

Об определении реакции глин и каолинов.

Встречающееся в аналитической практике определение так-называемой реакции глин, производимое титрованием водных вытяжек, в значительной своей степени носит условный характер¹⁾. Условность эта может определяться многими привходящими обстоятельствами, из которых необходимо отметить следующие:

1) Недостаточная изученность химизма веществ, входящих в состав глин, и особенно тех, которые обуславливают кислую реакцию. Сюда следует отнести различные органические (гуминовые) кислоты, а также и само глинистое вещество (каолинит), обладающее весьма слабыми кислотными свойствами.

2) Титрование с различными индикаторами при неодинаковой их чувствительности к указанным выше веществам, дающим ничтожные по существу величины «кислотности» и «щелочности», должно отражаться на точности определений.

3) Фактически производимое определение реакции водной вытяжки только до некоторой степени характеризует реакцию самих глин, так как в данном случае эти величины не равнозначны и зависят от соотношения количеств глины и воды и времени их соприкосновения друг с другом.

4) Адсорбционные способности глинистого вещества, поглощающего переходящие в раствор соединения, должны также оказывать влияние на величину чисел, выражающих реакцию.

5) Неясность переходных оттенков при титровании ничтожных величин «щелочности» или «кислотности», требующих употребления очень слабых растворов, заставляет быть особенно внимательным при определении конца реакции.

Присутствие в глинах и каолинах свободных или не вполне насыщенных органических кислот обуславливает их кислотность. Наличие большего или меньшего количества посторонних примесей в виде щелочных или щелочно-земельных солей, органических, а также кремневой и угольной кислот—сообщает глине щелочной характер. Количество веществ, переходящих в водный раствор, определяет величины «щелочности» и «кислотности». Одни из этих веществ, как, например, щелочные карбонаты

¹⁾ См. «Журн. Оп. Агр.» 1916 г. П. Н. Григорьев — «О щелочности и кислотности водных вытяжек почв».

при обыкновенной температуре растворяются в воде хорошо, другие, как каолинит, или почти совершенно нерастворимы, или переходят в раствор в чрезвычайно ничтожных количествах.

Все эти предварительные предпосылки и указания на некоторую условность самого понятия реакции глин не исключают тем не менее совершенно ее определения, производимого обычно объемным путем. Необходимо только точно и определенно договориться о деталях производства определения и всякий раз отмечать условия, при которых проводилось не только титрование водной вытяжки из глины или каолина, но и подготовительные операции получения последней. Можно рекомендовать в общем придерживаться тех норм, которые по опыту многих лабораторий и по нашим наблюдениям следует считать наиболее портативными. В виду относительно малых количеств, переходящих в раствор, навеску глины для получения водной вытяжки необходимо брать не менее 200 гр. Количество воды, по возможности свежее-перегнанной, берется в пять раз больше, чем навеска глины, т.е. 1000 куб. см. Реакция воды должна быть предварительно определена, так как более или менее продолжительное соприкосновение со стеклом может сообщить воде щелочную реакцию за счет выщелачиваемых из стекла щелочей. Титрование, в виду малых величин «щелочности» и «кислотности», предпочтительнее проводить очень слабыми, обычно $\frac{1}{100}N$, растворами кислот (H_2SO_4 или HCl) и щелочей (KOH или $NaOH$). В качестве индикаторов наиболее подходящими оказываются самые употребительные: фенол-фталейн и метил-оранж, позволяющие определять цветные переходные оттенки в растворах малых концентраций с наибольшей отчетливостью.

Глина или каолин с соответствующим количеством воды, помещенные в склянку, после непрерывного взбалтывания в продолжение пяти минут переносятся на большой складчатый фильтр (лучше Шлейхер и Шуль № 602), через который жидкость отделяется от осадка. В зависимости от физического состояния глинистого вещества находится и скорость фильтрования и получение прозрачного раствора. Чем дисперсней частицы, тем медленнее через них фильтруется жидкость. Обычно первые порции фильтрата всегда бывают мутными и их снова осторожно переносят на фильтр до тех пор, пока водная вытяжка не сделается прозрачной. Иногда уже совершенно прозрачный раствор после некоторого стояния становится снова мутным, а в некоторых случаях почти невозможно добиться получения полной прозрачности фильтрующейся жидкости. Но легкая опалесценция не оказывает почти никакого влияния на величину получаемых результатов титрования. Титровать же необходимо тотчас после получения прозрачного фильтрата во избежание могущего быть изменения реакции.

Пред титрованием водной вытяжки следует предварительно качественно убедиться, какова ее реакция. Для этого в небольшой стаканчик вносят 25 — 50 кубиков жидкости и прибавляют к ней несколько капель фенол-фталейна. Так как в растворе может находиться свободная и полусвободная (в виде бикарбонатов) углекислота, то фенол-фталейн в этом случае не даст никакого покраснения. Необходимо поэтому всякий раз

жидкость прокипятить для удаления CO_2 . Если жидкость и после кипячения остается бесцветной, то ее можно считать или нейтральной или кислой. При покраснении же вытяжки как на холоду, так и при нагревании, принято считать реакцию щелочной. После этого можно приступить к титрованию ¹⁾).

В два совершенно одинаковых стеклянных стаканчика наливается по 50 куб. см. прозрачного фильтрата, куда прибавляется по 2—3 капли спиртового раствора фенол-фталеина. Один стаканчик с раствором служит для контроля и сравнения перехода цветов при титровании, а в другой прибавляют необходимое количество $\frac{1}{100} N$ раствора кислоты. В виду не очень отчетливых изменений цветовых оттенков при употреблении слабых титрованных растворов необходимо оба стаканчика при титровании ставить на лист белой бумаги, на котором эти изменения наблюдать гораздо легче. После каждого прибавления нескольких капель (2—3) титрованного раствора кислоты рекомендуется сравнивать титруемую жидкость с контрольным стаканчиком. По получении в обоих стаканчиках тождественных окрасок считаем не лишним перетитровать раствор прибавкой одной, двух капель, чтобы окончательно убедиться в правильности конца титрования.

Когда средние щелочные и щелочно-земельные карбонаты при прибавлении кислоты перейдут в двууглекислые соли: $Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$, то фенол—фталеин уже не будет вызывать появления красной окраски жидкости. После этого в оба стаканчика прибавляют две-три капли метил-оранжа и титруют той же самой кислотой до перехода розового цвета в желтый, соблюдая при этом все выше отмеченные предосторожности. Суммируя количества куб. см кислоты, потраченные в первом и во втором случае, получим выражение щелочности в объемных единицах. Таким образом, последовательным титрованием с фенол-фталеином и метил-оранжем и можно определить щелочность, обуславливаемую как средними солями, так и двууглекислыми.

Можно для определения общей щелочности работать только с одним фенол-фталеином. Для этого кипячением удаляют CO_2 , переводят бикарбонаты в карбонаты и титруют раствор до обесцвечивания; при этом средние углесоли переводятся в двууглесоли, и в этом случае определяется только половина щелочных и щелочно-земельных оснований. Помножив число кубических сантиметров кислоты на два, получим полное значение щелочности. Если же пользоваться одним метил-оранжем, то необходимо прокипяченную щелочную вытяжку желтого цвета титровать кислотой до появления розовой окраски.

Когда водная вытяжка из глины при кипячении с фенол-фталеином не краснеет, т.-е. реагирует кисло, тогда титрование ведут с метил-оранжем до появления желтой окраски раствора. Разумеется, и здесь необходимо пользоваться контрольным стаканчиком и результаты титрования выражать в объемных единицах на 100 гр исследуемой глины.

¹⁾ К. Гедройц. «Методы химического анализа почв, принятые Сельско-хоз. лабораторией в Петрограде».

Применение очень слабых титрованных растворов, ввиду их малых величин «щелочности» и «кислотности», только вначале представляет некоторое затруднение. Достаточно небольшого навыка, чтобы уметь легко и быстро улавливать цветовые оттенки титруемых жидкостей.

Вопрос с определением реакции глин в точном значении этого слова не решается так просто в силу соображений, здесь высказанных, и потому подлежит дальнейшему исследованию. Но для практических целей, при соблюдении и фиксировании одних и тех же условий производства определений, можно пользоваться описанными в предлагаемой статье приемами и способом.

В частности для бумажной промышленности, пользующейся каолином в качестве наполняющего вещества, характеристика последнего с точки зрения «щелочности» и «кислотности» весьма существенна. Можно считать все же, что численные величины реакции водной вытяжки, несмотря на их несколько условное значение, дают достаточно оснований для суждения о самом каолине с этой стороны и о практических мерах в отношении его более целесообразного использования для пропитывания бумаги в качестве наполняющего вещества.

П. Григорьев.