

вают, когда последние капли кислоты придают раствору бледно-розовое постоянное окрашивание.

Количество 1-н. HCl (мл), пошедшее на титрование по метиловому красному в присутствии кристаллического фтористого натрия, умноженное на коэффициент 15, соот-

ветствует количеству кремневой кислоты (мг).

Результаты определения кремневой кислоты объемным и весовым методами дают хорошую сходимость. Расхождение не превышает $\pm 0,8\%$ абс. Продолжительность определения 4—5 мин.

УДК 543.24

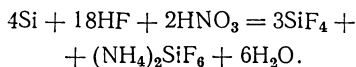
М. М. ПИРЮТКО

О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРЕМНИЯ С ПЛАВИКОВОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТАМИ

(Институт химии силикатов Академии наук СССР им. И. В. Гребенщикова)

Показано, что осадок, образующийся при растворении кремния в смеси азотной и плавиковой кислот и мешающий при дальнейшем определении кремния, является кремнефторидом аммония; изучены условия его образования.

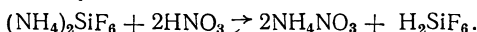
образование его можно объяснить следующей реакцией:



Таким образом, при растворении кремния азот может восстанавливаться не только до N^{4+} и N^{2+} , но и до N^{3-} .

При действии на кремний плавиковой и азотной кислот часто наблюдается образование белого осадка. Иногда осадок образуется в значительных количествах и мешает дальнейшему спектральному определению примесей в кремнии¹. Целью настоящей работы было исследование состава осадка и условий его образования. Было замечено, что количество этого осадка тем больше, чем более тонко был измельчен кремний и чем меньше азотной кислоты было использовано для его растворения.

Осадок кремнефторида аммония сублимируется при 175—185° С, легко растворяется в воде и в плавиковой кислоте. При выпаривании с азотной кислотой вес осадка несколько уменьшается, по-видимому, вследствие реакции



Состав белого осадка

Элемент	Найдено, %	Вычислено из $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, %
N	15,59	15,73
Si	15,73	15,73
F	64,04	63,91
H	4,46*	4,49

* Рассчитано по NH_4^+ .

Для исследования этого явления белый осадок был высушен при 120° С и подвергнут анализу. Результаты анализа, приведенные в таблице, показали, что этот осадок представляет собой кремнефторид аммония;

По изменению веса осадка кремнефторида аммония после обработки его азотной кислотой, по отсутствию в нем кремния и по наличию иона аммония можно заключить, что в случае выпаривания с азотной кислотой реакция сдвинута вправо из-за разложения кремнефтористоводородной кислоты, и в остатке практически присутствует только азотнокислый аммоний. Этим, по-видимому, и объясняется легкость удаления получающегося при растворении кремния белого осадка после обработки его азотной кислотой и отсутствие осадка при обработке кремния избытком азотной кислоты. Разница в поведении нитрата и кремнефторида аммония, несмотря на близкие температуры возгонки, состоит в том, что азотнокислый аммоний при этом разлагается, а кремнефторид конденсируется на стенках тигля. Поэтому для удаления осадка кремнефторида тигель необходимо прогреть со всех сторон, после же обработки его азотной кислотой достаточно прогреть только дно тигля.

При растворении кремния в разбавленных кислотах количество образующегося кремнефторида аммония относительно невелико; процесс протекает в основном с выделением двуокиси и окиси азота. Образование кремнефторида аммония наблюдается главным образом при разложении крем-

¹ Х. И. Зильберштейн, М. М. Пирютко, Т. П. Евтушенко, О. Н. Никитина, И. Л. Сахарнова. Заводская лаборатория, XXV, 12, 1474 (1959).

ния парами плавиковой и азотной кислот. Нами производились опыты по растворению кремния смесью азотнокислого аммония и плавиковой кислоты. Было установлено, что при этом образуется большое количество кремнефторида аммония. Если

же разлагать кремний смесью фтористого аммония и азотной кислоты, то кремнефторида аммония не образуется, так как азотная кислота вытесняет кремнефтористоводородную из ее соли.

ОБМЕН ОПЫТОМ

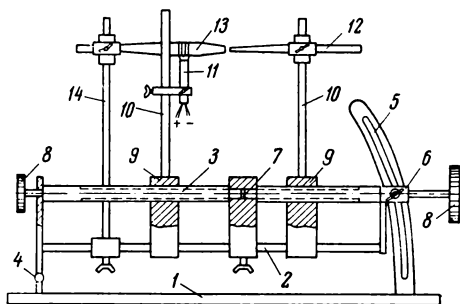
К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ ЛАМПОВЫМ МЕТОДОМ

Пиролитический ламповый метод¹ определения серы в органических веществах может быть применен только при отсутствии в отопительном газе сернистых соединений (природный газ). Если пользоваться газом, содержащим в некотором количестве сернистые органические соединения (газ нефтяного происхождения или газ переработки углей, торфа и сланца), то образующиеся при сгорании окислы серы попадают вместе с засасываемым воздухом в поглощительный раствор и искажают результаты анализа.

Этого можно избежать, если вместо горелки применять электропечь из ленточного нихрома $1,8 \times 3$, изготовленную в виде открытой спирали с пятью витками. Спираль укрепляют на эбонитовой ручке; напряжение через понижающий трансформатор устанавливают равным 12 в. Обогреваемая часть кварцевого капилляра через 30 сек после включения печи разогревается докрасна.

Весь прибор (см. рисунок) монтируют на специальной подставке 1 из толстого железного листа. На вертикальном стержне муфтами укрепляют стеклянный сосуд с поглощительным раствором и диоксановую горелку (на рис. не показано). Два направляющих стержня 2 с расположенным между ними бронзовым ходовым винтом 3 с шагом 7 мм одним концом укреплены на подставке с помощью шарнирного соединения 4. Второй конец их может передвигаться по вертикальному сектору 5 и укрепляться винтом 6 на высоте, определяющей

нужный наклон ходового винта, который состоит из двух частей, расположенных по одной оси и соединенных подшипником 7. Каждый винт, таким образом, может вращаться независимо от другого поворотом маховичка 8. На направляющих винта устанавливаются цилиндрические резьбовые каретки 9, передвигающиеся по направля-



Подставка к прибору для определения серы пиролитическим ламповым методом

щим при его вращении. Каретки снабжены вертикальными стержнями 10, на которых муфтами укреплены электропечь 11 и кварцевый капилляр для подачи кислорода 12. Кварцевый капилляр с навеской исследуемого вещества 13 расположен на вертикальном стержне 14, который зажимают винтом на одном из направляющих стержней. Капилляр с навеской, электропечь и капилляр для подачи кислорода устанавливают в одной плоскости параллельно друг другу. При проведении анализа наклон капилляра с навеской изменяют по мере надобности.

¹ Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, Сб. I, Изд. АН СССР (1960).

Л. И. ГУЛЯЕВА и А. П. ВИНОГРАДОВА
(Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов)