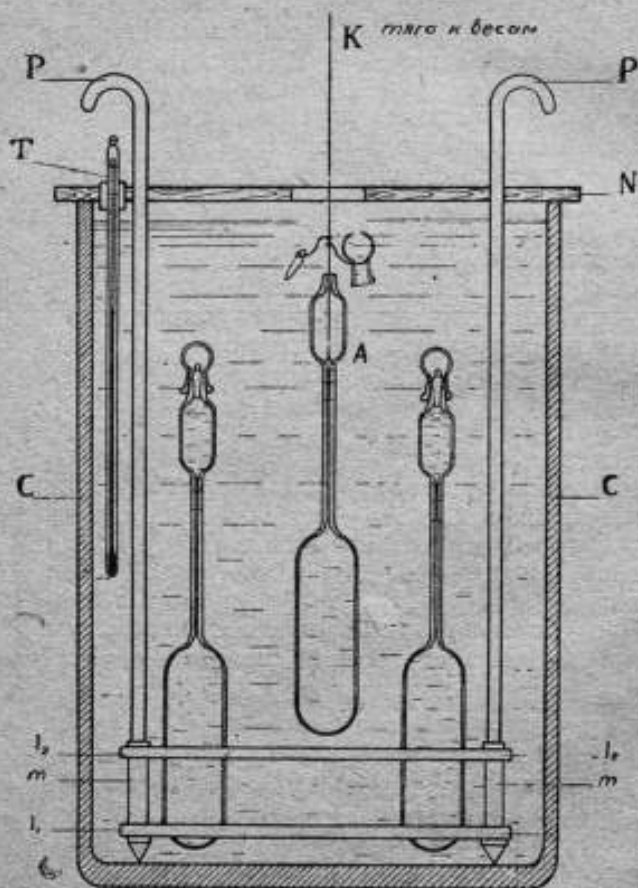


Рис. 3. Установка для определения объема пикнометра.

стой и стеклянной ватой, попадал через капилляр в пикнометр, из которого откачивался водоструйным насосом. Сосуд Н служил для стока жидкости при промывании. В бутылки К постоянно поддерживался вакуум.

После тщательной промывки и просушивания определялся вес пустого пикнометра и его объем методом гидро-

статического взвешивания. Все взвешивания производились на весах Репсольда. Выбранные весы удовлетворяли требуемой точности, а кроме того несмотря на сравнительно высокую чувствительность (0,2 мг) были чрезвычайно постоянны, что при производстве большого количества однородных взвешиваний крайне важно для получения сходных результатов

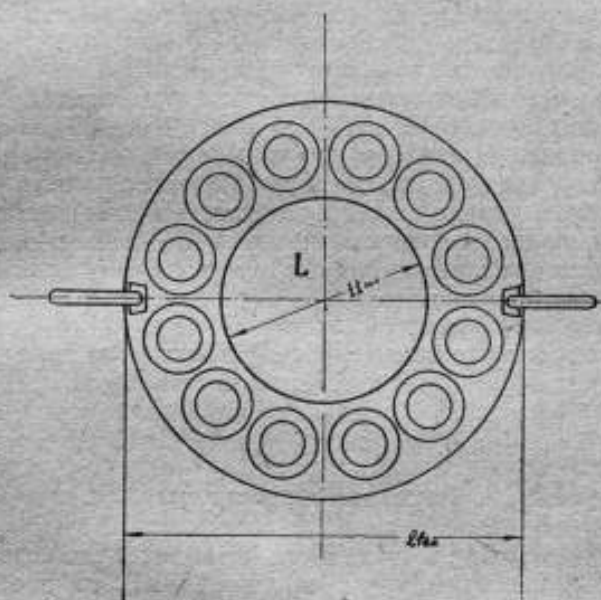


Рис. 4. Вид подставки сверху.

и контроля работы. К весам были приспособлены специальные чашки с оправой для удержания пикнометров в вертикальном положении. При гидростатическом взвешивании, как видно из рис. 3, к правой чашке весов подвешивалась платиновая проволочка К, погруженная свободным концом в сосуд С с дистиллированной водой. На конце проволочки имеется вилка А для подхватывания пикнометра и поддержания его в висячем положении. В сосуде С находится металлическая никкелированная подставка, благодаря которой целая партия пикнометров могла выдерживаться в воде сразу. Подставка представляет собою два диска I_1 и I_2 , укрепленные стержнями и имеющие круглые отверстия, в которые вставлялись пикнометры. Подставка могла выни-

маться и приподниматься с помощью стержней Р. Вторая проекция подставки (вид сверху) указана на рис. 4. Сверху сосуд С закрывался крышкой Н, имеющей отверстия для проволочки К, термометра Т и стержней Р, идущих к подставке. При взвешивании пикнометр подхватывался проволочкой, вынимался из своего гнезда и выносился в среднее отверстие подставки (на рис. 4 это отверстие обозначено через L), где он мог свободно висеть не задевая краев. Перед взвешиванием вода в сосуде С перемешивалась и производился отчет температуры.

При взвешивании применялся килограммовый бронзовый золоченый разновес Куше и платиновый миллиграммовый разновес. Масса гирь разновеса Куше определена с точностью до 0,01 мг, а объем их до 0,001 мл. Каждый раз при взвешивании, для приведения взвешивания к пустоте, определялась плотность воздуха по наблюдениям высоты барометра и температуры ртути, температуры термометров у психрометра и весов. Все термометры были поверены в термометрической лаборатории и имеют соответствующие удостоверения. Депрессия точки нуля определялась каждый раз после отчета. Взвешивание производилась в лаборатории мер массы, хорошо защищенной от термических изменений.

Изучение аппаратуры

Так как плотность жидкости выводится из отношения ее массы к массе воды в том же объеме, то необходимо знать внутренний объем пикнометра при разных температурах с требуемой точностью. Для этой цели все пикнометры были проградуированы дистиллированной водой. Пикнометр после тщательной промывки и просушки наполнялся дистиллированной водой и выдерживался 3 часа в тающем льде. Необходимый срок для выравнивания температуры жидкости внутри пикнометра с окружающей средой с точностью до 0,01° был определен И. Д. Менделеевым и М. В. Ивановым при помощи термопары, помещаемой внутрь пикнометра.

На рис. 5 изображен дюаровский сосуд В, стоящий на деревянной подставке С. Сосуд наполняется льдом, залитым дистиллированной водой. Сверху лед закрывался тонким слоем ваты. Пикнометр А помещался в сосуд так, чтобы деления, нанесенные на его шейке, находились над слоем ваты. При этом лед время от времени обжимался около стенок пикнометра стеклянной палочкой и лишняя вода уда-

лялась пипеткой. Около пикнометра был вставлен в лед контрольный термометр, с помощью которого можно было убедиться, что температура среды остается постоянной с точностью 0,01° в течение всего опыта. После длительного выдерживания наполненного водой пикнометра в сосуде, вода из запасного резервуара над капилляром выбиралась небольшой пипеткой и стекло тщательно протиралось кусочком чистой замши. Из капилляра пикнометра вода выбиралась очень тонким капилляром и уровень ее подгонялся к верхнему делению. Хотя такая подгонка очень трудна, но она гарантирует большую точность, чем приведение уровня к черте посредством вычисления. После подгонки уровень воды находился некоторое время под наблюдением и если он оставался без изменения, пикнометр вынимался из сосуда, тщательно вытирался и помещался около весов, где выдерживался определенное время (от 3 часов и более, в зависимости от нефтепродуктов), необходимое для выравнивания температуры внутри пикнометра с внешней средой, после чего взвешивался. Из этих данных определялась масса воды в объеме до верхнего деления капилляра. Чтобы исключить нецилиндрическую часть капилляра около крайнего сверху деления шкалы, подгонка производилась не до последнего — девятого деления, а до девятого. При такой же процедуре, только с подгонкой уровня воды до нижнего деления, определялась масса воды в пикнометре и объеме от верхнего до нижнего деления.

Деля массу воды от нижнего до девятого деления на девять, узнаем массу воды в объеме одного деления при температуре 0°С. При других температурах уровень воды подгонялся до любого деления. Зная массу воды в объеме одно-

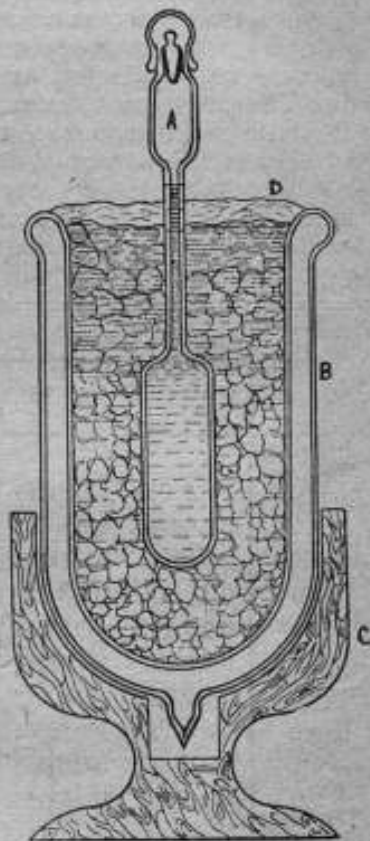


Рис. 5. Дюаровский сосуд со льдом.

го деления при 0°C и зная массу воды при какой-либо температуре до одного какого-либо деления, легко узнать массу воды при данной температуре до любого деления. Для каждого пикнометра в отдельности была составлена таблица. В приводимой для примера таблице 1 указаны данные для одного из пикнометров (№ 4). В первом столбце указаны деления пикнометра, во втором, в третьем и т. д. масса в граммах воды при температуре 0° , 15° , 20° , 25° , 35° , 50° . Температуры указаны с введенными на них поправками. Десятые доли деления брались интерполяцией. Так, например, если нам известна масса воды при температуре $19^{\circ},96$ в объеме до третьего деления, путем прибавления и вычитания $2,96\text{ мг}$ (масса воды в объеме одного деления для данного пикнометра) мы можем узнать массу воды до любого деления при данной температуре.

Таблица 1

Деление	$0^{\circ},00$	$14^{\circ},94$	$19^{\circ},96$	$24^{\circ},93$	$34^{\circ},94$	$50^{\circ},04$
0,0	100.86048	100.81289	100.74455	100.64028	100.35936	99.78907
1,0	100.86344	100.81585	100.74751	100.64324	100.36232	99.79203
2,0	100.86640	100.81881	100.75047	100.64620	100.36528	99.79499
3,0	100.86936	100.82177	100.75343	100.64917	100.36824	99.79795
4,0	100.87232	100.82473	100.75639	100.65212	100.37120	99.80091
5,0	100.87528	100.82769	100.75935	100.65508	100.37416	99.80387
6,0	100.87824	100.83065	100.76231	100.65804	100.37712	99.80683
7,0	100.88120	100.83361	100.76527	100.66100	100.38008	99.80979
8,0	100.88417	100.84657	100.76823	100.66396	100.38304	99.81275
9,0	100.88712	100.84953	100.77119	100.66692	100.38600	99.81571

Поправка на изменение плотности воды при разных температурах была принята во внимание, но не вводилась, так как оказалась за пределами точности наблюдения. Приведем пример: если масса воды в объеме одного деления при 0°C равна $3,19\text{ мг}$, а в объеме девяти делений $28,713\text{ мг}$, то с введением поправки для температуры 40 эта масса оказывается равной $3,187\text{ мг}$ и для девяти делений $28,683\text{ мг}$, т. е. разность дает $0,03\text{ мг}$ на девять делений, а это сказывается на плотности в восьмом десятичном знаке. Наличие

такой таблицы позволило не приводить каждый раз нефтепродукт к одной определенной черте, а довольствоваться подгонкой нефтепродуктов до любого из делений. Так как точная подгонка жидкости термостата каждый раз к данной температуре с точностью до 0,01, в виду кропотливости работы, была бы не рациональной, то температура при которой производилось выдерживание нефтепродуктов подгонялась к температуре, при которой происходила градуировка пикнометра, с точностью лишь до нескольких сотых градуса и данные приводились к одной температуре с помощью вычисления. Таким образом наличие таблицы сильно облегчало — она дала возможность производить исследование без строгой подгонки как температуры, так и уровня нефтепродукта к температуре и уровню, имевшим место при градуировке дистиллированной водой.

Наполнение пикнометров вязкими нефтепродуктами через тонкий капилляр требовало специальных приспособлений. Все тяжелые и вязкие нефтепродукты, как например: гудроны, vapory, мазуты и некоторые дистиллаты при этом приходилось подогревать, что не могло отразиться на результатах измерения, в виду их малой летучести. Но одного подогрева оказалось недостаточно, так как нефтепродукт, пройдя через толстую трубку, остывая довольно быстро, застревал в холодном капилляре. Поэтому пикнометр приходилось опускать в горячую воду. Несмотря на оба подогрева, наполнение пикнометра происходило очень медленно — от 4 до 6 часов.

Поправки

При исследовании плотностей нефтепродуктов введены все необходимые поправки. Поправка на вытесненный воздух при взвешивании рассматривается далее при анализе формул взвешивания. Поправки на показания термометров и барометра брались из соответствующих таблиц.

При определении плотностей прозрачных продуктов отчет уровня жидкости в капилляре производился по нижнему краю мениска, и так как при градуировке пикнометра водой отчет производился тоже по нижнему краю мениска, то поправку на мениск в этом случае вводить не надо. В случае непрозрачных продуктов отчет производился по верхнему краю мениска. Здесь введение поправки необходимо. Так как диаметр капилляра довольно велик (от 2 — 2,5 мм), мениск имел форму не строго сферическую. Высота мениска определялась непосредственным измерением и оказалась очень близкой к длине одного деления. Следовательно, при

определении плотности продукта, массу воды нужно брать в объеме на одно деление меньше произведенного для нефтепродуктов отчета по верхнему краю. При отчете уровня воды ошибка может быть порядка 0,1 деления, а в случае непрозрачных продуктов доходит до 0,2 деления; в самом худшем случае, если ошибки будут в одну сторону, то общая погрешность достигает 0,3 деления. В миллиграммах, примерно около 1 мг, так как масса воды в объеме одного деления примерно около 3 мг. Погрешность в 1 мг отражается на плотности незначительно, давая результат в пределах требуемой точности.

Поправку на коэффициент расширения стекла, в условиях производства настоящей работы, вводить не требуется, так как наполнение пикнометров исследуемым продуктом происходило при той же температуре, при которой произведена градуировка этих приборов.

Точность нанесения делений на капилляре была поверена И. Д. Менделеевым на маленьком компараторе, системы Траутон и Симс. С точностью до 0,01 деления они оказались правильными. Калибровым столбиком ртуть была проверена достаточная цилиндричность капилляров.

Отчет температуры, при которой выдерживались пикнометры, производился с точностью до 0,01°. Если считать, что температурные ошибки при градуировке и при наполнении пикнометров нефтепродуктами шли в одну сторону, то наибольшая ошибка могла достичь 0,02°; такая ошибка может отразиться на результате на несколько единиц шестого десятичного знака.

Содержание растворенного воздуха в воде влияет на ее плотность незначительно. Шапю и указывает, что разность плотностей воды, с содержанием воздуха и без воздуха в интервале 5°—8°, равна 3×10^{-6} .

Для контроля, во время работы пустые пикнометры взвешивались несколько раз — выщелачивания не наблюдалось.

Исследование каждого продукта происходило для контроля в двух пикнометрах. В случае расхождения полученных результатов свыше требуемой точности, исследование повторялось несколько раз и в таблицах помещались средние величины из всех наблюдений. Необходимо при этом отметить, что для наиболее легких погонов (бензина) и для нефтей расхождения при отдельных измерениях — в силу летучести продукта — доходили иногда до нескольких единиц даже четвертого десятичного знака. В этих случаях исследование производилось несколько раз и в таблицах даны средние из всех результатов.

Плотность некоторых мазутов удалось исследовать методом пикнометра только для температуры 35° и выше, так как при низших температурах они густели. К таким мазутам принадлежат следующие: мазут нефти скважины № 2 промыслов новой площади из Грозного, мазут из парафинистой Грозненской нефти, мазут из парафиновой грозненской нефти, мазут „В“ средне-парафинистый района „Грознефть“ и мазут „Г“ района „Грознефть“. На графике эти мазуты отсутствуют, но в таблицах данные для двух температур (35° и 50°) приведены.

Вычисления

Для получения плотности нефтепродуктов необходимо соответствующее изучение каждого пикнометра отдельно. Основными, входящими в вычисления, величинами являются: A — масса пикнометра, B — масса гирь, уравновешивающих пикнометр в воздухе, V_A — объем стекла пикнометра с пробками, V_B — объем гирь, e — вес 1 мл воздуха в момент взвешивания, B_1 — масса гирь, добавленных на чашку весов при гидростатическом взвешивании, V_{B_1} — объем этих гирь, e_1 — соответственное значение для веса 1 мл воздуха и E_1 — плотность воды при температуре опыта. Взвешивание пустого пикнометра, произведенное по способу Гаусса, дает для вычисления веса „А“ следующее выражение:

$$A = B + (V_A - V_B) e \pm k \dots \dots \dots (1)$$

В этой формуле двучлен $(V_A - V_B) e$ — есть численная величина поправки на разность объемов пикнометра и гирь при взвешивании в воздухе; k — величина, приводящая весы в равновесие, рассчитанная по отклонению стрелки весов.

Гидростатическое взвешивание распадается на две операции: 1) уравновешивание на весах погруженного в воду пикнометра тарой и 2) взвешивание этого пикнометра способом Борда, посредством замены веса вытесненной воды гирями на той же чашке, с сохранением прежнего положения равновесия весов.

Здесь мы имеем следующую зависимость:

$$A - V_A E_1 = B_1 - V_{B_1} e_1 \dots \dots \dots (2)$$

Подставляя значение A из уравнения (1) и решая его относительно V_A , имеем выражение для объема пикнометра в следующем виде:

$$V_A = \frac{B - B_1 + V_{B_1} e_1 - V_B e \pm K}{E_1 - e} \dots \dots \dots (3)$$

Подставив найденное значение V_A в уравнение (1), находим величину A ; таким образом получаем для данного пикнометра его массу и объем стекла пикнометра.

Следующей задачей является градуировка капилляра пикнометра, сводившаяся конкретно к определению массы воды в объеме одного деления. Для этого производились взвешивания воды, выдержанной при 0° , до верхней (девятой) черты и при этой же температуре до нижней.

Укажем здесь общий ход вычислений для определения массы воды в объеме девяти делений.

Здесь приняты следующие обозначения: P_1 — масса воды в объеме до девятого деления при 0°C , V_{P_1} — объем этой воды, B — масса гирь, уравновешивающих пикнометр с водой, V_B — объем этих гирь, e — вес 1 мл воздуха и K — добавочный груз, приводящий весы в равновесие и отчитываемый по шкале весов.

Взвешивание дает следующую зависимость:

$$P_1 + A = B + (V_{P_1} + V_A - V_B)e \pm K \quad \dots (4)$$

откуда

$$P_1 = B - A + (V_{P_1} + V_A - V_B)e \pm K \quad \dots (5)$$

Точного решения уравнения (5), предполагающего точное знание величины V_{P_1} , не требуется, в виду достаточности в пределах точности вычислений приближенного значения V_{P_1} , которое находится, как частное $\frac{B}{E_1}$, где E_1 — плотность воды при температуре взвешивания. Подставив найденное значение V_{P_1} в уравнение (5), находим величину P_1 .

Получаемые при этом ошибки являются величиной порядка 0,0005 мл, а эта последняя будучи умножена на e дает ошибку, равную 0,0006 мг, каковая ошибка нечувствительно влияет на результат. Все взвешивания производились с точностью до 0,3—0,5 мг, что в окончательных данных соответствует трем—четырем единицам шестого десятичного знака.

Повторением вышеописанной операции для объема воды, подогнанной к нижнему делению при 0°C , получим вторую величину P_2 — масса воды в капилляре в объеме до нижнего деления. Разность $P_1 - P_2$ деленная на девять дает нам цену одного деления капилляра, иначе говоря, массу воды в объеме одного деления капилляра. При этом равномерность деления того же капилляра (как указано выше) исследована предварительно микрометрически с точностью до 0,01 мм. При всех прочих температурах определение

массы воды производилось при подгонке уровня к любому делению капилляра.

Ход дальнейших вычислений приводить нет надобности, в виду полного однообразия, а именно: после замены воды испытуемой жидкостью производилась подгонка уровня при тех же температурах, при которых происходила градуировка, и результаты взвешиваний вычислялись по приведенной схеме. Разница в вычислениях заключалась лишь в том, что для вычисления объемов испытуемых жидкостей приходилось производить приближенное вычисление их плотностей, а по этим последним значениям определять массу с требуемой точностью. Плотность веществ D , отнесенная к воде при той же температуре, выразится следующим отношением:

$$D = \frac{P_{\text{вещ}}}{P_{\text{вода}}} \dots \dots \dots (6)$$

где $P_{\text{вещ}}$ — масса вещества, а $P_{\text{вода}}$ — масса воды в том же самом объеме, при той же самой температуре. Для получения нормальной плотности $D_{t/4}$, отнесенной к массе воды в том же объеме при 4°C, плотность D необходимо умножить на плотность воды D_t при той же температуре. Окончательная плотность вещества, отнесенная к 4°C, выражается уравнением:

$$D_{t/4} = D \cdot D_t \dots \dots \dots (7)$$

Плотность воды бралась по таблицам Международного бюро мер и весов. Для большей наглядности приведем численный пример вычисления плотности вазелинового дистиллата для двух пикнометров $t = 0^\circ$.

В уравнение (5) подставляем следующие значения входящих туда величин, именно:

I. В первом пикнометре.

II. Во втором пикнометре.

$V =$	142,81763 г	140,63184 г
$A =$	53,31873 г	52,60529 г
$c =$	1,2223 мг	1,2219 мг
$V_B =$	16,919 мл	16,672 мл
$V_A =$	21,219 мл	21,013 мл

Следовательно, в уравнении (5) все величины, кроме V_{p1} (объем исследуемого продукта), известны.

Зная приблизительную плотность вазелинового дистиллата E , мы найдем V_{P_1} из выражения

$$V_{P_1} = \frac{B-A}{E} \dots \dots \dots (8)$$

Взяв $E = 0,8875$ мы имеем для первого пикнометра $V_{P_1} = 100,844$ мл, а для второго — $99,185$ мл. Подставляя эти значения в уравнение (5) получаем для первого пикнометра $P = 89,62742$ г, для второго — $88,15305$ г. Находя из таблицы 1 (стр. 76) массы воды в том же объеме, имеем для первого пикнометра:

$$D = \frac{89,62742}{100,65912} = 0,890405; \text{ для второго } \frac{88,15305}{99,00270} = 0,890410.$$

Отсюда видно, что расхождение плотностей, полученных в двух различных пикнометрах, находится в пределах требуемой точности. Среднее значение плотности данного продукта

$$D = 0,89041.$$

Найдя значение для плотности воды при данной температуре из упомянутых таблиц, а именно: $D_1 = 0,999868$, имеем окончательно

$$D_1/4 = 0,89029.$$

Для сравнения между собой полученных результатов и определения коэффициента расширения, плотности исследованных нефтепродуктов отнесены к воде при 4°C и результаты приводятся в таблице II.

При перенесении данных таблицы на график, видно, что изменение плотностей различных продуктов идет почти по прямой линии. Исключение представляют кривые парафинистых продуктов, которые при общей прямолинейности дают при низких температурах небольшое искривление. Наибольшее искривление дают: кривая нефти фонтанной парафинистой, две кривые грозненской нефти, кривая нефти тартальной парафинистой, кривая нефти Биби-Эйбатской, кривая мазута Б, все пары и некоторые мазуты.

Таблица II

Плотности нефтепродуктов при различных температурах, отнесенных к воде при 4°С

Название продукта	Температура					
	0°	14°	19°	24°	34°	49°
1. Бензин экспортный легкий района „Грознефть“ $\alpha = 0,000862$	0°	14° ₉₅	19° ₉₆	24° ₉₅	34° ₉₂	49° ₉₈
	0,73189	0,71915	0,71490	0,71062	0,70198	0,68878
2. Бензин Биби-Эйбатской нефти $\alpha = 0,000865$	0°	14° ₉₆	19° ₉₆	24° ₉₃	35° ₇₆	49° ₉₇
	0,75099	0,73804	0,73373	0,72951	0,72022	0,70776
3. Бензин экспортный тяжелый района „Грознефть“ $\alpha = 0,000826$	0°	14° ₉₅	19° ₉₆	24° ₉₅	34° ₉₃	49° ₉₈
	0,75373	0,74152	0,73744	0,73337	0,72504	0,71243
4. Керосин очищенный района „Грознефть“ $\alpha = 0,000714$	0°	14° ₉₄	19° ₉₆	24° ₉₆	34° ₉₄	50° _{С6}
	0,81647	0,80594	0,80256	0,79899	0,79173	0,78075
5. Керосин Биби-Эйбатск. нефти $\alpha = 0,000736$	0°	14° ₉₅	19° ₉₇	24° ₉₃	34° ₉₅	50° ₀₁
	0,83376	0,82776	0,82404	0,82040	0,81303	0,80194
6. Керосин р-на „Эмбланефть“ $\alpha = 0,000721$	0°	14° ₉₄	19° ₉₇	24° ₉₃	34° ₉₅	50° ₀₅
	0,84258	0,83161	0,82829	0,82468	0,81747	0,80653
7. Нефть фонтанная парафинистая из буровой 2/14 новых промыслов Грозного: глубина 299°2; пласт XIII $\alpha = 0,000793$	0°	14° ₉₆	19° ₉₈	24° ₉₃	34° ₉₂	49° ₉₈
	0,85188	0,83850	0,83453	0,83070	0,82310	0,81222

Продолжение

Название продукта	Температура					
	0°	14° ₉₄	19° ₉₈	24° ₉₅	34° ₉₂	49° ₉₈
8. Нефть Ново-Грознен. р-на промыслов „Грознефть“: гр. 5; уч. № 8; скв. 3; глубина 276 с. 3 ф.; пласт XI; сорт нефти парафиновая . . . $\alpha = 0,000757$	0,85335	0,83989	0,83643	0,83285	0,82600	0,81550
	0°	14° ₉₆	19° ₉₈	24° ₉₃	34° ₉₂	49° ₉₆
9. Нефть таргальная парафинистая из скважины 25/23 новых промыслов Грозного: глубина 353° ₂ ; пласт XIII . . . $\alpha = 0,000793$	0,85591	0,84245	0,83848	0,83469	0,82712	0,81625
	0°	14° ₉₄	19° ₉₈	24° ₉₅	34° ₉₂	49° ₉₈
10. Нефть Ново-Грозненского р-на промыслов „Грознефть“: группа 5; уч. № 14; скважина № 2; глубина 299; с. 2 ф.; пласт XIII ст. № скважины 1/33 . . . $\alpha = 0,000777$	0,85757	0,84408	0,84026	0,83652	0,82933	0,81972
	0°	14° ₉₆	19° ₉₆	24° ₉₃	35° ₇₂	49° ₉₇
11. Биби - Эйбатская нефть . . . $\alpha = 0,000693$	0,87750	0,86696	0,86347	0,85999	0,85270	0,84284
	0°	15° ₀₂	20° ₀₂	24° ₉₈	34° ₉₂	49° ₉₈
12. Нефть Доссорского района „Эмба нефть“: Э 50, 147; Бр. 53°; Смол. 4,6% $\alpha = 0,000669$	0,87914	0,86907	0,86570	0,86239	0,85572	0,84567

Продолжение

Название продукта	Температура					
	0°	14°	19°	24°	34°	49°
13. Вазелиновый дестиллат р-на „Эмба нефть“: Э 50; 1,68; Бр. 134°; $\alpha = 0,000661$	0,89029	0,88041	0,87705	0,87337	0,86718	0,85726
14. Масло моторное „Г“ р-на „Эмба нефть“: Э 50 8,63; Бр. 218°; Смол. 3,8% $\alpha = 0,000631$	0,89298	0,88345	0,88029	0,87714	0,87086	0,86141
15. Масло веретенное „З“ р-на „Эмба нефть“: Э 50 3,10; Бр. 179°; Смол. 2,5% $\alpha = 0,000637$	0,89814	0,88854	0,88531	0,88216	0,87579	0,86627
16. Мазут „Б“ слабопарафинистый район „Грознефть“: температура вспышки 72°; температура застывания +5°; вязкость 2,0; загрязнение 0,3 $\alpha = 0,000713$	0,90093	0,88925	0,88588	0,88231	0,87541	0,86529
17. Веретенный дестиллат р-на „Эмба нефть“: Э 50 3,07; Бр. 184° $\alpha = 0,000641$	0,90282	0,89323	0,88996	0,88678	0,88040	0,87079

Продолжение

Название продукта	Температура					
	0°	14°	20°	24°	34°	49°
18. Масло машинное „2“ р-на „Эмба нефть“: Э 50 6,12; Бр. 206°; Смол. 4,0% $\alpha = 0,000631$	0,90401	0,89450	0,89119	0,88813	0,88192	0,87246
19. Мазут Доссорский района „Эмба нефть“: Э 50 5,00; Бр. 152°; Смол. 8,0% $\alpha = 0,000635$	0,90586	0,89620	0,89300	0,88984	0,88362	0,87412
20. Автол „М“ р-на „Эмба нефть“: Бр. 288°; Э 100 2,06; Смол. 3,7% $\alpha = 0,000623$	0,90773	0,89826	0,89512	0,89204	0,88584	0,87655
21. Машинный дестиллат р-на „Эмба нефть“: Э 50 6,17; Бр. 210° $\alpha = 0,000630$	0,90810	0,89857	0,89542	0,89229	0,88601	0,87658
22. Нефть Макасская района „Эмба нефть“: Э 50 3,80; Бр. 118; Смол. 17,2% $\alpha = 0,000643$	0,90873	0,89902	0,89576	0,89257	0,88618	0,87660
23. Дестиллат автотол „М“ р-на „Эмба нефть“: Э 100 2,08; Бр. 251° $\alpha = 0,000618$	0,91179	0,90231	0,89909	0,89610	0,88987	0,88087

Продолжение

Название продукта	Температура					
	0°	15°	19°	24°	34°	49°
24. Мазут Магатский района „Эмба нефть“: Э 50 6,33; Бр. 147°; Смол. 18,0% $\alpha = 0,000635$	0°	15° ₀₁	19° ₉₈	24° ₉₃	34° ₉₃	49° ₉₆
	0,91348	0,90377	0,90051	0,89742	0,89127	0,88174
25. Вapор „Л“ р-на „Эмба нефть“: Э 100 4,35; Бр. 275°; Смол. 0,0 $\alpha = 0,000631$	0°	14° ₉₄	19° ₉₇	24° ₉₄	34° ₉₃	49° ₉₈
	0,91379	0,90347	0,90039	0,89735	0,89130	0,88224
26. Вapор „М“ р-на „Эмба нефть“: Э 100 5,14; Бр. 303° $\alpha = 0,000631$	0°	14° ₉₄	20° ₀₉	24° ₉₅	34° ₉₂	49° ₉₈
	0,91535	0,90501	0,90182	0,89886	0,89285	0,88382
27. Вapор „Т“ р-на „Эмба нефть“: Э 100 6,39; Бр. 320° $\alpha = 0,000648$	0°	14° ₉₄	20° ₀₉	24° ₉₅	34° ₉₂	49° ₉₈
	0,91940	0,90843	0,90514	0,90209	0,89603	0,88699
28. Масляный гудрон района „Эмба нефть“ Константиновского нефтеперерабатыв. и контактного з-да; Бр. 305°; Э 100, 7,06% $\alpha = 0,000637$	0°	14° ₉₅	19° ₉₆	23° ₉₃	34° ₉₄	50° ₀₀
	0,93182	0,92152	0,91844	0,91519	0,90880	0,89999
29. Масляный гудрон района „Эмба нефть“ Константиновского нефтеперерабатыв. и контактного з-да; Э 100 6,86; Бр. 292°; Смол. 43,0% $\alpha = 0,000647$	0°	14° ₉₆	19° ₉₈	24° ₉₃	34° ₉₂	49° ₉₈
	0,93338	0,92314	0,92004	0,91676	0,91028	0,90101

Продолжение

Название продукта	Температура					
	0°	15°	19°	24°	34°	50°
30. Мазут Биби-Эй- батовой нефти $\alpha = 0,000645$	0° 0,93704	15° ₀₂ 0,92699	19° ₉₉ 0,92381	24° ₉₃ 0,92057	34° ₉₄ 0,91414	50° ₀₀ 0,90478
31. Мазут „А“ р-на „Грознефть“: температура вспышки 136°; температура застывания — —10°; вязкость 10,1; загрязне- ние 0,5 . . . $\alpha = 0,000657$	0° 0,94392	14° ₉₅ 0,93378	19° ₉₅ 0,93052	24° ₉₃ 0,92726	34° ₉₅ 0,92083	49° ₉₉ 0,91105
32. Мазут из пара- финовой неф- ти, скважина 25/23, района „Грознефть“ . $\alpha = 0,000715$	—	—	—	—	34° ₉₅ 0,87270	49° ₉₉ 0,86198
33. Мазут из пара- финистой неф- ти, фонтан 2/14, района „Грознефть“ . $\alpha = 0,000693$	—	—	—	—	34° ₉₄ 0,87354	50° ₀₀ 0,86314
34. Мазут нефти скважины №2, 14 уч. V гр., ст. № скважи- ны 1/33 про- мыслов новой площади из Грозного . . . $\alpha = 0,000711$	—	—	—	—	34° ₉₄ 0,88056	50° ₀₀ 0,86990
35. Мазут „Г“ р-на „Грознефть“ температура вспышки 165°; температура застыв. + 30°; вязкость 5,5; за- грязнение 0,3 $\alpha = 0,000735$	—	—	—	—	34° ₉₅ 0,88229	49° ₉₉ 0,87126

Окончание

Название продукта	Температура					
36. Мазут „В“ среднепарафинистый йр-на „Грознефть“: температура вспышки 113°; температура застывания + + 21°; вязкость 4,4; загрязнен. 0,2 $\alpha = 0,000677$	—	—	—	—	34°92	49°97
	—	—	—	—	0,89289	0,88274

Если на основании этих данных таблицы II вычислить средний коэффициент расширения нефтепродуктов в различных интервалах по формуле

$$\alpha = \frac{D_0 - D_t}{D_t (T - T_0)} \dots \dots \dots (9)^1$$

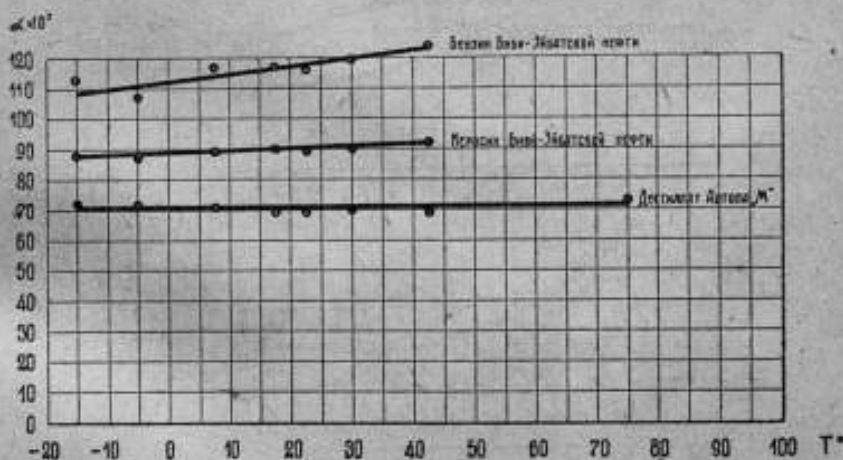


Рис. 6.

¹ D. H o l d e, Kohlenwasserstofföle und Fette S. 8. 1924, 6. Auflage, Berlin.

где α — коэффициент расширения, D_0 и D_1 плотности при соответствующих температурах T_0 и T , мы получим кривые зависимости коэффициентов расширения от температуры (рис. 6). Здесь по оси абсцисс отложены температуры T ,

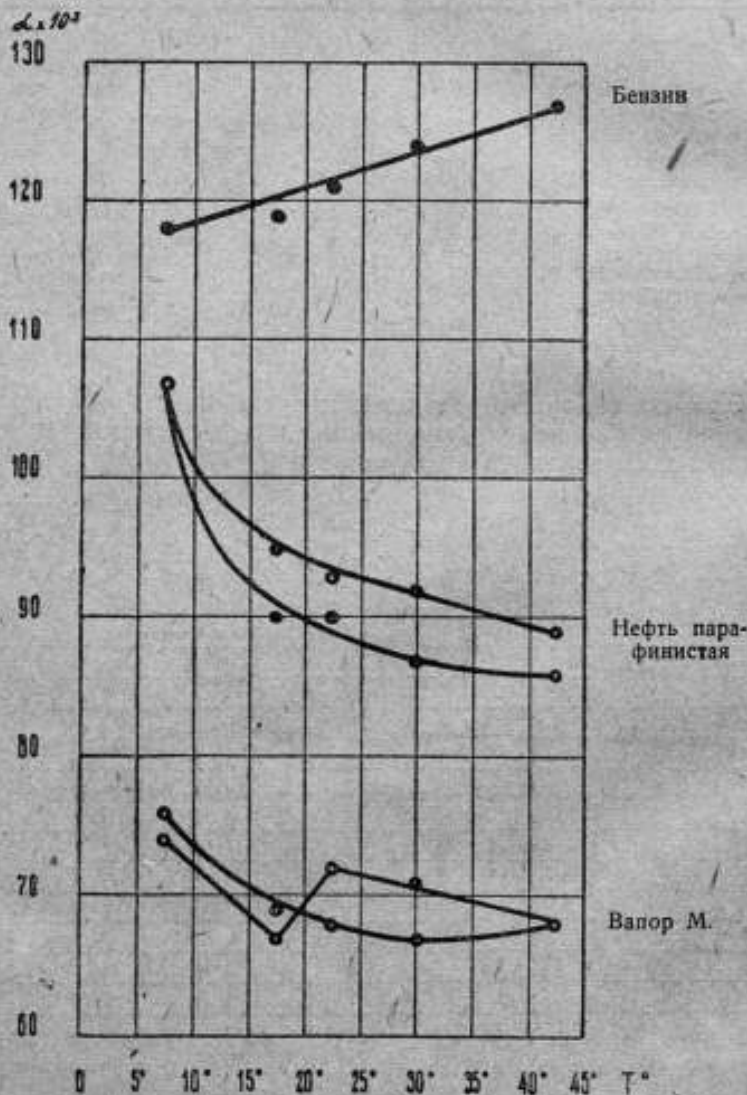


Рис. 7.

а по оси ординат коэффициент расширения α , умноженный на 10^4 . При этом оказалось, что для бензинов, керосинов и продуктов, не содержащих в себе парафина, коэффициент расширения с повышением температуры увеличивается.

Для остальных продуктов кривые коэффициента расширения весьма различны: в некоторых случаях коэффициенты с возрастанием температуры уменьшаются, а потом возрастают или наоборот (рис. 7).

Общий характер хода кривых коэффициента расширения совпадает с данными других авторов, занимавшихся тем же вопросом (Гурвич, Engler и др.) и подтверждают их заключение, что для этих сложных и химически неопределенных продуктов зависимости расширения от температуры сложны¹.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность И. Д. Менделееву, принимавшему деятельное участие в общей постановке работы.

Эталонная лаборатория мер массы ВИС

¹ С. Engler, p. 100

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DES PRODUITS DU NAPHTHE DANS L'INTERVALLE DES TEMPÉRATURES DE 0°
à 50°C

Par M-me L. D. Khoudiakova et P. S. Tchistovitch

(Résumé)

L'article contient les données concernant la détermination des densités de 36 divers produits du naphthe à 0°, 15°, 20°, 25°, 35° et 50°C faite au Laboratoire des Etalons de masse de l'Institut de Métrologie et de Standardisation de l'U.R.S.S. Les produits du naphthe ont été fournis par les divers régions d'exploitation du naphthe — Emba, Grozny et Bakou.

La méthode du flacon à 100 ml de volume a été employé avec la précision de 0,002 pour cent.

Le thermostate spécial a été construit d'après les indication de I. D Mendelév¹.

Cet appareil maintient la température du bain constante jusqu'à 0,001°C, et on peut donc garantir la constance de la température du liquide étudié jusqu'à 0,01°.

Les résultats des recherches, donnés dans la table II démontrent que les coefficients de dilatation des produits du naphthe varient presque proportionnellement à la température.

¹ La description détaillée de ce thermostate est donnée dans les Travaux de l'Institut de Métrologie et de standardisation de l'U.R.S.S., 1932, livr (18), p. 20.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРЕДЕЛАХ ТЕМПЕРАТУР ОТ -20°C ДО $+100^{\circ}\text{C}$

Л. Д. Худякова

В описанной выше работе об исследовании плотностей нефтепродуктов собраны данные, касающиеся произведенных исследований ряда нефтепродуктов в температурном интервале от 0°C до $+50^{\circ}\text{C}$. Представляет научный и технический интерес исследование плотностей в возможно широком температурном интервале, не исключая и температур ниже 0° . В виду этого мною было предпринято исследование плотностей нескольких избранных нефтепродуктов в расширенном температурном промежутке, а именно: от -20°C до $+100^{\circ}\text{C}$. Для получения наиболее типичных выводов при исследовании были выбраны по одному представителю из трех основных групп нефтепродуктов: один тяжелый (дестиллат автола „М“), один средний (керосин) и один легкий (бензин). Так как бензин и керосин при температуре выше 50°C настолько летучи, что получение точных данных становится затруднительным, и в этих данных не столь заинтересована техника, то эти два продукта исследовались только в промежутке от -20° до $+50^{\circ}\text{C}$. Таким образом в полном промежутке от -20° до $+100^{\circ}\text{C}$ исследовался только дестиллат автола „М“. Несмотря на то, что для средних температур (0° — 50°) в предыдущей работе имеются данные для плотностей тех же продуктов, мною для однородности исследования и возможного его уточнения, весь температурный интервал исследовался вновь при следующих температурах: 0° , 15° , 20° , 25° , 35° и 50°C . Кроме того, были определены вновь плотности для всех нефтепродуктов при температурах -21°C и -10°C , а для дестиллата автола „М“ при $+100^{\circ}\text{C}$.

Применявшийся при исследованиях пикнометр описан в предыдущей статье. Исследование плотностей нефтепродуктов разбивалось на три серии. Первая — интервал низких температур (-20°C и -10°C), вторая — температурный интервал 0°C — $+50^{\circ}\text{C}$ и третья — высокие температуры $+100^{\circ}\text{C}$.

Низкие температуры

При определении плотностей при низких температурах, для выдерживания пикнометра в среде с данной температурой, употреблялся Дюаровский сосуд объемом в 3 л. Пикнометр с исследуемым продуктом помещался в этот сосуд, который заполнялся охлаждающей смесью, состоящей из соответственной соли и льда, взятых в определенной пропорции, отвечающей образованию соответствующего криогидрата. Сверху этот сосуд покрывался слоем ваты и при таких условиях постоянство температуры можно было сохранить с точностью до $0^{\circ},01$ в течение нескольких часов, что является необходимым условием для получения требуемой точности результата. В сосуд с охлаждающей смесью вставлялся термометр, который подвергался наблюдению через каждые несколько минут. Для получения температуры -10°C смесь приготавливалась из снега и хлористого калия в отношении 100:30, а для температуры -21°C брался снег с поваренной солью в отношении 100:33. Время выдерживания пикнометров для разных нефтепродуктов было различно, в зависимости от подвижности жидкости. Так, например, для бензина и керосина, как легко подвижных продуктов, требовалось три часа, а для довольно вязкого дистиллата автола „М“ от четырех до пяти часов.

Пикнометр погружался в охлаждающую смесь так, чтобы вся шейка его, за исключением нескольких делений, находилась ниже уровня смеси. После длительного выдерживания нефтепродукт подгонялся до одного из делений капилляра, пространство над капилляром тщательно протиралось кусочком чистой замши и производился отчет уровня нефтепродуктов. В течение времени от 30 минут до 1 часа положение уровня нефтепродукта наблюдалось в трубу и если он оставался неизменным, что свидетельствовало о принятии всей массы нефтепродукта температуры охлаждающей смеси, пикнометр вынимался из сосуда, тщательно протирался снаружи и помещался возле весов до принятия температуры окружающего воздуха, после чего взвешивался. Таким образом, если мы знаем массу стекла пикнометра P и массу пикнометра с нефтепродуктом P_1 , наполненным при данной температуре, то масса исследуемого нефтепродукта равна разности $P_1 - P$. При вычислении P и P_1 в обоих случаях вводились поправки на вытесненный воздух. Подробное описание хода вычислений указано в предыдущей работе, поэтому здесь останавливаться на этом не будем. Для получения плотности нефтепродукта при температуре ниже 0° ,

необходимо определить объем пикнометра при данной температуре. Приняв во внимание данные градуировки пикнометра при температурах выше 0°C , можем узнать массу воды при 0° до того деления, до которого был подогнан уровень нефтепродукта при низкой температуре. Деля полученную массу на плотность воды при 0° , получаем искомый объем при $0^{\circ} - V_0$. Подставляем в формулу

$$V_t = V_0(1 - \beta t) \dots \dots \dots [1]$$

где V_t —объем при данной низкой температуре, β —объемный коэффициент расширения стекла, который принимался равным 0,0000253. Таким образом, зная величины $[P_1 - P]$ и V_t , находим плотность нефтепродукта при данной температуре.

$$D = \frac{P_1 - P}{V_t} \dots \dots \dots [2]$$

Температура 100°C

При исследовании плотностей при температуре 100°C я воспользовалась термостатом-кипятильником, сконструированным в термометрической лаборатории Г. М. Кондратьевым для проверки термометров. Так как этот поперечный прибор не был описан в печати, я помещаю, с любезного разрешения Г. М. Кондратьева, здесь его описание в том виде, как он был мною приспособлен для данной работы.

Кипятильник (рис. 1) состоит из котла А, в котором происходит кипение воды, и зашубленного цилиндра В. Вода в кипятильнике подогревается электрической печкой С, помещенной внутри котла и хорошо изолированной от воды. На дне кипятильника имеется кран К, служащий для стока воды, и справа отросток, соединенный с чашкой N, через которую и происходит наполнение. По уровню воды в чашке можно судить об уровне воды в котле, что очень важно знать, так как, если уровень будет ниже обмотки печки, то пары воды могут перегреваться. Из кипятильника пар поступает в цилиндр В. Внутри цилиндра имеется второй цилиндр D, снизу закрытый дном, а сверху открытый. Таким образом, пар, поступающий из котла, омывая внутренний цилиндр с боков, попадает внутрь его, откуда выходит через узкую трубку L и попадает в холодильник М. Трубка L с одной стороны (сверху) соединена с атмосферой, а с другой стороны опускается в чашку N. Таким образом охлажденный пар через трубку попадает в чашку и обратно

в кипятильник. Трубка Т служит для включения манометра, который дает в любой момент указание на давление пара в цилиндре. Пикнометры укреплялись в крыше цилиндра

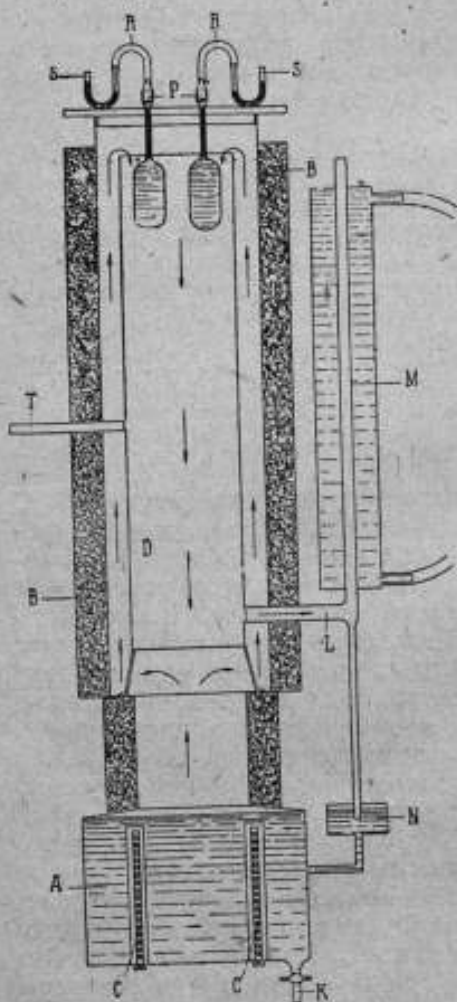


Рис. 1. Кипятильник.

и вставлялись в кипятильник так, как указано на чертеже. Для контроля постоянства температуры, в крышку, между пикнометрами, вставлялся термометр, по которому производились наблюдения возможных изменений температуры во время работы. Таким образом было установлено, что постоянство температуры, сохранялось с точностью до $0^{\circ}01$. Для получения плотности нефтепродукта, по отношению к воде при той же температуре, необходимо знать массу воды в том же объеме при 100°C . Для этой цели пикнометры наполнялись дистиллированной водой и точно так же как и нефтепродукт, выдерживались в цилиндре кипятильника.

Дистиллированная вода освобождалась от растворенных газов кипячением, в течение нескольких часов. Несмотря на это длительное кипячение, внутри пикнометра образовались незначительные пузыри пара, которые моментально исчезали, если шейку пикнометра приподнять

из кипятильника. Это продолжающееся кипение дистиллированной воды пикнометра в парах кипящей воды объяснялось депрессией насыщенных паров в узком кипятильнике, над мениском пикнометра, и могло быть устранено лишь неко-

торым повышением давления в капилляре пикнометра по сравнению с давлением окружающего воздуха. Поэтому для уничтожения пузырьков употреблялся ртутный запор, повышающий давление воздуха над мениском пикнометра. На горлышко пикнометра вместо крышек одевалась резиновая трубка R, которая кончалась стеклянной трубкой S, имеющей U — образную форму. В стеклянную трубку наливалась ртуть. Таким образом в пространстве над капилляром давление было повышено. Появления пузырьков в этом случае не наблюдалось.

Пикнометр наполнялся водой с избытком так, чтобы весь капилляр был заполнен и небольшая капля стояла в резервуаре над капилляром. Излишек воды являлся необходимым, так как при наличии ртутного запора, подгонять уровень до любого деления, чисто механическим путем, было невозможно, поэтому уровень подгонялся автоматически — испарением. Для того, чтобы испаряющаяся вода не конденсировалась на стенках пикнометра и не скатывалась обратно, что могло быть причиной появления пузырей в шейке пикнометра, в пространство над капилляром помещался кусочек свернутой чистой замши P. Пикнометры выдерживались в кипятильнике три часа, после чего производился отчет уровня мениска в капилляре. Затем пикнометр вынимался из кипятильника, пространство над капилляром тщательно протиралось, пикнометры закрывались двойными крышками и переносились к весам, где выдерживались до принятия температуры окружающего воздуха, после чего взвешивались. Для контроля исследования как с дистиллатом автола „М“, так и с дистиллированной водой, производилось в двух пикнометрах, причем опыт показал, что в виду сложности манипуляций при работе с водой, доведенной до температуры ее кипения, наблюдение было гораздо удобнее делать последовательно для каждого пикнометра в отдельности, а не помещать их одновременно в кипятильник. Температура пара в кипятильнике определялась по давлению.

Гораздо легче дело обстояло с исследованием дистиллата автола „М“. Дистиллат автола „М“ выдерживался в кипятильнике в течение времени необходимого для выравнивания температуры внутри пикнометра с температурой пара. В этом случае для полного прогревания жидкости требовалось 4—5 часов. Контролем того, что требуемая температура устанавливалась, служило наблюдение за уровнем мениска пикнометра, причем для получения гарантии неизменяемости температуры, мениск наблюдался после подгонки в течение часа, не обнаруживая заметных смеще-

ний. Пикнометры выдерживались при заданной температуре с закрытыми крышками. Отчитывание происходило только в первый момент при быстром расширении, когда пикнометры вставлялись в кипятильник, и во время подгонки и протирания резервуара над капилляром. В случае дистиллата автола „М“ исследование обоих пикнометров происходило одновременно. Таким образом определялась масса воды до некоторого деления при температуре t_1 и масса нефтепродукта тоже до любого деления, при температуре t , очень близкой к t_1 . Разность в температурах t и t_1 происходила от того, что исследование производилось в разные дни и давления в обоих случаях были различны. Так например: для одного пикнометра $t = 99,51$; $t_1 = 100,39$, а для другого $t = 100,49$; $t_1 = 100,39$. В обоих случаях t_1 одинаковы, так как оба пикнометра с нефтепродуктом исследовались одновременно. Нам важно знать массу воды в объеме до того деления, к которому был подогнан уровень дистиллата автола „М“ при температуре выдерживания последнего. Способ вычисления плотности в этом случае точно такой же как и при вычислении в температурном интервале $0^\circ - 50^\circ\text{C}$. Данные для плотности дистиллата автола „М“ при температуре $t_1 = 100,39$ полученные чисто экспериментальным путем были проверены теоретически. Объем пикнометра при температуре $t_1 = 100,39$ был определен исходя из объема пикнометра при 0° и коэффициента расширения стекла, точно таким же методом, каким происходило вычисление этого объема при температурах ниже 0° . Оказалось, что расхождение между обоими методами вычисления плотности, находится в пределах точности эксперимента, так например: среднее значение плотности, полученное чисто экспериментальным путем, равно 0,84983, а среднее значение плотности, вычисленной теоретически, равно 0,84990, т. е. расхождение наблюдается в пятом десятичном знаке.

Результаты.

В таблице I даны отнесенные к воде при 4°C плотности бензина, керосина и дистиллата автола „М“ при различных температурах. В первом столбце указано название нефтепродукта и район эксплуатации, в остальных плотность при температурах последовательно от -21°C до $+100^\circ\text{C}$. В таблице указаны данные, как средние из нескольких наблюдений.

В температурном интервале $0^\circ - 50^\circ\text{C}$ для дистиллата автола „М“ наблюдается небольшое отличие в плотности от данных, приведенных в предыдущей статье, что может проис-

Таблица 1

Название нефте- продукта	Т е м п е р а т у р а									
	$-21^{\circ},05$	$-10^{\circ},49$	$0^{\circ},00$	$14^{\circ},96$	$19^{\circ},96$	$24^{\circ},93$	$35^{\circ},76$	$49^{\circ},97$	—	—
Бензин Библ-Эйбатской нефти	0,76852	0,75945	0,75099	0,73804	0,73373	0,72951	0,72022	0,70776	—	—
Керосин Библ-Эйбатской нефти	0,85421	0,84649	0,83876	0,82776	0,82404	0,82040	0,81303	0,80194	—	—
Дистиллат автола М. района Эмбанефть $100^{\circ} 2,08$; Бр. 251	0,92583	0,91887	0,91196	0,90745	0,89934	0,89629	0,89009	0,88089	100^{\circ},39	0,84983

Таблица II

Название нефте- продукта	Т е м п е р а т у р а							
	-21°—18°	-10°—0°	0°—15°	15°—20°	20°—25°	25°—35°	35°—50°	50°—100°
Бензин Бибн-Эйбатский нефти	0,00113	0,00107	0,00117	0,00117	0,00116	0,00119	0,00124	—
Керосин Бибн-Эйбатской нефти	0,00088	0,00087	0,00089	0,00090	0,00089	0,00090	0,00092	—
Дестиллат Автола „М“	0,00072	0,00072	0,00071	0,00069	0,00069	0,00070	0,00069	0,00073

ходить из-за неоднородности продукта, так как в данном случае исследование производилось с другой порцией. В таблице I указаны данные последних экспериментов. Ошибки в данных для бензина и керосина в обоих случаях находятся в пределах точности наблюдений. Нужно оговориться, что из-за большой летучести продукта для бензина, расхождение в отдельных наблюдениях доходит иногда до четвертого десятичного знака точности. Поэтому для бензина было сделано довольно большое количество наблюдений и в таблице дано среднее значение из всех исследований. В таблице II даны коэффициенты расширения всех трех нефтепродуктов от температуры.

Как видно с увеличением температуры коэффициент расширения увеличивается. Точность определения плотности бензина, как это было указано выше, даст четвертый десятичный знак.

Коэффициент расширения дистиллата автола „М“ в температурном интервале -20°C $+100^{\circ}\text{C}$ почти постоянен.

Коэффициент расширения вычислен по формуле:

$$\alpha = \frac{D_0 - D_t}{D_t(t - t_0)} \dots \dots \dots [3]^1$$

где D_0 и D_t плотности при соответствующих температурах t и t_0 .

Полученные результаты, восполняя пробел наших сведений о плотностях нефтепродуктов при высоких и низких температурах, в интервалах имеющих значение для промышленности, показывают, что в этих интервалах плотности и коэффициенты расширения исследованных образцов изменяются пропорционально температуре, что позволяет с достаточной вероятностью экстраполировать изученные нами ранее данные для остальных нефтепродуктов на соседние температурные области.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность старшему метрологу И. Д. Менделееву за руководство и ценные указания при выполнении этой работы.

Эталонная лаборатория мер массы ВИМС

¹ D. Holde, Kohlenwasserstoff und Fette 8 1924. 6.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DES PRODUITS DU
NAPHTE DANS L'INTERVALLE DES TEMPÉRATURES
de -20° à 100°C

Par L. D. Khoudiakova

(Résumé)

Cette recherche est supplémentaire à celle qui précède. Trois produits du naphte—un plus dense, nommé „avtol M“, un de densité moyenne nommé „pétrole de Bakou“ et un plus léger nommé „benzine de Bakou“ ont été étudiés; le pétrole et la benzine dans l'intervalle des température de -20° à 50°C et l'„avtol“ de -20° à 100°C .

Pour obtenir la température de -10°C on a pris le mélange de l'eau congelée avec le sel KCl en proportion 10:3, pour la température de -20°C le mélange de la glace avec le sel de cuisine en proportion 10:3,3. Le mélange était mis dans le vase de Dewar où on pouvait maintenir la température constante. Pour déterminer la densité du produit à la température de 100°C on a employé un thermostat-bouilleur représenté sur la figure 1, p. 96. Les résultats des recherches, démontrent que les coefficients de dilatation des produits du naphte varient proportionnellement pour des limites étendues des températures.

УСТАНОВЛЕНИЕ ЭТАЛОННЫХ НАБОРОВ СТЕКЛЯННЫХ СПИРТОМЕРОВ

И. И. Кузнецов

Для учета спирта в спиртовой промышленности с самого начала введения акцизной системы, т. е. с 1861 г., применялся спиртомер Траллеса, построенный по плотностям водноспиртовых растворов, определенным Гильпином и перечисленным в 1812 г. Траллесом для температуры $12\frac{1}{2}^{\circ}\text{P}$ ($15^{\circ},56\text{C}$). В настоящее время, после пересмотра экспериментальных данных, положенных в основание алко-голометрии, Главной Палатой мер и весов в 1927 г. установлены новые исправленные плотности водноспиртовых растворов, по которым должны градуироваться спиртомеры при температуре 15°C (приказ ВСНХ 14/IV 1927, № 742)¹.

В виду этого перед ареометрической лабораторией встала неотложная задача—установление на основании новых данных плотностей спиртовых растворов эталонных наборов спиртомеров, служащих для определения содержания спирта в различных водноспиртовых растворах от 0% до 100%. С этой целью в 1929 г. в стеклодувной мастерской ВИМС были изготовлены по заданиям лаборатории три тождественных набора, состоящие из 10 образцовых спиртомеров каждый, обнимающих всю шкалу крепостей от 0% до 100% и градуированных по новым данным о плотностях водноспиртовых растворов².

После изготовления приборы были выдержаны в течение нескольких месяцев и в том же году было приступлено к их эталонированию, которое было окончено в 1930 г.

Описание эталонных спиртомеров

Спиртомеры, входящие в эталонные наборы, представляют стеклянные ареометры с постоянным весом, имеющие стержень в форме трубки со вложенной в нее бумажной шка-

¹ Означенные работы Главной Палаты напечатаны в отдельном оттиске, составленном из статей „Журнала Прикладной Химии, т. 1; №№ 3, 4, 5“.

² Хотя в настоящее время для всех приборов в СССР введена нормальная температура 20°C , для спиртомеров временно установлена нормальная температура 15°C , что вызвано особыми условиями спиртовой промышленности.

лой, и тело—цилиндрической формы, окаймляющееся в нижней части балластной камерой, наполненной ртутью. Шкала каждого спиртомера между крайними, т. е. нижним и верхним цифрованными делениями, обнимает шкалу крепостей в 10%, причем на каждом спиртомере нижняя точка шкалы, отмеченная цифрами, повторяется на верхнем конце следующего по пределам шкалы спиртомера и, кроме того, над цифрованным делением верхней части шкалы и под цифрованным делением нижней части шкалы каждого спиртомера, за исключением спиртомеров с делениями 100 % и 0%, нанесено дополнительно 5 делений. Таким образом, шкала каждого спиртомера вместе с дополнительными делениями обнимает 11% и разделена на 110 частей, т. е. одно деление шкалы соответствует 0,1 процента крепости раствора.

На наружной поверхности верхней части стержня каждого спиртомера, точно против штриха верхнего цифрованного деления, нанесена контрольная черта, которая дает возможность судить о том, что шкала остается на строго установленном месте.

Эталонные спиртомеры изготовлены из нормального стекла советского производства № XVI¹¹, о чем свидетельствует фабричная марка в виде цветной полоски, протянутой в стекле вдоль всего прибора. Каждый эталонный набор уложен в шкатулку со специальными гнездами. Номера всех эталонных спиртомеров, пределы их шкалы, наиболее существенные размеры, а также их веса приведены в таблице 1 (см. стр. 105).

Приборы и материалы, употреблявшиеся для эталонирования спиртомеров

Для точного определения плотности растворов, употреблявшихся для эталонирования спиртомеров, применялся способ гидростатического взвешивания.

Описание всех применявшихся приборов, а также весов, на которых производилось взвешивание, необходимых установок и самого процесса взвешивания приведено в моей статье, помещенной в № 3 (15) Временника Главной Палаты („Установление эталонных наборов ареометров для плотностей, меньших единицы“), и потому здесь будут приведены только те изменения, которые имели место специально для этой работы.

При взвешивании применялся разновес Рупрехта от 1 до 100 г и платиновый от 1 до 500 мг. Этот разновес специально

Таблица 1

№ ареомет- ров	Пределы шкалы в %	Длина арео- метра	Диаметр тела	Диаметр стержня	Длина шкалы	Длина деления наибольшая и наименьшая	Вес в миллиграм- мах
1	2	3	4	5	6	7	8
I набор.							
7740	0—10,5	463,2	29,12	4,07 4,07 4,10	148,4	1,48 1,24	138 262
7741	9,5—20,5	462,3	29,82	3,76 3,76 3,76	159,5	1,46 1,34	144 818
7742	19,5—31,0	448,3	29,32	3,71 3,63 3,66	149,1	1,30 1,38	123 657
7743	29,5—40,5	469,6	29,02	4,16 4,16 4,10	155,0	1,20 1,56	131 001
7764	39,5—50,5	473,8	28,98	4,74 4,77 4,76	160,7	1,30 1,60	132 578
7755	49,5—60,5	463,6	28,90	5,27 5,20 5,25	159,5	1,40 1,44	128 591
7746	59,5—70,5	458,9	28,62	5,62 5,68 5,73	155,0	1,28 1,42	121 510
7777	69,5—80,5	467,3	28,80	6,03 6,05 6,04	157,8	1,24 1,50	122 558
7748	79,5—90,5	454,0	28,60	6,55 6,59 6,59	155,0	1,40 1,54	115 100
7769	89,5—100,0	450,1	26,80	7,20 7,25 7,20	151,0	1,20 1,78	99 982
II набор.							
7780	0—10,5	464,9	29,58	4,13 4,16 4,18	151,4	1,40 1,26	144 297
7781	9,5—20,5	463,2	29,28	3,80 3,84 3,80	146,8	1,60 1,32	139 731

Продолжение

№ ареомет- ров	Пределы шкалы в %	Длина арео- метра	Диаметр тела	Диаметр стержня	Длина шкалы	Длина деления наибольшая и наименьшая	Вес в миллиграм- мах
1	2	3	4	5	6	7	8
7782	19,5—30,5	471,8	29,36	3,79 3,78 3,76	150,5	1,26 1,46	137 508
7763	29,5—40,5	469,8	28,86	4,12 4,11 4,03	163,6	1,20 1,52	134 149
7754	39,5—50,5	473,1	28,92	4,84 4,83 4,80	155,3	1,26 1,54	132 005
7745	49,5—60,5	467,0	28,70	5,30 5,40 5,36	152,3	1,38 1,46	127 300
7766	59,5—70,5	466,5	29,12	5,68 5,67 5,69	162,0	1,34 1,46	126 922
7747	69,5—80,5	465,0	29,04	6,07 6,06 6,03	157,7	1,38 1,62	124 089
7768	79,5—90,5	458,7	28,54	6,64 6,60 6,55	155,8	1,34 1,68	115 997
7749	89,5—100,0	454,5	26,88	7,16 7,18 7,20	153,4	1,12 1,72	100 854
III набор.							
7790	0—10,5	467,4	29,86	4,11 4,15 4,14	154,6	1,70 1,26	147 122
7751	9,5—20,5	461,1	29,28	3,70 3,75 3,70	155,8	1,44 1,48	141 240
7762	19,5—30,5	478,6	29,36	3,75 3,77 3,80	153,9	1,40 1,50	139 808
7753	29,5—40,5	468,6	29,38	4,13 4,15 4,07	162,0	1,26 1,60	137 423

Окончание

№ ареомет- ров	Пределы шкалы в ‰	Длина арео- метра	Диаметр тела	Диаметр стержня	Длина шкалы	Длина деления наибольшая и наименьшая	Вес в миллиграм- мах
1	2	3	4	5	6	7	8
7784	29,5—50,5	469,6	28,94	4,79	153,5	1,10 1,54	130 488
				4,82			
				4,88			
7775	49,5—60,5	471,5	29,92	5,32	158,3	1,20 1,68	128 664
				5,23			
				5,27			
7756	59,5—70,5	465,4	28,90	5,62	164,7	1,18 1,64	127 058
				5,62			
				5,65			
7757	69,5—80,5	464,6	28,58	6,02	154,1	1,26 1,59	120 698
				6,06			
				6,06			
7788	79,5—90,5	462,7	28,36	6,59	154,8	1,32 1,58	115 236
				6,63			
				6,59			
7759	89,5—100,0	466,2	26,64	7,21	152,9	1,16 1,68	99 850
				7,19			
				7,16			

Примечания к таблице 1.

Столбец 2. Ареометр № 7742 имеет в верхней части шкалы 10 дополнительных делений.

Столбец 4. Диаметр тела определен в средней части.

Столбец 5. Диаметр стержня определен с помощью микрометра на 3 цифрованных делениях шкалы: нижнем, среднем и верхнем.

Столбец 6. Длина шкалы дана со всеми дополнительными делениями.

Столбец 7. Длина деления определена у нижнего и верхнего штриха шкалы, отмеченного цифрами; измерение произведено специальным прибором, спроектированным для этой цели в лаборатории (Н. С. Михельсоном) и изготовленным в мастерских ВИС.

Столбец 8. Вес определен по способу Вогда с учетом поправки на потерю веса гирь в воздухе.

был вторично поверен в лаборатории весовых приборов и снабжен соответственным свидетельством.

Для определения температуры водяной ванны употреблялся термометр № 5667, изготовленный в мастерских ВИМС, с пределами шкалы от $-2^{\circ},5$ до $+31^{\circ},0$ и с наименьшим подразделением в $0,1$; этот термометр поверен в эталонной термометрической лаборатории ВИМС.

Атмосферное давление определялось с помощью чашечного барометра № 14451, изготовленного в Гос. мастерских метеорологических и точных приборов и поверенного в метрометрической лаборатории ВИМС.

Для гидростатического взвешивания употреблялся стеклянный поплавок № 10, изготовленный по заданиям лаборатории в стеклодувной мастерской ВИМС с таким расчетом, чтобы при небольшой сравнительно массе тела объем его был достаточно велик. Поплавок представляет цилиндрическое полое тело со сферическим основанием, наполненным ртутью; на противоположном конце находится припаянный стеклянный крючок. Длина поплавка без крючка около 135 мм и с крючком— 158 мм; диаметр $26,4$ мм, истинный вес $98,91$ г и объем $67,66$ мл при 15° .

Для проверки градуировки спиртомеров употреблялись следующие растворы:

для крепостей 99—30% — безводный технический винный спирт и его водные растворы;

для крепостей 30—0% — растворы серной кислоты в винном спирте;

для определения объема поплавка — свежеперегнанная вода.

Эталонирование ареометров

Установление эталонных наборов спиртомеров сводится к следующим пяти операциям:

а) приготовление раствора определенного процентного состава;

б) определение крепости этого раствора ареометрическим способом;

в) определение плотности этого же раствора гидростатическим взвешиванием;

г) взвешивание поплавка в воздухе и воде для определения его истинного веса и объема при 15° ;

д) обработка результатов наблюдений и вывод окончательных поправок к каждому ареометру.

Весь процесс работы здесь будет приведен в самых кратких чертах, так как все указанные операции более подробно описаны в вышеупомянутой моей статье.

Приготовление растворов. Накануне дня, когда производилось гидростатическое взвешивание, приготавлился раствор при температуре 15° для той точки шкалы ареометра, которая намечена к исследованию. Каждый ареометр поверялся на каждом цифрованном делении шкалы, т. е. на 11 точках; следовательно, для каждого ареометра требовалось 11 растворов различной плотности. Для поддержания требуемой чистоты раствора, последний подвергался периодической фильтрации через фильтровальную бумагу или стеклянную вату, если он был кислотный. На протяжении всей работы раствор несколько раз обновлялся и приготавливался из свежих материалов.

Определение крепости растворов и их плотности. Определение процентного состава раствора с помощью ареометров, входящих в эталонные наборы, производилось перед самым гидростатическим взвешиванием. Для этой цели, после того как температура раствора была установлена точно в 15° С (отклонение допускалось не больше $\pm 0,01$), тщательно подготовленные ареометры из всех 3 наборов поочередно погружались в раствор и через 5 минут после погружения производился отчет по нижнему краю мениска. Произведенный по шкале ареометра отчет с точностью до 0,01% показывал крепость раствора при температуре 15° , определенную данным прибором.

В течение большей части года в помещении, где производились наблюдения, достаточно легко можно было поддерживать температуру близкую к 15° , что несомненно способствовало уточнению получаемых результатов. В летнее время, когда температура помещения значительно превышала требуемую, приходилось прибегать к пользованию термостатным приспособлением для сохранения при температуре 15° подготовленных к погружению ареометров и поплавка. Приспособление это состояло в следующем. Стеклянный цилиндр, диаметром ок. 110 мм и высотой ок. 500 мм, устанавливался в другой цилиндр, диаметром ок. 190 мм, наполненный водой и служивший таким образом ванною. Последний цилиндр помещался в ящик, наполненный древесными опилками. Во внутреннем цилиндре, прикрытом стеклянным кружком, в водяной ванне находилось по термометру. После того, как температура ванны была подогнана до 15° , во внутреннем цилиндре, где сохранялись спиртомеры и поплавки до погружения, температура на продол-

жительное время устанавливалась та же самая (причем отклонение допускалось $\pm 0,25$). Таким образом спиртомеры и поплавки погружались в раствор, имея ту же температуру или очень близкую к той, какая была в растворе, а следовательно и соответствующий этой температуре объем.

По окончании погружения всех эталонируемых спиртомеров, после тщательного перемешивания раствора и подгонки температуры, цилиндр с раствором тотчас же перемещался с помощью рельсовой установки в шкаф, на котором находились точные весы для гидростатического взвешивания. Стеклоанный поплавок до взвешивания сохранялся в особом цилиндре с этиловым спиртом, откуда извлекался с помощью платинового крючка и просушивался, без протирания полотном; затем промывался в химически чистом серном эфире (0,725) и просушенный на особой стойке в течение 10—15 мин. подвешивался в раствор на платиновой проволоке в 0,25 мм диаметром. Температура раствора определялась в начале и в конце взвешивания, причем отклонение температуры от 15° не допускалось больше $\pm 0,01$. Гидростатическое взвешивание производилось по способу тарирования (Borda), причем для каждой исследуемой точки шкалы спиртомера взвешивание производилось двукратно, а в некоторых случаях, вызывавших сомнения, было произведено и третье взвешивание.

Взвешивание поплавка. Взвешивание поплавка в воздухе и в воде, для определения абсолютного веса поплавка и объема его при 15° , производилось тем же порядком, как и в растворах, с тою лишь разницею, что взвешивание в воде производилось как при температуре 15° , так и при иной, более высокой, какая была в помещении.

В течение 16 месяцев поплавки взвешивались как в воздухе, так и в воде (в один и тот же день) 16 раз, причем средние величины истинного веса и объема поплавка на протяжении всей работы были приняты на основании 14 взвешиваний, так как последние два взвешивания были произведены по окончании всей работы в целях контроля. Средние величины истинного веса и объема, полученные из 16 наблюдений $G=98,9144$ г и $V=67,6554$ мл оказались тождественными с принятыми средними величинами из 14 взвешиваний $G=98,9144$ г и $V=67,6554$ мл. Результаты отдельных взвешиваний поплавка приводятся в следующей таблице:

Время наблюдений		G в граммах	V в милли- литрах
1929 г.	1 марта	98,9146	67,6547
"	4 "	98,9141	67,6557
"	17 апреля	98,9147	67,6558
"	18 "	98,9145	67,6547
"	27 мая	98,9146	67,6553
"	29 "	98,9147	67,6565
"	18 июня	98,9146	67,6559
"	19 "	98,9145	67,6564
"	26 сентября	98,9142	67,6561
"	27 "	98,9142	67,6562
1930 г.	8 января	98,9143	67,6544
"	9 "	98,9144	67,6545
"	10 февраля	98,9141	67,6549
"	11 "	98,9142	67,6545
Среднее из 14 наблюдений . .		98,9144	67,6554
1930 г.	26 августа	98,9141	67,6560
"	27 "	98,9142	67,6558
Среднее из 16 наблюдений . .		98,9144	67,6554

Обработка результатов. Обработка результатов 243 наблюдений для вывода поправок к эталонным спиртомерам параллельно производилась двумя сотрудниками лаборатории и состояла из 3 частей:

- 1) вычисление истинного веса поплавка и его объема при температуре 15°;
- 2) определение плотности раствора при температуре 15° и перевод плотности в объемные проценты и
- 3) вывод поправок к эталонным спиртомерам.

Все формулы, по которым производилась обработка наблюдений, приведены в вышеупомянутой моей статье.

Перевод истинной плотности раствора в объемные проценты при температуре 15° производился по таблице, напечатанной в отдельном оттиске, составленном из статей „Журнала Прикладной Химии“: „Работы Главной Палаты мер и весов по установлению удельных весов водноспиртовых растворов 1929 г.“.

Вывод поправок к эталонным спиртомерам произведен путем определения разности между объемными процентами, полученными ареометрическим способом и способом гидростатического взвешивания при одной и той же температуре 15°. Так как процентный состав раствора определялся ареометрическим способом с точностью до 0,1 наименьшего деления шкалы, т. е. с точностью до 0,01%, то и выведенные поправки даются с этой же точностью.

В таблицах II, III и IV приведены поправки для каждого эталонного спиртомера.

Таблица II

Первый эталонный набор

№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	
7769	99,11	0	7748	82,01	0	
	99,11	0		82,00	+0,01	
	97,91	+0,03		80,99	+0,01	
	97,90	+0,03		80,98	+0,01	
	96,97	+0,03		80,03	-0,01	
	96,96	+0,03		80,01	-0,01	
	95,99	+0,02		7777	80,03	-0,03
	95,97	+0,03			80,06	-0,04
	94,94	+0,04			78,97	-0,04
	94,93	+0,05			78,95	-0,02
	93,98	+0,02	77,98		-0,03	
	93,96	+0,03	77,97		-0,03	
	93,03	+0,03	77,02		-0,02	
	93,02	+0,03	77,01		-0,03	
	91,95	+0,03	75,99		-0,01	
	91,94	+0,03	75,99		-0,02	
	7748	91,01	+0,02	75,04	-0,02	
		91,00	+0,03	75,01	-0,01	
		89,96	+0,02	74,02	+0,01	
		89,95	+0,01	74,01	+0,01	
89,97		+0,01	73,05	+0,02		
89,96		0	73,03	+0,03		
88,99		0	72,00	+0,05		
88,98		0	71,99	+0,05		
87,99		+0,01	70,98	+0,08		
87,98		+0,01	70,97	+0,08		
86,91		+0,01	70,05	+0,06		
86,90		+0,02	70,01	+0,08		
85,98		+0,01	7746	69,97	+0,14	
85,97		+0,01		69,93	+0,16	
84,99		+0,01		69,03	+0,13	
84,97		+0,01		69,01	+0,14	
84,03		+0,02		68,07	+0,11	
84,02		+0,02		68,06	+0,10	
83,00		0		67,00	+0,05	
82,99		+0,01		66,97	+0,06	

Продолжение

№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	
7746	66,02	+ 0,03	7764	50,00	- 0,03	
	66,00	+ 0,03		49,97	- 0,03	
	65,02	+ 0,01		49,07	- 0,03	
	65,00	0		49,05	- 0,03	
	64,98	0		48,04	- 0,03	
	64,01	+ 0,01		48,01	- 0,03	
	63,98	0		47,02	- 0,01	
	63,07	0		47,00	- 0,02	
	63,04	+ 0,02		46,03	0	
	62,03	+ 0,04		46,00	- 0,01	
	62,02	+ 0,04		45,01	0	
	61,01	+ 0,07		44,98	- 0,01	
	61,00	+ 0,06		44,09	- 0,01	
	59,90	+ 0,07		44,07	- 0,02	
	59,87	+ 0,06		43,12	- 0,03	
	7755	59,96		+ 0,01	43,09	- 0,04
		59,92		+ 0,01	42,08	- 0,04
59,05		- 0,01	42,05	- 0,04		
59,03		- 0,01	41,09	- 0,04		
58,02		0	41,05	- 0,03		
58,00		0	40,08	- 0,05		
57,00		0	40,04	- 0,05		
56,98		0	7743	40,05	- 0,02	
56,03		0		40,02	- 0,03	
56,01		0		39,05	- 0,02	
55,02		- 0,01		39,01	0	
54,99		0		38,07	0	
54,02		0		38,04	- 0,01	
54,00		0		36,99	- 0,03	
52,97		0		36,96	- 0,03	
52,95		+ 0,01		35,99	- 0,03	
51,98		- 0,01		35,96	- 0,02	
51,95	0	35,09		- 0,03		
50,93	0	35,06		- 0,04		
50,93	0	34,04		- 0,02		
49,98	- 0,01	34,00		- 0,03		
49,95	- 0,01	33,02		- 0,04		
		32,99		- 0,04		

Окончание

№ аэрометра	Отчет по шкале аэрометра	Поправки	№ аэрометра	Отчет по шкале аэрометра	Поправки
7743	31,99	- 0,04	7741	16,92	+ 0,01
	31,97	- 0,05		17,16	+ 0,01
	31,02	- 0,05		16,06	0
	31,00	- 0,04		16,01	+ 0,01
	29,90	- 0,06		15,28	- 0,01
7742	29,87	- 0,05	15,02	+ 0,01	
			14,92	0	
	30,09	- 0,12	14,21	0	
	30,01	- 0,16	14,09	0	
	29,87	- 0,13	13,00	- 0,05	
	29,15	- 0,11	13,13	- 0,02	
	29,01	- 0,13	12,14	0	
	28,02	- 0,13	12,03	+ 0,01	
	27,99	- 0,13	11,07	0	
	27,08	- 0,09	11,03	- 0,01	
	26,88	- 0,13	9,94	+ 0,01	
	27,07	- 0,09	10,10	0	
	26,21	0	7740	9,99	- 0,04
	26,09	- 0,02		10,13	- 0,03
	25,05	+ 0,03		9,20	- 0,08
24,90	+ 0,03	9,08		- 0,09	
24,96	0	8,20		- 0,09	
25,09	+ 0,03	8,07		- 0,14	
23,98	- 0,02	7,31		- 0,07	
23,93	+ 0,01	7,16		- 0,09	
23,11	- 0,03	6,17		- 0,08	
22,95	- 0,04	6,04		- 0,10	
22,02	- 0,02	5,17	- 0,10		
21,85	+ 0,01	5,05	- 0,05		
21,12	+ 0,01	4,14	- 0,08		
20,96	+ 0,01	4,17	- 0,07		
20,12	+ 0,05	3,00	- 0,03		
19,94	+ 0,05	2,96	- 0,06		
7741	19,90	+ 0,04	2,07	- 0,04	
	19,90	+ 0,09	2,10	- 0,03	
	19,07	+ 0,02	1,14	- 0,02	
	18,90	+ 0,03	1,03	0	
	18,16	+ 0,02	0,26	+ 0,01	
	18,19	+ 0,04	0,31	+ 0,02	

Таблица III

Второй эталонный набор

№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	
7749	99,10	+ 0,01	7768	82,98	+ 0,02	
	99,10	+ 0,01		82,97	+ 0,03	
	97,91	+ 0,03		81,99	+ 0,02	
	97,90	+ 0,03		81,98	+ 0,03	
	96,97	+ 0,03		80,98	+ 0,02	
	96,96	+ 0,03		80,97	+ 0,02	
	95,98	+ 0,03		80,02	0	
	95,97	+ 0,03		80,00	0	
	94,93	+ 0,05		7747	80,07	- 0,07
	94,92	+ 0,06			80,09	- 0,07
	93,96	+ 0,04	78,99		- 0,06	
	93,94	+ 0,05	78,98		- 0,05	
	93,01	+ 0,05	78,00		- 0,05	
	93,01	+ 0,04	77,99		- 0,05	
	91,93	+ 0,05	77,03		- 0,03	
	91,92	+ 0,05	77,02		- 0,04	
	91,00	+ 0,03	76,00		- 0,02	
	91,00	+ 0,03	75,99		- 0,02	
	7768	89,93	+ 0,05	75,08	- 0,06	
		89,92	+ 0,04	75,04	- 0,04	
89,95		+ 0,03	74,02	+ 0,01		
89,94		+ 0,02	74,01	+ 0,01		
88,96		+ 0,03	73,06	+ 0,01		
88,95		+ 0,03	73,04	+ 0,02		
87,97		+ 0,03	72,02	+ 0,03		
87,97		+ 0,02	72,01	+ 0,03		
86,89		+ 0,03	71,01	+ 0,05		
86,87		+ 0,05	71,00	+ 0,05		
85,97		+ 0,02	70,10	+ 0,01		
85,96		+ 0,02	70,07	+ 0,02		
84,98		+ 0,02	7766	69,97	+ 0,14	
84,96		+ 0,02		69,94	+ 0,15	
84,01		+ 0,04		63,03	+ 0,13	
84,00		+ 0,04		69,00	+ 0,15	

Продолжение

№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	
7766	68,05	+ 0,13	7745	50,97	- 0,04	
	68,04	+ 0,12		50,98	- 0,05	
	66,97	+ 0,08		50,00	- 0,03	
	66,94	+ 0,09		49,98	- 0,04	
	65,99	+ 0,06		7754	49,96	+ 0,01
	65,98	+ 0,05			49,93	+ 0,01
	65,00	+ 0,03			49,02	+ 0,02
	64,99	+ 0,01			49,00	+ 0,02
	64,98	0			47,99	+ 0,02
	63,98	+ 0,04			47,97	+ 0,01
	63,96	+ 0,02	46,98		+ 0,03	
	63,05	+ 0,02	46,96		+ 0,02	
	63,02	+ 0,04	45,99		+ 0,04	
	62,02	+ 0,05	45,96		+ 0,03	
	7745	62,01	+ 0,05	44,98	+ 0,03	
		61,02	+ 0,06	44,94	+ 0,03	
		61,00	+ 0,06	44,05	+ 0,03	
		59,91	+ 0,06	44,02	+ 0,03	
		59,88	+ 0,05	43,07	+ 0,02	
		59,92	+ 0,05	43,03	+ 0,02	
59,89		+ 0,04	42,00	+ 0,04		
59,02		+ 0,02	41,97	+ 0,04		
59,00		+ 0,02	41,01	+ 0,04		
58,00		+ 0,02	40,97	+ 0,05		
57,98		+ 0,02	39,99	+ 0,04		
57,00		0	39,95	+ 0,04		
56,98		0	7763	40,06	- 0,03	
56,03		0		40,02	- 0,03	
56,01		0		39,04	- 0,01	
55,02		- 0,01		39,01	0	
54,99		0		38,06	+ 0,01	
54,05		- 0,03		38,03	0	
54,02		- 0,02		36,98	- 0,02	
53,00		- 0,03		36,95	- 0,02	
52,98	- 0,02	35,99		- 0,03		
52,01	- 0,04	35,96		- 0,02		
51,99	- 0,04	35,09	- 0,03			
		35,06	- 0,04			

Окончание

№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	
7763	34,05	- 0,03	7781	18,15	+ 0,03	
	34,01	- 0,04		18,18	+ 0,05	
	33,04	- 0,06		16,91	+ 0,02	
	33,01	- 0,06		17,15	+ 0,02	
	32,02	- 0,07		16,04	+ 0,02	
	32,00	- 0,08		15,99	+ 0,03	
	31,07	- 0,10		15,26	+ 0,01	
	31,05	- 0,09		14,18	+ 0,03	
	29,95	- 0,11		14,06	+ 0,03	
	29,91	- 0,09		12,94	+ 0,01	
	7782	29,99		- 0,02	13,10	+ 0,01
		29,88		- 0,03	12,07	+ 0,07
		29,03		+ 0,01	11,98	+ 0,06
		28,89		- 0,01	10,98	+ 0,09
27,93		- 0,04	10,94	+ 0,08		
27,91		- 0,05	9,99	+ 0,11		
27,01		- 0,02	7780	10,05	+ 0,07	
27,03		- 0,05		9,08	+ 0,04	
26,23		- 0,02		8,96	+ 0,03	
26,10		- 0,03		8,06	+ 0,05	
24,97		- 0,04		7,22	+ 0,02	
25,10		- 0,02		7,07	0	
24,03		- 0,07		6,11	- 0,02	
23,99		- 0,05		5,97	- 0,03	
23,18		- 0,10		5,11	- 0,04	
23,03		- 0,12		4,11	- 0,05	
22,07		- 0,07		4,14	- 0,04	
21,92		- 0,06		2,98	- 0,01	
21,18	- 0,05	2,93		- 0,03		
21,01	- 0,04	2,04		- 0,01		
20,17	0	2,07		0		
19,99	0	7781		1,09	+ 0,03	
7781	19,91			+ 0,03	0,97	+ 0,06
	19,07			+ 0,02	0,18	+ 0,03
	18,90	+ 0,03				

Таблица IV

Третий эталонный набор

№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	
7759	99,12	-0,01	7788	82,99	+0,01	
	99,12	-0,01		82,98	+0,02	
	97,92	+0,02		82,02	-0,01	
	97,91	+0,02		82,01	0	
	96,99	+0,01		81,01	-0,01	
	96,99	0		81,00	-0,01	
	96,00	+0,01		80,04	-0,02	
	95,98	+0,02		80,03	-0,03	
	94,94	+0,04		7757	80,09	-0,07
	94,94	+0,04			80,07	-0,07
	93,97	+0,03	78,99		-0,06	
	93,95	+0,04	78,98		-0,05	
	93,03	+0,03	78,00		-0,05	
	93,02	+0,03	77,99		-0,05	
	91,94	+0,04	77,04		-0,04	
	91,93	+0,04	77,03		-0,05	
	91,01	+0,02	76,01		-0,03	
	91,01	+0,02	76,00		-0,03	
	7788	89,97	+0,01	75,07	-0,05	
		89,96	0	75,04	-0,04	
89,92		+0,06	74,04	-0,01		
89,91		+0,05	74,03	-0,01		
88,94		+0,05	73,08	-0,01		
88,93		+0,05	73,07	-0,01		
87,95		+0,05	72,05	0		
87,95		+0,04	72,04	0		
86,88		+0,04	71,02	+0,04		
86,87		+0,05	71,01	+0,04		
85,96		+0,03	70,10	+0,01		
85,96		+0,02	70,07	+0,02		
84,98		+0,02	7756	69,93	+0,18	
84,96		+0,02		69,90	+0,19	
84,02	+0,03	69,00		+0,16		
84,01	+0,03	68,98		+0,17		

Продолжение

№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	№ арео-метра	Отчет по шкале арео-метра	Поправки	
7756	68,04	+ 0,14	7775	50,97	- 0,04	
	68,03	+ 0,13		50,98	- 0,05	
	66,96	+ 0,09		50,02	- 0,05	
	66,93	+ 0,10		50,00	- 0,06	
	65,99	+ 0,06		7784	49,89	+ 0,08
	65,97	+ 0,06			49,87	+ 0,07
	65,00	+ 0,03			48,97	+ 0,07
	64,98	+ 0,02			48,95	+ 0,07
	64,96	+ 0,02				
	63,97	+ 0,05			47,93	+ 0,08
	63,94	+ 0,04	47,90		+ 0,08	
	63,03	+ 0,04	46,92		+ 0,09	
	63,01	+ 0,05	46,90		+ 0,08	
	62,01	+ 0,06	45,94		+ 0,09	
	61,99	+ 0,07	45,90	+ 0,09		
	61,00	+ 0,08	44,91	+ 0,10		
	60,99	+ 0,07	44,88	+ 0,09		
	59,89	+ 0,08	43,99	+ 0,09		
	59,85	+ 0,08	43,97	+ 0,08		
	7775	59,95	+ 0,02		43,02	+ 0,07
59,91		+ 0,02		42,98	+ 0,07	
59,06		- 0,02		41,96	+ 0,08	
59,04		- 0,02		41,93	+ 0,08	
58,06		- 0,04		40,98	+ 0,07	
58,03		- 0,03		40,94	+ 0,08	
57,03		- 0,03		39,96	+ 0,07	
57,01		- 0,03		39,93	+ 0,06	
56,06		- 0,03	7753	40,06	- 0,03	
56,04		- 0,03		40,02	- 0,03	
55,02		- 0,01		39,03	0	
54,99		0		39,00	+ 0,01	
54,04		- 0,02		38,05	+ 0,02	
54,02		- 0,02		38,02	+ 0,01	
53,00		- 0,03		36,96	0	
52,98		- 0,02		36,93	0	
52,00		- 0,03		35,97	- 0,01	
51,98		- 0,03		35,94	0	

Окончание

№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	№ ареометра	Отчет по шкале ареометра	Поправки	
7753	35,08	- 0,02	7762	22,12	- 0,12	
	35,05	- 0,03		21,95	- 0,09	
	34,02	0		21,22	- 0,09	
	33,99	- 0,02		21,04	- 0,07	
	33,00	- 0,02		20,17	0	
	32,98	- 0,03		19,98	+ 0,01	
	31,98	- 0,03		7751	20,09	+ 0,08
	31,96	- 0,04			19,91	+ 0,08
					19,89	+ 0,05
					19,05	+ 0,04
					18,88	+ 0,05
					18,14	+ 0,04
					18,17	+ 0,06
	7762	30,16			- 0,19	16,90
30,06		- 0,21	17,13		+ 0,04	
29,91		- 0,17				
29,20		- 0,16	16,03		+ 0,03	
29,06		- 0,18	15,99		+ 0,03	
28,08		- 0,19	14,89		+ 0,03	
28,05		- 0,19	15,25		+ 0,02	
27,15		- 0,16	14,17	+ 0,04		
27,23		- 0,13	14,07	+ 0,02		
27,14		- 0,16				
26,30		- 0,09	12,94	+ 0,01		
26,16		- 0,09	13,11	0		
25,13		- 0,05	12,08	+ 0,06		
24,99		- 0,06	11,98	+ 0,06		
25,03	- 0,07					
23,90	- 0,06	11,01	+ 0,06			
24,02	- 0,08	10,97	+ 0,05			
23,21	- 0,13	9,81	+ 0,14			
		9,98	+ 0,12			

Примечание. Ареометр из этой серии за № 7790 для пределов шкалы от 0 до 10%, вследствие полученного в процессе работы повреждения, сдан для исправления, и данные об его поправках будут определены дополнительно.

Как видно из этих таблиц, величины поправок, выведенных на основании двукратных наблюдений, в главной массе почти тождественны, или же с незначительной разницей, не выходящей из пределов ошибки наблюдения. Что же касается величины поправок для каждого цифрованного деления шкалы ареометра, то в большинстве случаев поправки невелики, не превышают половины наименьшего деления шкалы ($\pm 0,05\%$), в редких случаях доходят до одного деления ($\pm 0,1\%$) и в единичных случаях приближаются к двум делениям ($\pm 0,2\%$).

Ареометрическая лаборатория ВИС.

ÉTALONNAGE DES ALCOOLOMÈTRES EN VERRE

Par I. I. Kouznétzov

(Résumé)

Le présent article décrit la méthode et les résultats de l'étalonnage des alcoolomètres pour toute l'échelle de 0 à 100%.

Dans ce but on avait pris trois complètes identiques d'alcoolomètres-étalons, exécutés sur la commande du Laboratoire aréométrique de l'Institut de Métrologie et de Standardisation de l'U. R. S. S. dans l'atelier de verrerie de l'I. M. S. en verre normal XVI^m de fabrication soviétique. Chaque complet se composait de 10 alcoolomètres embrassant l'échelle de 0% à 100% (10% sur chaque échelle) avec subdivision minimum de 0,1%. Bien qu'on ait introduit actuellement pour tous les instruments de précision dans l'U. R. S. S. la température normale de 20°C, on a établi provisoirement pour les alcoolomètres la température normale de 15°C à cause des conditions particulières de l'industrie vinicole et alcoolique. On avait adopté pour l'étalonnage la méthode du pesage hydrostatique, d'après le procédé de Borda.

Le poids et le volume réels à 15°C de la flotte en verre dont on se servit dans ce but ont été déterminés par 14 pesages dans l'air et dans l'eau, ces pesages étant effectués à de différentes températures de différentes pressions et de différents degrés d'humidité de l'air. A la fin de ce travail la flotte a été de nouveau pesée deux fois, et les valeurs calculées G et V à 15°C confirmèrent les valeurs moyennes, admises pour la détermination de densités des solutions hydro-alcooliques et sulfo-vineuses. Les pesages hydrostatiques étaient effectués dans une solution, la densité de laquelle correspondait à chaque division chiffrée de l'échelle de l'alcoolomètre, c'est-à-dire à chaque 1%. Dans le but du contrôle le pesage pour chaque point étudié se faisait deux fois, et ainsi on avait fait 243 observations pour la détermination de la densité des solutions hydro-alcooliques et sulfo-vineuses. Toutes les corrections obtenues, déterminées avec la précision de 0,01% sont données dans les tableaux.

СТЕКЛЯННЫЙ СПИРТОМЕР КОНСТРУКЦИИ

В. А. ВЕЛИКАНОВА¹

И. И. Кузнецов

Для определения крепости водноспиртовых растворов во всех официальных случаях точного учета спирта в настоящее время применяется металлический с 10 гирьками спиртомер, введенный в практику еще в семидесятых годах прошлого столетия.

В 1927 г. старший метролог Главной Палаты мер и весов, ныне покойный, В. А. Великанов сконструировал стеклянный спиртомер с 10 гирьками, аналогичный по типу и сходный по наружному виду с металлическим спиртомером, но отличающийся от последнего тем, что гирьки надеваются на верхний конец стержня, а не на нижний, как у металлического спиртомера, и следовательно, не погружаются в жидкость. Девять спиртомеров, построенных в 1927 г. по Траллесу для температуры 15,56° С, и 5 спиртомеров, построенных в 1929 г. по новым плотностям водноспиртовых растворов для температуры 15°С, были исследованы в ареометрической лаборатории ВИМС.

Описание стеклянного спиртомера

Стеклянный спиртомер с 10 верхними гирьками представляет собой стеклянный ареометр. Прибор состоит из почти правильной формы шарика с припаянными к нему сверху и внизу полыми цилиндрическими стержнями. Более короткий нижний стержень оканчивается шарообразной балластной камерой, наполненной ртутью и заставляющей спиртомер плавать в жидкости в строго вертикальном положении. В верхнем стержне вложена и прочно укреплена полоска бумажки, свернутая в трубочку и проходящая через шарообразное тело прибора до самой балластной камеры. На этой трубочке нанесены две тождественных шкалы и, кроме того, название прибора, фабричный номер и фирма.

¹ Настоящая статья печатается с целью обратить внимание заинтересованных организаций на возможность избежать затруднений в снабжении промышленности необходимыми для нее точными спиртомерами, путем изготовления этих приборов из недефицитного материала (стекла). *Ред.*

Шкала состоит из 10 больших, равных между собою делений, обозначенных цифрами, начиная снизу, 0, 1, 2, ..., 10. Под нижнюю нулевою чертою навесено число 100. Каждое из этих делений подразделено на пять малых равных делений.

К спиртомеру приложено 10 круглых гирек в форме шайб, обозначенных числами 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90.

Вес гирек рассчитан так, что при навешивании гирьки на спиртомер она погружает его либо до нижней черты на стержне, если жидкость имеет процентный состав, соответствующий надписи на гирьке (10, 20% и т. п.), либо до верхней черты, если процентный состав жидкости на 10% больше означенного на гирьке. Например, гирька с обозначением „90“ погружает спиртомер до нижней черты в 90% спиртовом растворе, а та же гирька, надетая на спиртомер, находящийся в чистом 100% спирте, погружает его до верхней черты.

Гирьки изготовлены из латуни и вызолочены. Каждая гирька может навешиваться на конец верхнего стержня, на котором имеется кольцевое утолщение. Таким образом стеклянный спиртомер может быть употреблен с одною из десяти гирек, или вовсе без гирьки и, следовательно, соединяет в себе 11 приборов различного веса для измерения крепостей всех водноспиртовых растворов от 0 до 100%. Номер спиртомера выставляется также на принадлежащих ему гирьках. Гирьки от одного спиртомера не могут быть употребляемы с другим таким же спиртомером, так как веса гирек вычислены индивидуально по весу самого прибора.

Размеры и вес спиртомеров следующие: общая длина прибора около 220 мм; длина шкалы, имеющей 50 наименьших подразделений, около 65 мм; следовательно, каждое деление составляет приблизительно 1,3 мм; диаметр шарообразного тела около 48 мм, диаметр верхнего стержня около 5 мм и нижнего стержня около 6 мм. Вес спиртомера без гирек около 50 г. Спиртомеры изготовлены из стекла № 23 завода „Дружная Горка“; коэффициент кубического расширения стекла принят равным 0,0000244.

В основание конструкции описанных спиртомеров положены следующие расчеты, приведенные В. А. Великановым в специальной его записке от 24 января 1929 г.

Обозначим через V —объем нижней части спиртомера до первого нижнего деления шкалы при 15°C , v —объем стержня от нижнего до верхнего деления шкалы при 15°C , P —вес спиртомера, $P_0, P_{10}, P_{20}, \dots, P_{90}$ —веса гирек 0, 10,

20...90, $D_0 = 1$ — плотность воды при 15°C по отношению к воде при 15°C , D'_0 — плотность воды при 15°C по отношению к воде при 4°C , $D_{10}, D_{20} \dots D_{90}, D_{100}$ — плотности предельных водноспиртовых растворов, с содержанием 10, 20...90, 100% спирта при 15°C по отношению к воде при 15°C .

На основании уравнения равновесия плавающего ареометра, имеем при погружении спиртомера до нижней черты ряд следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} P &= V \cdot D_{100} \cdot D'_0 \text{ (без гирьки)} \\ P + p_{90} &= V \cdot D_{90} \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 90)} \\ \dots \dots \dots \\ P + p_{10} &= V \cdot D_{10} \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 10)} \\ P + p_0 &= V \cdot D_0 \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 0)} \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

При погружении спиртомера до верхней черты:

$$\left. \begin{aligned} P + p_{90} &= [V + v] \cdot D_{100} \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 90)} \\ \dots \dots \dots \\ P + p_{10} &= [V + v] \cdot D_{10} \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 10)} \\ P + p_0 &= [V + v] \cdot D_0 \cdot D'_0 \text{ (с гирькой 0)} \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

Сравнивая между собою соответствующие равенства [1] и [2], находим:

$$\begin{aligned} [V + v] \cdot D_{100} &= V \cdot D_{90} \\ \dots \dots \dots \\ [V + v] \cdot D_{20} &= V \cdot D_{10} \\ [V + v] \cdot D_{10} &= V \cdot D_0 \end{aligned}$$

Откуда получаем:

$$\frac{V + v}{V} = \frac{D_{90}}{D_{100}} = \dots \frac{D_{10}}{D_{20}} = \frac{D_0}{D_{10}}$$

Обозначив для краткости $\frac{V + v}{V} = x$, приходим к следующим последовательным равенствам:

$$\left. \begin{aligned} D_{90} &= D_{100} \cdot x \\ D_{20} &= D_{90} \cdot x = D_{100} \cdot x^2 \\ \dots \dots \dots \\ D_{10} &= D_{20} \cdot x = D_{100} \cdot x^3 \\ D_0 &= D_{10} \cdot x = D_{100} \cdot x^{10} \end{aligned} \right\} \dots (3)$$

Эти формулы служат для определения плотностей предельных водноспиртовых растворов по данной плотности предельного раствора D_{100} . Действительно, так как $D_0 = 1$, то из последнего равенства (3) находим

$$x = \sqrt[10]{\frac{1}{D_{100}}} \dots \dots \dots (4)$$

Зная значение плотности предельного спирта D_{100} , можно по выведенной формуле [4] определить значение постоянной величины x , т. е. отношение

$$\frac{V+v}{V} = \frac{D_0}{D_{10}} = \frac{D_{10}}{D_{20}} \dots \dots \dots$$

Для определения веса каждой гирьки делим каждое из уравнений [1] на первое из них. Приняв во внимание уравнения [3], получим:

$$\frac{P+p_{10}}{P} = \frac{D_{10}}{D_{100}} = x; \quad \frac{P+p_{20}}{P} = \frac{D_{20}}{D_{100}} = x^2 \text{ и т. д.}$$

$$\frac{P+p_0}{P} = \frac{D^0}{100} = x^{10}$$

Из этих уравнений и получаем веса гирек:

$$p_{90} = P(x-1)$$

$$p_{80} = P(x^2-1)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$p_{10} = P(x^9-1)$$

$$p_0 = P(x^{10}-1)$$

Для определения плотностей, соответствующих промежуточным цифрованным делениям шкалы, рассмотрим уравнения равновесия спиртомера в трех его положениях с одной и той же гирькою, которую обозначим значком k , а именно: а) в положении, когда спиртомер погружен до нижнего деления шкалы, б) до верхнего деления и в) до некоторого промежуточного n -го деления.

Обозначим через D_k —плотность спирта в первом случае; D_{k+10} во втором и D_{k+n} — в третьем.

Тогда соответственно условию равновесия получим следующие равенства:

$$P+p_k = VD_k \cdot D_0$$

$$P+p_k = (V+v) \cdot D_{k+10} D$$

$$P+p_k = \left(V + \frac{v}{10} n \right) \cdot D_{k+n} \cdot D_0$$

Сравнивая последние два равенства с первым, найдем:

$$(V+v) \cdot D_{x+10} = V \cdot D_x$$

$$\left(V + \frac{v}{10}n \right) \cdot D_{x+n} = V \cdot D_x$$

Из первого равенства получим

$$[V+v] = V \cdot x$$

или

$$V[1-x] = -v$$

Из второго равенства получим

$$V(D_{x+n} - D_x) = -\frac{vn}{10} D_{x+n}$$

Разделив второе на первое, получим:

$$\frac{D_{x+n} - D_x}{1-x} = \frac{n}{10} \cdot D_{x+n}$$

Откуда:

$$D_{x+n} = \frac{D_x}{1 + \frac{n}{10}[x-1]} \dots\dots (5)$$

По этой формуле вычисляются плотности для различных значений n , отчитываемых на шкале спиртомера.

Исследование спиртомеров

Исследование спиртомеров, построенных по Траллесу, производилось путем сличения их с металлическим спиртомером при одновременном погружении их в один и тот же водноспиртовой раствор с каждой гирькой на 3 точках шкалы: верхней, средней и нижней. Было произведено сличение 31 точки на протяжении шкалы крепостей от 0% до 96%. Сличение обнаружило, что в водноспиртовых растворах большой и средней крепости абсолютная величина отклонений в показаниях стеклянных спиртомеров от показаний металлического в огромном большинстве случаев колебалась в пределах от 0 до 0,16%, что соответствует расхождению в отчетах около половины наименьшего подразделения шкалы. Для слабых водноспиртовых растворов, особенно при употреблении гирек 10 и 0, это расхождение доходит до 0,61%, что соответствует почти двум делениям шкалы.

Результаты исследований приводятся в таблице I.

Таблица I

№ гири	Отчет по шкале металлического спиртомера	Поправки к стеклянным спиртомерам в ‰								
		№ 1003	№ 1004	№ 1006	№ 1007	№ 1008	№ 1009	№ 1010	№ 1011	№ 1012
Без гирь- ки	96,10	0	0	+0,01	0	-0,01	0	0	0	-0,02
90	95,85	0	0	+0,02	0	-0,02	0	+0,01	+0,02	-0,01
90	94,20	+0,02	+0,03	+0,05	+0,03	0	+0,03	+0,04	+0,03	+0,04
90	92,11	+0,01	+0,03	+0,06	+0,03	+0,01	+0,02	+0,03	+0,05	+0,04
80	91,00	-0,02	-0,02	0	+0,02	+0,02	+0,01	+0,03	+0,04	0
80	88,62	-0,02	-0,04	-0,01	-0,01	-0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,01
80	86,34	+0,01	+0,04	+0,03	+0,08	+0,08	+0,10	+0,10	+0,10	+0,09
70	85,11	+0,04	+0,03	+0,10	+0,04	+0,03	+0,03	+0,04	+0,05	+0,03
70	82,51	+0,01	+0,05	+0,08	+0,05	0	+0,03	+0,05	+0,07	+0,05
70	79,91	-0,05	-0,04	-0,04	-0,02	-0,04	-0,04	+0,01	-0,02	-0,03
60	79,30	+0,01	+0,01	+0,04	+0,02	0	-0,02	+0,01	+0,02	0
60	76,46	-0,02	0	+0,05	+0,02	-0,03	+0,01	+0,02	+0,04	+0,02
60	73,30	-0,03	-0,03	0	-0,03	-0,06	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03
50	71,97	-0,01	-0,01	0	-0,01	-0,03	-0,03	-0,01	-0,01	-0,03
50	69,41	-0,04	-0,04	+0,02	-0,03	-0,03	-0,03	0	+0,03	-0,01
50	65,66	-0,01	0	+0,03	-0,01	0	+0,02	+0,02	+0,02	-0,01
40	64,60	+0,03	+0,03	+0,06	+0,06	+0,03	+0,06	+0,06	+0,06	+0,05
40	61,30	+0,04	+0,06	+0,08	+0,04	+0,01	-0,04	+0,08	+0,08	+0,06
40	57,14	-0,04	+0,02	+0,06	0	-0,04	+0,02	+0,04	+0,04	0
30	55,86	-0,11	-0,11	-0,06	-0,09	-0,11	-0,11	-0,08	-0,08	-0,09
30	52,18	-0,06	-0,04	-0,04	-0,05	-0,10	-0,04	-0,05	-0,04	-0,05
30	47,99	-0,10	-0,05	-0,03	-0,05	-0,08	-0,05	-0,03	-0,03	-0,05
20	46,20	-0,10	-0,10	-0,08	-0,10	-0,10	-0,10	-0,06	-0,06	-0,10
20	42,35	-0,06	-0,04	+0,03	-0,04	-0,02	-0,02	+0,01	+0,01	-0,02
20	35,29	-0,07	-0,07	+0,02	-0,16	-0,16	-0,04	-0,07	-0,07	-0,14
10	33,79	-0,11	-0,11	-0,02	-0,08	-0,11	-0,08	-0,05	-0,05	-0,11
10	28,60	-0,22	-0,19	-0,19	-0,12	-0,22	-0,26	-0,19	-0,22	-0,22
10	19,86	-0,37	-0,37	-0,34	-0,21	-0,37	-0,25	-0,25	-0,25	-0,17
0	13,94	-0,20	-0,13	-0,05	-0,09	-0,24	-0,13	-0,16	-0,20	-0,24
0	4,33	-0,58	-0,61	-0,58	0,61	-0,61	-0,58	-0,58	-0,61	-0,61
0	0,00	-0,50	-0,47	-0,36	-0,50	-0,50	-0,50	-0,47	-0,33	-0,39

Таблица II

Гидростатические взвешивания		№ гири	Стекланные спиртомеры		Металлические спиртомеры	
Плотность	%		Поправки в ‰		Поправки в ‰	
			№ 1015	№ 1016	№ 16524	№ 16525
0,81089	96,22	Без гири	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,03	+ 0,02
0,81094	96,21	.	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,03	+ 0,02
0,81999	93,88	90	+ 0,03	- 0,01	+ 0,03	0
0,82001	93,87	90	+ 0,03	- 0,01	+ 0,03	+ 0,02
0,83724	88,86	80	+ 0,03	- 0,01	+ 0,02	+ 0,02
0,83724	88,86	80	+ 0,04	0	+ 0,03	+ 0,03
0,85485	83,07	70	+ 0,04	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,05
0,85490	83,05	70	+ 0,03	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,03
0,87251	76,67	60	+ 0,04	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,05
0,87255	76,65	60	+ 0,04	+ 0,01	+ 0,04	+ 0,04
0,89148	69,22	50	+ 0,07	+ 0,03	+ 0,06	+ 0,05
0,89151	69,21	50	+ 0,07	+ 0,04	+ 0,07	+ 0,06
0,90995	61,38	40	+ 0,08	+ 0,04	+ 0,07	+ 0,06
0,90999	61,36	40	+ 0,09	+ 0,04	+ 0,07	+ 0,06
0,92890	52,52	30	+ 0,09	+ 0,06	+ 0,10	+ 0,08
0,92894	52,50	30	+ 0,09	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,07
0,94837	41,81	20	+ 0,12	+ 0,05	+ 0,12	+ 0,18
0,94841	41,79	20	+ 0,10	+ 0,05	+ 0,10	+ 0,14
0,94847	41,75	20	+ 0,09	+ 0,03	+ 0,08	+ 0,13
0,96861	26,43	10	+ 0,10	- 0,04	+ 0,10	+ 0,16
0,96865	26,40	10	+ 0,10	- 0,03	+ 0,15	+ 0,18
0,98949	6,91	0	- 0,21	- 0,27	+ 0,09	+ 0,09
0,98946	6,93	0	- 0,19	- 0,22	+ 0,17	+ 0,17
0,98948	6,91	0	- 0,21	- 0,27	+ 0,31	+ 0,28

Из пяти спиртомеров, построенных по плотностям водноспиртовых растворов 1927 г. для температуры 15°C , после тщательного наружного осмотра, были отобраны два спиртомера за №№ 1015 и 1016, которые одновременно с двумя новыми металлическими спиртомерами за №№ 16524, и 16525, изготовленными в мастерских ВИМС также по новым плотностям водноспиртовых растворов для температуры 15°C , были подвергнуты исследованию в отношении своих показаний способом гидростатического взвешивания.

Исследование спиртомеров производилось дважды на одной средней точке шкалы с каждой гирькой, а также без гирьки.

Вывод окончательных поправок к исследованным спиртомерам произведен путем определения разности между крепостями, полученными ареометрическим способом и способом гидростатического взвешивания при одной и той же нормальной температуре 15°C . Так как отчеты по шкале спиртомеров производились с точностью до 0,1 наименьшего деления шкалы, т. е. с точностью до 0,02%, то и выведенные поправки даются с этой же точностью.

В таблице II приведены поправки к исследованным спиртомерам, выраженным в процентах. Как видно из этой таблицы, найденные поправки для стеклянных и металлических спиртомеров почти тождественны, по своей абсолютной величине незначительны и только в слабых спиртах достигают до 0,2%, что объясняется неудовлетворительным смачиванием стержня слабым спиртом.

А реометрическая лаборатория ВИМС

ALCOOLOMÈTRE EN VERRE MODELE V. A. VFLIKANOV

Par L. I. Kouznetzov

(Résumé)

Le présent article traite les résultats de l'étude de l'alcoolomètre de verre avec dix poids supérieurs, modèle Velikanov, qui pourrait remplacer l'appareil analogue. — l'alcoolomètre métallique avec 10 poids inférieurs.

Dans ce but on avait pris deux alcoolomètres de verre et deux alcoolomètres métalliques et on les avait étudiés parallèlement dans les solutions hydro-alcooliques par la méthode de pesage hydrostatique d'après le procédé de Borda. Les résultats de l'étude montrent que l'alcoolomètre de verre modèle Velikanov ne cède pas en précision à l'alcoolomètre métallique.

НЕКРОЛОГИ

М. С. Вревский

29 мая 1929 г. скончался после нескольких месяцев тяжелой и мучительной болезни Михаил Степанович Вревский; скончался в расцвете умственных сил, полный широких планов будущих экспериментальных работ и окруженный воспитанными им и талантливыми учениками. Для русской физической химии эта безвременная кончина представляет необыкновенно тяжелую утрату.

Короткая жизнь М. С. не богата внешними событиями. Он родился 12 февраля 1871 г., окончил среднее образование в Appen-Schule (в Петербурге) и в том же году, осенью он поступил на естественное отделение физико-математического факультета СПбургского Университета и окончил его в 1896 г. После двухлетнего перерыва, вызванного отбыванием воинской повинности, М. С. вернулся в родной Университет (в 1898 г.), сначала в качестве личного ассистента Д. П. Коновалова, затем заведующим небольшой лабораторией физической химии, основанной Е. В. Биром, и лектором приват-доцентского курса физической химии и, наконец, профессором. На короткое время М. С. ездил в Париж к Le Chatelier в Сорбонну, по данную ему экспериментальную тему „Диссоциация окислов железа“ не успел окончить. Свою первую работу: „Теплоемкость растворов хлористого кобальта в связи с явлениями окрашивания“ (Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 31, 164-171) М. С. напечатал в 1899 г.; в 1911 г. он защитил магистерскую диссертацию „О составе и упругости пара растворов“ (СПБ, 1—79, 1911), а в 1916 г. докторскую „Изучение растворов при разных температурах“.

Здесь не место излагать подробно содержание этих и последующих трудов М. С., но некоторые характерные черты его научной деятельности мне хотелось бы отметить и тут. Мягкий, и я сказал бы, бесконечно деликатный в личном обращении, М. С. обладал твердым характером и громадной выдержкой в достижении раз намеченной цели; эти редкие качества сказываются во всех его работах. На сколько я понимаю, два человека имели влияние на направление его

научной деятельности: это—его первый учитель, Д. П. Коновалов, и впоследствии—Le Chatelier.

Первый, бывший в расцвете своей деятельности, когда в его лабораторию поступил М. С., заинтересовал последнего своими работами в области растворов, что было несравненно важнее для начинающего ученого. Он воспитал у него убеждение в необходимости опытного решения вопросов и выработал в нем выдающееся умение ставить таковые.

Le Chatelier укрепил у М. С. и далее развил умение рассматривать химические явления с чисто термодинамической точки зрения. Последняя доступна при самостоятельных работах далеко не всем; в приложении к химическим превращениям она требует количественного изу-



Проф. М. С. Вревский. Род. 12/II 1871 г., умер 29/V 1929 г.

чения изменений таких величин, измерение которых трудно осуществимо. Но М. С. был в этом отношении „the right man in the right place“, он был редко одарен духовно в преодолении экспериментальных затруднений, обладал выдающимся талантом и при его выдержке и настойчивости преодолевал тут такие препятствия, перед которыми отступали другие.

М. С. прицелился за изучение систем, образованных водой и спиртами: метиловым, этиловым и пропиловым и результаты опубликовал в своей магистерской диссертации. Он не ограничивается, однако, определением суммарного давления пара систем, а устанавливает опытным состав жидкостей и их паров, т. е. определяет парциальные давления слагаемых в парообразном состоянии и открывает, что в согласии с законом Гиббса-Ле Шателье—направление, в котором смещается под влиянием температуры равновесие, зависит от величин скрытых теплот испарения из раствора каждого из слагаемых, а именно, он показывает, что

при повышении температуры испарения раствора (состав его дан), в парах возрастает относительное содержание того слагаемого, испарение которого из раствора связано с большой затратай энергии.¹ Затем он выясняет (1. с. 46), что в точках максимумов и минимумов кривых Коновалова выделение из раствора в пар или, вообще говоря, из одной фазы в другую, с ней существующую, молекулы того и другого слагаемого сопровождается затратой равных количеств тепла, откуда следует, что в этих точках молекулы обоих слагаемых эквиваленты в тепловом отношении и могут замещать друг друга без нарушения запаса энергии системы. Наконец, им установлено, что при изменении температуры растворов, а следовательно, и давлений, кривая упругости пара которых имеет максимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в том же направлении, а при изменении температуры растворов, кривые упругости пара которых имеют минимум, состав пара раствора и состав нераздельно кипящей смеси изменяются в противоположных направлениях (1. с. 55). Этим положениям, которые, само собою понятно, могут быть распространены на многие ряды аналогичных явлений, М. С., по справедливости, придавал большое значение. Уже из этого беглого изложения видно, какой значительный шаг вперед был сделан в этой области М. С.: он заменил качественные связи явлений давления паров, выясненные Д. П. Коноваловым, количественными. Замена опиралась притом не на одни теоретические соображения: была выработана соответствующая методика опытов, позволявшая судить о том, насколько термодинамически предвидимое подтверждается опытными данными. Но чтобы составить себе хотя бы приблизительное представление о массе упорного труда, которую потребовал этот шаг от М. С. и об остроумии его решения, надо прочесть обе работы, его и Д. П. Коновалова, подряд и сравнить элементарную простоту аппаратуры, кратковременность отдельных опытов и т. д., какими мог довольствоваться Д. П., и громадное усложнение этой аппаратуры, продолжительность отдельных опытов, ряды вспомогательных данных (напр. таблиц коэффициентов светопреломления его смесей) и т. д., на которых пришлось остановиться М. С. после очень длинного ряда неудачных попыток найти более простое решение поставленной задачи. Должно отметить еще одну ценную сторону этой работы: она изложена безукоризненно, просто, ясно

¹ О составе и упругости пара раствора, стр. 42. СПб, 1911.

и при полном отсутствии того, что Н. Poincaré называет „*hypothèses indifférentes*“.¹ Все остальные работы М. С. представляют, с одной стороны, логическое развитие тех или иных пунктов, намеченных в этой работе, а с другой — они дают и новые методы решения поставленных вопросов, а так как эти методы опубликовывались им после тщательной и многосторонней проверки на разнообразном материале, то они явились и окончательными приобретениями науки.²

В Главную палату мер и весов М. С. был приглашен осенью 1924 г., когда Палата решила приступить к реформе алкоголометрии, и при ней была для этой цели образована особая комиссия.³ Избранный председателем М. С. организовал ее работы. Под его руководством и при его деятельном участии были изучены: история вопроса и тот литературный материал, который должен был принят во внимание при установлении основ новой алкоголометрии. Критическое сравнение этих данных скоро привело членов комиссии к убеждению, что в области водных растворов, заключающих от 35% и до 100% спирта, наибольшего доверия заслуживают данные, опубликованные Д. И. Менделеевым в его докторской диссертации: „Рассуждение о соединении спирта с водой“ (СПБ, 1865 г.), и что недостающие данные для плотностей более слабых растворов могут быть восполнены данными работы Вашингтонского Бюро Стандартов, произведенной под руководством проф. Осборна.⁴ Необходимо было далее ввести в температурные данные Д. И. Менделеева поправки для перехода на водородную шкалу, привести удельные веса, соответствующие этим температурам, к целым числам градусов: 10°, 15°, 20° и 30° и исправить на плотности воды при этих температурах по Шарррис, вместо принятых у Д. И. плотностей воды по Корр'у. Наконец, необходимо было найти интерполяционные формулы, которые обнимали бы собой возможно большее число полученных цифр.

¹ Н. Poincaré. *La Science et l'Hypothèse*, 180, Paris, 1903.

² Краткая биография М. С. напечатана в Ж. Прикладной химии Р. Ф.-Х. Общ., т. 2, вып. 6, 1929 г.

³ В состав комиссии вошли: старшие метрологи В. А. Великанов, А. Н. Георгиевский, М. В. Ильин и А. А. Поликарпов. Приглашены: М. С. Вревский, Б. М. Коялович, А. И. Степанов, С. А. Шукарев и А. И. Горбов.

⁴ I. Osborne, E. C. Mackelvy and H. Bearce. *Density and thermal expansion of Ethyl Alcohol and of its Mixtures with Water*. Bull. Bureau of Standards, 1923.

Найти удачные интерполяционные формулы оказалось, однако, очень затруднительным. Как известно Д. И. передал данные своей пятнадцатиградусной изотермы параболой 10-ой степени. Не говоря о том, что нахождение соответственных парабол, вероятно, тоже 10-ой степени для 4 других изотерм, представляло громадную счетную работу, комиссия не решалась предпринять ее и потому, что считала подобные уравнения слишком сложными, едва-ли отвечающими существу дела. После ряда неудач, работа двинулась вперед, когда М. С. предложил интерполировать не длинные числа Менделеева, а пользоваться следующими координатами. За абсциссы он предложил принимать отношение количества спирта к количеству воды, а за ординаты — разность между плотностью смеси и плотностью безводного спирта при той же температуре, и для удобства построения умножать эту разность на 1000. Таким образом, если обозначить через p весовой процент этанола в данной смеси, через D ее плотность при температуре опыта, а через S плотность безводного спирта, то координаты М. С.:

$$x = \frac{p}{100-p}$$

$$y = 1000 (D - S).$$

Выбор абсциссы не так важен; цифры идут даже глаже, если для абсциссы брать отношение количества воды к спирту, т. е. положить $x = \frac{100-p}{p}$, как посоветовал потом Д. П.

Коновалов. Выбор же ординаты в высшей степени важен; он не только применяется тут впервые, но и вносит совершенно новые точки зрения и намечает пути исследования до сих пор неизвестные. Опытные данные с этими ординатами приобретают большую стройность, так как приращение плотности смесей, т. е. величина y оказывается мало зависящей от температуры: до 70% спирта она слегка растет с ее изменением от 0° до 30°; около 70° спирта величина y не зависит от температуры (Б. М. Коновалович), а после 70% и до 100% она едва заметно падает с повышением температуры.

На долю М. С. выпала не только окончательная редакция отчета о работах комиссии по алкоголометрии, но и не-легкая дискуссия, которую пришлось вести в Москве по поводу таблицы плотностей растворов спирта 1927 г. в Московском научно-исследовательском институте и комиссии Н. Т. У. Закончилась однако дискуссия тем, что таблицы

плотностей водноспиртовых растворов, опубликованные Главной палатой мер и весов в 1927 г., были признаны официальными, и на их основании были далее составлены и опубликованы, при участии еще М. С., новые алкологометрические таблицы.

В лице М. С. Главная палата мер и весов (ныне ВИМС) лишилась выдающегося по обширности знаний и по строго логическому складу ума ученого, обладавшего редким по ясности критическим талантом и не менее редким мастерством эксперимента; мы же ближайшие сотрудники покойного, мы — сверх всего этого — потеряли прекраснейшего человека в самом широком смысле этого слова, к которому нельзя было не питать самой искренней и самой глубокой привязанности. Эта потеря наиболее тяжелая.

А. И. Горбов

В. А. Великанов

Василий Александрович Великанов родился в 1866 г. в Одессе. Там же он получил образование в реальном училище и кроме того окончил курс в музыкальной школе. По окончании среднего образования поступил в СПбургский Технологический институт и успешно окончил его в 1893 г. с званием инженера-технолога. В том же году начинается его служебное поприще на электротехническом заводе в Тентелеве, в Петербурге. В следующем 1894 г. В. А. едет в Луганск на постройку патронного завода. В 1895 г., возвратившись в Петербург, он получает назначение на должность инспектора и преподавателя механики в ремесленном училище Русского технического общества. В 1896 г. В. А. поступает на службу в Технический комитет Главного управления неокладных сборов, где заведует мастерскими по изготовлению и ремонту



Инж.-техн. В. А. Великанов.
Род. в 1866 г., умер в 1930 г.

контрольных спиртомерных снарядов и других приборов для акцизных целей. С тех пор до самой кончины служба В. А. протекала в Техническом комитете, а по ликвидации этого комитета (в 1920 г.) — в Главной палате мер и весов (ныне ВИМС). Кроме этого с 1898 г. В. А. состоял преподавателем технического черчения в Технологическом институте.

Таковы с внешней стороны биографические данные В. А. Великанова.

Облик В. А., как работника и человека, можно характеризовать прежде всего тем, что он выделяется своей высокой технической одаренностью и особым умением глубоко, точно и, что особенно важно, удивительно просто подойти к решению самых сложных вопросов техники, о чем свидетельствуют его многочисленные изобретения и усовершенствования, получившие официальное признание и осуществление и относящиеся к самым разнообразным отраслям технических знаний, начиная с чрезвычайно остроумного и точного прибора для объемного измерения жидкостей, получившего золотую медаль на всемирной выставке в Турине (1911 г.), и кончая его экономической керосиновой лампочкой, которую после войны освещалась чуть ли не половина России.

Заведуя мастерскими Технического комитета, а в последние годы — стеклодувной мастерской Главной палаты мер и весов, В. А. проявлял в высокой степени ценный дар — спокойно и твердо, без всяких взысканий, организовать и вести производство, на основе строгого соблюдения трудовой дисциплины.

Не чуждался В. А. и общественной работы и состоял в самые трудные годы (1918—1919) председателем домового комитета, умея с своим обычным тактом согласовать интересы жильцов.

Музыкального образования, полученного им в Одессе, В. А. не забросил. Он несколько лет участвовал в струнном квартете. Его сольные выступления, как талантливого скрипача, несомненно памяты тем кто посещал вечера, устраивавшиеся в б. Главной палате мер и весов.

В лице В. А. ВИМС потерял очень ценного работника, высококвалифицированного специалиста, а мы его товарищи — прекрасного человека.

Скончался В. А. 28 сентября 1930 г.

Список патентованных изобретений В. А. Великанова:

1. Стекломер с 10 гирьками.
2. Прибор для проверки мер жидкостей.
3. Шаблон для надписей на чертежах.

4. Электродвигатель переменного тока с автоматической фрикционной муфтой.
5. Разливная бутылочная машина.
6. Машинка для вращения барабана спиртомерного аппарата.
7. Счетчик оборотов папиросно-гильзовых станков.
8. Машинка для резки сыра.
9. Приспособление автомобильных бензиновых карбюраторов для спиртового топлива.
10. Экономическая керосиновая лампочка „Лилипут“.

Г. Н. Мокеев

В. М. Андреев

Ряды научных работников Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии и стандартизации понесли тяжелую утрату в лице скончавшегося 1 марта 1933 г. ст. научного сотрудника Василия Михайловича Андреева.

В. М. родился в Петербурге 21 (8) апреля 1890 г. Получив среднее образование во 2-м реальном училище, В. М. поступил в 1909 г. в Технологический институт, который окончил в 1916 г. по химическому отделению. Еще в бытность свою студентом старших курсов В. М. выдвинулся и был назначен в 1915 г. заведующим лабораторией минеральной технологии. По окончании института, В. М. был оставлен при нем и в своей дальнейшей научной и педагогической деятельности был неразрывно связан с институтом вплоть до его преобразования в 1931 г. С 1923 г. В. М. состоял ассистентом академика Д. П. Ковалова по кафедре мине-



Инж.-химик В. М. Андреев.
Род. 21/VIII 1890 г., умер 1/III 1933 г. ?

ральной технологии, а с 1926 г. работал одновременно и у профессоров М. Г. Евангулова и Б. П. Овсянникова по кафедрам литейного дела и металлургии. В этот период деятельности В. М. его трудами была восстановлена лаборатория литейного дела, в которой он поставил студенческие работы и руководил ими в течение нескольких лет. Желая пополнить свои знания в области металлургии В. М. поступил в 1918 г. в Ленинградский Горный институт. Дойдя до IV курса, В. М. вынужден был оставить Горный институт, вследствие мобилизации его, как специалиста.

Практическая деятельность В. М. началась в 1917 г. В этом году он поступил на службу на Трубочный завод, где проработал до 1923 г., руководя работой меднолитейного и меднопрокатного цехов. К этому периоду деятельности В. М. относится его первое научное исследование в области технологии латуни, произведенное им по заданию Военного ведомства и удостоенное премии. В 1923 г. В. М. перешел на службу на Путиловский завод, где он состоял в качестве инженера-инструктора производственного отдела.

В 1924 г. В. М. оставил Путиловский завод и перешел в химическую лабораторию Главной палаты мер и весов, сосредоточив с этого времени свои силы на научной и педагогической работе. Здесь и протекла его главная научная деятельность вплоть до преждевременной смерти. Главнейшими научными работами В. М., произведенными им в этой лаборатории, являются его металлографические исследования призм и подушек весов и других материалов, применяемых в приборостроении, исполненные им совместно с акад. А. А. Байковым, а также ряд работ в области аналитической химии. За свои снимки микроструктуры стали В. М. был удостоен премии на одной из выставок научно-исследовательских работ. В области аналитической химии В. М. разработал метод определения мышьяка в стали и метод химического определения кислорода в меди. Оба эти исследования вылились в форме проектов стандартов, получивших в настоящее время законную силу. Кроме этих работ в области стандартизации методики, В. М. Химическая лаборатория ВИМС обязана установлением электрометрического анализа, подготовительными работами, связанными с организацией поверки и испытаний газоанализаторов и исследованием газометрического метода определения углерода в железе и стали. Работая в то же время в литейной лаборатории Технологического института, В. М. произвел там весьма интересное и ценное исследование над кислотоупорными чугунами. Все работы, произведенные

В. М., отличались всегда полнотой и законченностью, свидетельствующими о больших экспериментальных способностях и об умении поставить вопрос так, чтобы получить на него исчерпывающий ответ.

Большой педагогический опыт В. М. не остался неиспользованным и при работе его в ВИМС. Ему было поручено чтение лекций по химии и технологии металлов на метрологических курсах и руководство работой аспирантов и практикантов, прикомандированных к химической лаборатории.

Со времени преобразования Технологического института и ухода В. М. отсюда, педагогическая работа его протекала в Институте инженеров путей сообщения, а в последнее время он состоял доцентом Института инженеров водного транспорта и Института гражданского воздушного флота.

Своими исключительными познаниями, блестящей памятью и высоким качеством своих работ, В. М. заслужил большое уважение среди соприкасающихся с ним лиц. Личным обаянием, исключительно доброжелательным отношением к людям и товарищеским отношением ко всем, с кем ему приходилось работать, В. М. завоевал общую любовь и симпатию.

17 октября 1932 г. В. М. неожиданно тяжело заболел. Почувствовав некоторое улучшение, он вернулся к своей работе. Однако и преданность своему делу, и любовь к труду были сражены через несколько дней быстро развивающейся и неизлечимой болезнью и 17 ноября 1932 г. В. М. уже не встал с постели, а 1 марта 1933 г. он умер в больнице им. Мечникова от злокачественного разрастания лимфатических желез.

4 марта 1933 г. сотрудники Всесоюзного института метрологии и стандартизации, педагогический персонал института инженеров водного транспорта и Института гражданского воздушного флота, друзья и бывшие сослуживцы, в сопровождении слушателей ИГВФ, после гражданской панихиды, состоявшейся в ВИМС, проводили на Смоленское кладбище тело преданного друга и верного товарища, оставившего по себе долгую светлую память.

С. В. Липин



ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
А. Н. Пылков. Изготовление образцовых растворов хлористого тория с продуктами его распада	3
А. Н. Пылков. Адсорбционная способность марганца по отношению к ионию	13
П. И. Хитаров. Электрометрическое определение марганца в специальных сортах стали	21
С. В. Липин, З. Е. Лукина и С. А. Коновалова. О применении бензойной кислоты в качестве ацидиметрического эталона	59
Л. Д. Худикова и Н. С. Чистович. Исследование плотностей нефтепродуктов в пределах температур от 0° до 50°	69
Л. Д. Худикова. Исследование плотностей нефтепродуктов в пределах температур от - 20° до + 100°С.	93
И. И. Кузнецов. Установление эталонных наборов стеклянных спиртомеров.	103
И. И. Кузнецов. Стеклянный спиртомер конструкции В. А. Великанова	123
Некрологи: М. С. Вревский	132
В. А. Великанов	137
В. М. Андреев	139

TABLE DES MATIÈRES

des résumés des articles publiés dans 6 (22) partie des Travaux de l'Institut
de Métrologie et Standardization (IMS)

	Pages
A. N. Pylkov. Préparation des étalons liquides de l'émanation du thorium	11
A. N. Pylkov. Sur le pouvoir adsorbant du manganèse par rapport à l'ionium	20
P. I. Huytaroff. Détermination de la teneur du manganèse dans les aciers spéciaux par la méthode électrométrique	57
S. V. Lipine, Z. E. Loukina et S. A. Konovalova. Sur l'emploi de l'acide benzoïque comme étalon acidimétrique	68
L. D. Khoudiakova et P. S. Tchistovitch. Détermination des densités des produits du naphle dans l'intervalle des températures de 0° à 50°C	92
L. D. Khoudiakova. Détermination des densités des produits du naphle dans l'intervalle des températures de 20° à 100°C	102
I. I. Kouznétzov. Étalonnage des alcoolomètres en verre	122
I. I. Kouznétzov. Alcoolomètre en verre modèle V. A. Velikanov	131

Государственное Издательство
"СТАНДАРТИЗАЦИЯ и РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ"
Москва 12, Ильинка, Рыбный пер., 2, пом. 26/28

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ:

- Инструкция для проверки мер длины, мер вместимости, гирь и весов, образцовых и применяемых во всех отраслях народного хозяйства, 2 изд. ЦУМВ, 4 п. л.
- Инструкция 18 для проверки рабочих манометров, мановакууметров и вакууметров, ЦУМВ, 1 п. л.
- Инструкция 19 для проверки самопишущих манометров, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция 20 для проверки манометров с дополнительной температурной шкалой, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция 21 для проверки технических термометров с платиниридиевыми термопарами и милливольтметрами, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 22 для проверки раб. кожсерных калибров, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 23 по проверке штанген-циркулей, находящихся в эксплуатации, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 24 для проверки керамических гирь, $\frac{1}{8}$ п. л.
- Инструкция 27 для проверки автомобильных манометров, 1 п. л.
- Инструкция 28 для проверки мерных бочек, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция 30 для проверки приборов Пенского-Мартенса, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 33 для проверки всех весов Зиму-Фукама, применяемых для определения содержания воды в коровьем масле, ЦУМВ.
- Инструкция 35 по проверке фазометров, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 37 по проверке находящихся в эксплуатации приемных и рабочих гладких калибров и контркалибров для валов и отверстий, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция 43 для контрольной проверки находящихся в употреблении образцовых манометров и вакууметров, ЦУМВ, $\frac{1}{2}$ п. л.
- Инструкция 45 для проверки весов Вестфала, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция 46 для проверки автоматических весов с опрокидывающимися весами для взвешивания зерновых культур, ЦУМВ.
- Инструкция 49 для проверки реек, служащих для замера нефти и нефтяных продуктов в нефтехранилищах, резервуарах и цистернах, ЦУМВ, $\frac{1}{4}$ п. л.
- Инструкция по установке, пользованию и уходу за весами, гирями, мерами длины и мерами объема, ЦУМВ, 1 п. л.

ОТДЕЛЕНИЯ ИЗДАТЕЛЬСТВА: Москва — Кузнецкий мост, 20; Ленинград — ул. Герцена, 11; Киев — ул. Воровского, 29; Горький — Сельская ул., 15; Воронеж — просп. Революции, 57; Иваново — Посадская ул., 5, дом Промышленности; Смоленск — Большая советская, 26.

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВА: — отделения Книгосбыта ОНТИ: Ростов и Дону — ул. Энгельса, 114; Свердловск — ул. Ленина, 36; Самара — Ленинградская, 34.

Отделения КОГИЗ РСФСР: Харьков — Сергиевская пл., 3; Казань — Подписная к-ра СТАНДАРТСБЫТ — ул. Дзержинского, 1/29.



