

Е. Д. Рождественский

ПОЛЕВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ И ЕЕ ОЦЕНКА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

Часть II

Методы производства анализа. Способ
выражения анализа. Оценка воды.
Лабораторное оборудование и полевые
журналы

Под редакцией и с предисловием профессора А. С. Уклонского

САНИИРИ
Ташкент
1937

Предисловие

Работа Е. Д. Рождественского „Полевой химической анализ воды и ее оценка для различных целей“ является ценным вкладом в техническую литературу. В этом руководстве даются не только методы полевого химического анализа воды, но и оценка воды и все связанные с этим пересчеты. Как химик, так и гидрогеолог во время своих изыскательских работ постоянно сталкиваются с вопросом оценки воды. В данной работе приведены оценки вод для разных технических целей, что облегчает труд начинающих работников. Понятно, надо помнить, что наши знания о воде еще недостаточны, эмпирические формулы, предложенные разными авторами, страдают схематизмом и неточностью. Только лишь коллективная работа химиков и гидрогеологов сможет поставить и разрешить данную задачу. Одной из нерешенных проблем является оценка ирригационных свойств воды. Старые данные Гильгарда, приведенные Стеблером, принятые как догма Н. Н. Славяновым и др., нуждаются в проверке и требуют целого ряда поправок как на самую структуру воды (одна, две, три молекулы и пр.), на содержание газов, так и на самое строение почвы и на микроклимат района. Вопрос воды для бетона тоже находится в стадии проработки, в таком же положении — и нормы питьевой воды. В этом направлении исследователям еще предстоит большая работа.

Остановившись на вопросе характера воды, необходимо обратить внимание читателей из Ср. Азии, что система Пальмера, рассмотренная автором, является удобным средством для предварительной характеристики воды.

В Средней Азии наименее минерализованные воды связаны с ледниками и снежниками. В большинстве случаев последние залегают среди палеозойских пород, литологически представленных мраморами, сланцами и изверженными породами. Это будут воды первого, второго или третьего классов с преобладающей второй щелочностью, с минерализацией около 100 мгр на литр. Пробы такой воды следует брать не менее двух литров. В Средней Азии воды палеозойских известняков, несмотря на большую вторую щелочность, обычно бывают мягкими в силу своей малой минерализации.

Воды меловых и третичных пород, как правило, сильно минерализованы; иногда минерализация достигает 300 гр на литр — рассольные воды; в Копетдаге минерализация бывает низкая, меньше 1 гр на литр.

Среди этих вод можно наметить 3 типа:

1. Воды третьего класса с равными первой и второй соленостями и второй щелочностью; минерализация этих вод от 0,5 гр до 1,5 гр на литр.

2. Воды третьего и четвертого классов с преобладающей первой соленостью.

3. Воды третьего и четвертого классов с превалирующей второй соленностью.

В последних водах минерализация бывает больше 1 гр на литр.

Все эти воды жесткие; в первом типе имеется временная жесткость, в остальных ее мало или совсем нет; во всех этих водах имеется постоянная жесткость, исключая чисто рассольные воды, содержащие только хлористый натрий.

Воды четвертого класса обычно не используются для орошения и водоснабжения, это бальнеологические, технические рассольные воды или воды будущей техники. Среди последних имеются и сульфатные и хлоридные воды, из положительных ионов преобладают то натрий, то кальций и магний.

Воды пятого класса — кислые купоросные или квасцовые — известны в Ср. Азии преимущественно в связи с серными месторождениями.

В этих водах преобладают то сульфат алюминия, то сульфат железа, запасы их небольшие; они могут быть использованы для получения квасцов или купоросов.

Воды лессов или лессовидных суглинков, обычно, бывают того же характера, что и воды третично-меловой толщи, т. е. это воды третьего класса с малой второй щелочностью.

В виду большой минерализации вод части третьего, всего четвертого и пятого классов, пробы этих вод можно брать в количестве одного литра, если не хотят делать специальных исследований на редкие составные части, например, иод, бром, бор, литий и пр.

Здесь же необходимо отметить, что одним из методов исследования, о котором не сказано в данной работе, является метод определения радиоактивности воды. В Средней Азии радиоактивность воды бывает связана или с изверженными породами (слабоактивные воды), или с нефтяными водами; если же активностью будут обладать воды другого типа, то это значит, что в ближайшем соседстве находится месторождение радиоактивных руд.

Как выше было сказано, воды первого класса приурочены к изверженным породам; но нужно иметь в виду, что среди изверженных пород могут находиться воды и не первого класса. Присутствие таких гетерогенных вод обязывает исследователя к детализации своей работы, т. к. эти гетерогенные воды указывают или на алунизацию, или на сложную тектонику, подводющую чуждую воду и пр. Это же надо сказать и относительно вод первого класса среди осадочных пород, присутствие которых указывает или на нефтяные воды или на сложную тектонику.

Питание речных систем в условиях Ср. Азии зависит, главным образом, от таяния ледников и снежников — аксу; есть и другой тип рек — карасу, питающийся за счет подземных вод.

В виду того, что наблюдается разнообразие литологического строения дренируемой площади реки, что связано со сменой геологических отложений в долинах и горах, можно заметить, как в разное время года химический характер воды рек в своем нижнем течении меняется. В дождливые сезоны в нижнем течении рек размываются третично-меловые породы и лессовидные суглинки, сообщая большую пресность и большую минерализацию воде. Это же явление наблюдается в связи со сбросом поливных вод в нижних течениях арычных систем.

Еще необходимо отметить, что благодаря резко континентальному климату в Средней Азии наблюдается суточный ход изменения состава воды открытых водоемов, в особенности это наблюдается на рисовых полях.

На основании этого единовременные пробы, как подземных текучих, так и надземных текучих и стоячих вод, не дают полной характеристики воды.

В заключение необходимо отметить: чем полнее будет исследована вода в химическом отношении, взятая в поле с учетом всех геологических особенностей, тем полнее можно сделать заключение об этой воде. В обычных же работах приводится определение только хлора, серной кислоты и жесткости, что, понятно, не может дать правильной оценки воды, т. к. нельзя проверить даже ценность самого химического анализа. Надо помнить, что даже хорошо оборудованные лаборатории иногда дают неверные анализы. Качество анализа можно проверить, только имея полную равновесную систему воды.

На основании всего этого не рекомендуется экономить средства на количестве определений компонентов воды и на количестве сборов проб.

Проф. Уклонский

Минералогический кабинет
Ср.-Аз. инд. ин-тута. Ташкент, 22/V-36 г

Введение

Необходимость обеспечения водой самых разнообразных предприятий промышленности и сельского хозяйства Советского Союза требует от специалистов (гидрогеологов, химиков, инженеров и т. д.) умения изучить воду и правильно оценить ее под углом зрения конкретного применения.

Вопрос оценки воды часто решается лишь анализом довольно сложного комплекса. Знание поведения солей, растворенных в воде при различных условиях, ясное представление о воздействиях, оказываемых ими на окружающую среду, — безусловно обязательны для всех специалистов, сталкивающихся с водой в своей практической деятельности. Применение воды для технологических процессов или других целей без достаточного и вдумчивого изучения ее — большой пробел в работе специалиста.

При изучении воды немаловажное значение имеет также умение разобратся в числах, выражающих солевой состав ее, и навыки производства различных расчетов по полученным при анализе результатам.

В предлагаемом руководстве рассматривается методика полевого анализа воды, иначе говоря, рекомендуются методы, сравнительно легко выполнимые в полевых условиях.

Мысль о производстве основной массы химических анализов непосредственно в поле приобретает все большее и большее число сторонников. И это не случайно, т. к. полевой анализ обладает целым рядом преимуществ. Одно из главных достоинств полевых исследований воды заключается в получении данных на месте, во время процесса выполнения работ. Это допускает часто сокращать объем работы, вносить в нее коррективы, давать быстро предварительные заключения, сокращать период камеральной обработки и т. д.

Выполнение анализов воды в поле ведет также к большой экономии средств, потому что укупорка и доставка, особенно больших количеств проб, обходятся весьма не дешево. Наконец, целый ряд определений, добавок очень важных (рН, CO_2 и др.), возможно производить только на месте, вследствие изменений, происходящих с водой за время пересылки ее в лабораторию. Все это говорит за то, что полевой анализ воды должен интенсивно внедряться в практику различных исследований, а за стационарными химическими лабораториями остается производство полных контрольных анализов, которые в незначительных количествах всегда отбираются при полевых исследованиях. Существующее у некоторых специалистов мнение, что полевой анализ неточен и груб, что данными его можно пользоваться лишь условно, неверно в своей основе и умаляет большую ценность полевых химических исследований воды.

В действительности ведь точность анализа зависит не от места его выполнения, а от той методики, которая будет принята при его выполнении. Методика полевого анализа должна быть по возможности проста в своем выполнении, но в достаточной мере точна. На разработ-

жу такой методики и необходимо направить все усилия, т. к. они в конечном результате приведут к большим ускорениям работ и улучшат их качество, этим будет уничтожена традиция накапливания в течение долгого экспедиционного времени материала и длительной его обработки по возвращении, что, как уже указывалось, ведет к непоправимой трате средств и времени.

Настоящее руководство содержит пять основных отделов:

- I. Методы производства анализа.
- II. Способы выражения результатов анализа и необходимые пересчеты.
- III. Оценка воды для различных целей.
- IV. Понятие о титрованных растворах и их приготовление.
- V. Описание полевых журналов, необходимого лабораторного оборудования и т. п.

Остановимся коротко на каждом из них.

I. Методы производства анализов воды

При составлении этого отдела был учтен опыт химической лаборатории Санири и использована большая специальная литература. Для того, чтобы предлагаемый метод не осваивался только технически, приводится везде краткое теоретическое обоснование самого метода. Большое внимание уделено определению концентрации водородных ионов (рН). Здесь же следует отметить исключительно важное значение этого определения, что не всегда оттеняется в специальной литературе. Можно прямо сказать, что при решении почти всех вопросов, связанных с водой, рН служит основным критерием. Описанные колориметрические способы определения соединений азота (NH_3 , NO_2 , NO_3) требуют предварительной тренировки аналитика, т. к. интенсивность окраски раствора, по которой устанавливаются содержания соединений, не всегда отчетливо уловима. Точность этих способов достаточна для того, чтобы можно было иметь представление о вредных количествах соединений азота.

Определение свободной углекислоты в сильно минерализованных водах мы предлагаем производить при помощи номограммы, построенной на основании формулы Тильманса, связывающей рН, свободную углекислоту (CO_2) и щелочность, но приводим и метод непосредственного определения CO_2 . Для определения агрессивной углекислоты, имеющей большое значение при решении вопроса о коррозии металлов и цементного бетона, описываются метод непосредственного определения и метод вычисления. Для определения сульфатов рассмотрено несколько методов — выбор одного из них будет зависеть от условий работы и солевого баланса воды. Метод определения сульфатов с помощью измерения объема осадков BaSO_4 разработан и предложен химиком Л. Л. Окулич-Казариновым. Бляхеровский и Пфейферовский методы определения жесткости, описанные нами, допускают раздельное определение карбонатной и общей жесткости. Для кальция и магния приводятся по два метода, отличающиеся точностью и сложностью выполнения.

II. Способы выражения результатов анализа воды

Подробно рассмотрена широко принятая в настоящее время эквивалентная форма выражения анализа с приведением конкретных примеров пересчета. Дана Пальмеровская классификация воды с примерами вод отдельных классов. Изложены также соображения по вопросу проверки точности анализа. Кроме того, разобраны способы определения некоторых компонентов солевого состава путем пересчета.

III. Оценка воды для различных целей

В этом отделе сделана сводка материалов, содержащих данные по оценке воды для промышленности и сельского хозяйства. Сравнительно большое внимание уделено оценке воды, как среды для бетона, потому что литература, посвященная вопросу оценки воды, не знакомит с этим моментом в сколько-нибудь достаточной степени. Много места отведено также оценке воды для питания котлов, вследствие огромной значимости этого вопроса. Изложенная оценка воды далеко не является исчерпывающей. Формулы Стаблера, приводимые в работе, в наших условиях еще не проверены, поэтому являются ориентировочными.

Для того, чтобы нормативные данные не воспринимались чисто механически при оценке воды для той или другой цели, приводятся в сокращенном виде теоретические соображения о возможных химических реакциях и о влиянии на них различных условий (например, явление коррозии, образование котельной накипи, химический состав п/цемент и т. д.).

После сдачи работы в печать автор ознакомился с проектом новых норм состава воды для бетона, каковые помещены в качестве приложения.¹

IV. Титрованные растворы

Дано сжатое описание сущности титрованных растворов и разработаны конкретные примеры приготовления тех титрованных растворов, которые рекомендуются в методике производства анализа.

V. Описание полевых журналов, необходимого лабораторного оборудования и т. п.

Последний отдел содержит сведения о формах полевого журнала и карточки, а также о необходимом оборудовании. Здесь будет уместно отметить, что для оборудования полевой лаборатории и вообще для всей организации химических исследований воды на месте нужно иметь некоторые предварительные сведения; так, важно знать предполагаемое число анализов, примерный химический состав вод изучаемого района, возможность пополнения реактивов в районе и т. д.

Оборудование, а отчасти и методика, до известной степени зависят от характера полевой лаборатории, — будет ли она носить в некоторой мере стационарный характер (иметь временные базы) или же нет.

Наконец, в приложении помещены таблицы, нужные для справок и расчетов.

Выход этой книги, являющейся второй частью общего руководства, несколько задержался вследствие загруженности автора текущей работой.

Настоящее руководство является первой нашей работой в этом направлении, и мы далеки от мысли, что оно не страдает рядом недостатков, пробелов в изложении отдельных вопросов и т. п., поэтому все указания на недостатки и пожелания будут приняты автором с благодарностью.

¹ См. приложение 12.

ГЛАВА I

Методы производства анализа

Общие замечания к анализу

1. Описание методов определения физических свойств (цвета, запаха и т. д.) и реакции воды изложено в первой части, поэтому здесь оно не приводится. По этим же соображениям не помещены данные об объемах исследования воды для различных целей.

2. Для количественного определения аммиака, азотистой кислоты, азотной кислоты, железа и сероводорода даны грубые методы, являющиеся в то же время и методами качественного опробования.

3. Исходя из тех соображений, что титрованные растворы должны быть изготовлены в лаборатории или на месте уже из заранее взвешанных в лаборатории навесок, в оборудование не включены аналитические весы.

4. Вследствие того, что титрованные растворы, несмотря на все предосторожности, меняют свой титр, необходимо производить их проверку один раз в месяц. Это замечание особенно важно для условий работы в Средней Азии, где летом держится очень высокая температура.

5. Для проверки титрованных растворов и приготовления таковых на месте очень удобны фиксоналы — точно отвешенные количества веществ, помещаемые в тонкостенные небольшие пробирки. Так, для проверки пальмитата берутся в запаянные пробирки точные навески около 0,1 гр BaCl_2 для проверки титра AgNO_3 — навески NaCl в 0,05 гр и т. д. Навески для изготовления титрованных растворов берутся, исходя из нормальности раствора и объема его, предположенного к изготовлению. Например, для изготовления 500 см³ 0,1 N-го раствора BaCl_2 нужно взять в пробирку точную навеску в 6,1079 гр (пробирку осторожно запаявают). Подробно о расчете навесок указано в отделе изготовления титрованных растворов.

6. Окрашенные воды перед анализом обесцвечиваются, если окраска настолько интенсивна, что мешает улавливанию оттенка индикатора. Мутные воды фильтруются через слоеный фильтр.

7. При хранении растворов и производстве анализа следует соблюдать следующее:

а) Посуду мыть сейчас же после окончания работы, при чем бюретку от пальмитата калия нужно мыть спиртом. Лучше иметь число бюреток, соответствующее числу титрованных растворов, а число пипеток — числу растворов нетитрованных.

б) Бюретки перед наполнением споласкиваются тем титрованным раствором, который будет наливаться.

с) Пронумеровать склянки и притертые пробки, во избежание перепутывания последних. Для хранения щелочных растворов берутся склянки не с притертыми пробками, а каучуковыми.

д) При продолжительных работах с титрованными растворами бюретки, наполненные ими, закрываются пробками.

8. Для отсылки пробы воды на контрольный или полный анализ в лабораторию берутся 3 литра, если вода слабо минерализована. Для сильно минерализованных вод объем пробы может быть значительно уменьшен (до 1 литра), в зависимости от степени минерализации. Перед отсылкой проба делится на две части и подвергается консервации: одна часть пробы консервируется серной кислотой (2 см³ 25-проц. раствора серной кислоты на литр воды,) а другая — хлороформом (2 см³ хлороформа на литр воды).

9. Подробные данные об объемах исследования воды для различных целей приведены в первой части руководства, здесь же можно только отметить, что чем полнее проведено исследование воды, тем шире она может быть охарактеризована.

Для классификации воды по Пальмеру необходимо, кроме определений анионов (SO_4'' , Cl' , HCO_3'), определять также Ca'' и Mg'' .

Порядок выполнения анализа

При взятии пробы воды на анализ дается характеристика ее физических свойств (цвет, запах, прозрачность, вкус и температура)¹.

Немедленно после отбора пробы делаются определения: 1) свободной углекислоты (CO_2), 2) карбонатной углекислоты (CO_3''), 3) сероводорода (H_2S), 4) концентрации водородных ионов (рН) и 5) производится фиксация кислорода.

Лучше придерживаться следующего порядка: вначале определяются рН и свободная углекислота, затем фиксируется кислород и определяется сероводород. Определение карбонатной углекислоты можно произвести в последнюю очередь.

В течение суток, последовавших за взятием пробы, нужно произвести определения: 1) бикарбонатной углекислоты (HCO_3''), 2) железа (Fe'''), 3) аммиака (NH_3'), 4) азотистой кислоты (NO_2') и 5) азотной кислоты (NO_3''). Остающиеся определения: 1) кальция (Ca''), 2) магния (Mg''), 3) серной кислоты (SO_4''), 4) хлора (Cl') и 5) общей жесткости можно провести спустя несколько дней.

Качественные определения

Определение иона Cl'

Посуда и реактивы: пробирка с отметкой объема в 10 см³, капельница (желтого стекла) и 3% раствор азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой (1 см³ концентрированной азотной кислоты на 100 см³ раствора AgNO_3').

Пробирку до метки наполняют исследуемой водой и добавляют из капельницы 4 капли раствора азотнокислого серебра. Примерное содержание Cl' устанавливается по характеру образующейся белой мути или белому осадку при помощи приводимой таблицы.

¹ Методы их определения даны в первой части руководства. Е. Д. Рождественский — Полевой химический анализ воды и ее оценка для различных целей, часть I, Труды Сангир, вып. 20.

Характер осадка или мути	Количество в мг/л
Опалесценция или слабая муть	До 10
Сильная муть	От 10 до 50
Образуются постепенно оседающие хлопья	От 50 до 100
Образуется рыхлый осадок	Более 100

Определение иона SO_4^{2-}

Посуда и реактивы: пробирка с отметкой объема на 10 см³, капельница и 10% раствор хлористого бария, подкисленного соляной кислотой (1 см³ концентрированной соляной кислоты на 100 см³ раствора хлористого бария).

Пробирку до отметки наполняют исследуемой водой и добавляют из капельницы 4 капли раствора хлористого бария. Примерное содержание SO_4^{2-} определяется по характеру образующейся белой мути или белому осадку при помощи нижеприводимой таблицы.

Характер осадка или мути	Содержание в мг/л
Появляется слабая муть через 5 минут	До 10
Слабая муть появляется через 5 секунд	До 100
Появление сильной мути (цвет молока), а затем осадка	До 500
Появление быстро осаждающегося осадка	Более 500

Определение свободной CO_2

Посуда и реактивы: пробирка с градуированной емкостью на 10 см³, капельница и 0,2% раствор в 80° спирте розоловой кислоты (раствор нейтрализуется баритовой водой до слабо розовой окраски).

Пробирку до метки наполняют исследуемой водой и приливают 5 капель раствора розоловой кислоты. В присутствии свободной CO_2 появляется желтое окрашивание.

К свежее отобранной пробе прозрачной воды в количестве 100 куб см прибавляют две капли раствора медного купороса (10 гр $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 100 см³ дистиллированной воды). Если в воде содержится очень мало или совсем нет агрессивной углекислоты, то в течение 30 секунд не появится мути, или она будет почти незаметна. При наличии сероводорода проводить это определение нельзя, так как медный купорос образует с ним сернистую медь, которая будет вводить в заблуждение.

Таким образом, качественно агрессивную углекислоту можно определить в водах сравнительно жестких (карбонатная жесткость от 5 до 20 немецких градусов жесткости).

Для вод более мягких Винклер рекомендует другой, более точный способ.

К 100 см³ исследуемой воды прибавляют 10 капель спиртового раствора ализарина и наблюдают окраску жидкости. Содержание агрессивной углекислоты грубо можно установить по нижеприводимой таблице, указывающей на соотношение между содержанием агрессивной углекислоты и окраской раствора.

Окраска	Содержание агрессивной углекислоты
Синевато-красная .	Нет
Медно-красная	Очень мало
Красновато-желтая .	Много
Чисто желтая	Очень много

Предварительное суждение о присутствии в воде агрессивной углекислоты можно получить, пользуясь таблицей 1, в которой приводится количественная связь между содержанием бикарбонатной углекислоты и свободной (равновесной). Для этого же можно воспользоваться таблицей 2, устанавливающей связь между карбонатной жесткостью и уравновешанной CO_2 .¹

Определив количество бикарбонатной углекислоты, находим по таблице соответствующее ей количество свободной углекислоты (равновесной) и, если оно будет меньше найденного количества при анализе, то вода содержит агрессивную углекислоту.

Нормальное количество свободной CO_2 в мг/л, растворенное в воде при разной концентрации бикарбонатных соединений (бикарбонатной CO_2) (по Tillmans'у)

Таблица 1

Бикар. CO_2	Свобод. CO_2	Бикар. CO_2	Свобод. CO_2	Бикар. CO_2	Свобод. CO_2	Бикар. CO_2	Свобод. CO_2
10	0,00	38	0,45	66	1,24	94	2,64
11	0,01	39	0,475	67	1,28	95	2,70
12	0,02	40	0,50	68	1,32	96	2,76
13	0,03	41	0,525	69	1,36	97	2,82
14	0,04	42	0,55	70	1,40	98	2,88
15	0,05	43	0,575	71	1,435	99	2,94
16	0,06	44	0,60	72	1,47	100	3,00
17	0,07	45	0,625	73	1,505	105	3,45
18	0,08	46	0,65	74	1,54	110	3,90
19	0,09	47	0,675	75	1,575	115	4,35
20	0,10	48	0,70	76	1,61	120	4,80
21	0,115	49	0,725	77	1,645	125	5,00
22	0,13	50	0,75	78	1,68	130	6,00
23	0,145	51	0,775	79	1,715	135	6,75
24	0,16	52	0,80	80	1,75	140	7,50
25	0,175	53	0,825	81	1,815	145	8,38
26	0,19	54	0,85	82	1,88	150	9,25
27	0,205	55	0,875	83	1,945	155	10,38
28	0,22	56	0,90	84	2,01	160	11,50
29	0,235	57	0,925	85	2,075	165	12,80
30	0,25	58	0,95	86	2,14	170	14,10
31	0,275	59	0,975	87	2,205	175	15,70
32	0,30	60	1,00	88	2,27	180	17,20
33	0,325	61	1,04	89	2,335	185	18,93
34	0,35	62	1,08	90	2,40	190	20,75
35	0,375	63	1,12	91	2,46	195	22,88
36	0,40	64	1,16	92	2,52	200	25,00
37	0,425	65	1,20	93	2,58		

¹ Enzyklopädie der technischen chemie
Herausgegeben von F. Ullmann
Zehnter Band S. 357—358.

Таблица 2

Карбонатная жесткость в нем. град.	Уравновешен. CO ₂ в мг/л	Карбонатная жесткость в нем. град.	Уравновешен. CO ₂ в мг/л
1,26	0,00	13,86	35,0
2,52	0,50	15,12	47,0
3,78	1,00	16,38	61,0
5,04	1,75	17,64	76,4
6,30	3,00	18,90	93,5
7,36	4,80	20,16	112,5
8,82	7,50	21,42	132,9
10,08	11,5	22,68	154,5
11,34	17,2	23,94	176,6
12,60	25,0	25,20	199,5

Количественные определения

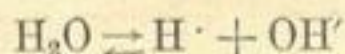
Концентрация водородных ионов

При даче характеристики воды, выявлении ее поведения и оценке имеет громадное значение активность ее реакции, т. е. концентрация водородных ионов. Величиной концентрации водородных ионов в громадной степени будет определяться воздействие воды (характер воздействия и интенсивности) на окружающую среду: металлы, строительные материалы, горные породы и т. д. От концентрации водородных ионов будут также зависеть характер и интенсивность биологических процессов, протекающих в воде. Старые методы определения активности реакции воды, определение кислотности или щелочности путем титрования до наступления нейтральной реакции не давали представления о действительной активности воды, т. к. они указывали лишь на количество в воде кислотных или щелочных эквивалентов. Представление об истинном количестве ионов водорода (или гидроксила) в воде может дать только определение концентрации водородных ионов. Поясним это примером: если взять разные объемы растворов одинаковой нормальности серной кислоты и уксусной, то для их нейтрализации пойдет разное количество щелочи, в то время как раствор серной кислоты, в смысле действия на среду (металл и т. д.), будет несравнимо активнее. Это явление объясняется тем, что у серной кислоты диссоциировано большее число молекул, чем у уксусной кислоты, т. е. абсолютное количество ионов водорода в серной кислоте будет больше.

Степень диссоциации кислот и щелочей зависит от констант диссоциации, весьма различных для разных кислот и щелочей.

В условиях соленых растворов накопление ионов водорода или гидроксила будет зависеть также от гидролиза солей.

Чистая вода в незначительной степени сама диссоциирует на ионы водорода (H⁺) и гидроксила (OH⁻), что может быть выражено следующим образом:



На основании закона действующих масс получаем:

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]^1}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

¹ Квадратные скобки здесь и в дальнейшем изложении указывают на то, что берутся концентрации величин, в них заключенных.

Для чистой воды и разбавленных растворов концентрацию недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ можно считать постоянной, поэтому $[H^+] \times [OH^-] = K_{H_2O}$, т. е. произведение ионов водорода и ионов гидроксидов при данной температуре есть величина постоянная.

Путем проведения ряда определений установлено, что эта константа для $t = 22^\circ C$ оказалась равной 10^{-14} . Так как для чистой воды $[H^+] = [OH^-]$, то очевидно, что концентрация как того, так и другого иона равна 10^{-7} грамм-эквив. на литр¹.

Равенство концентраций ионов водорода и ионов гидроксидов $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ характеризует истинно нейтральную реакцию; относительное преобладание H^+ -ионов будет характеризовать разные градации кислой реакции $[H^+] > 10^{-7}$; относительное же преобладание OH^- -ионов будет характеризовать различные градации щелочной реакции $[H^+] < 10^{-7}$.

Так как величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ являются величинами сопряженными, то для выражения любой реакции, как кислой, так и щелочной, достаточно обозначения одной величины, — обычно принято указывать на концентрацию иона водорода $[H^+]$.

Вследствие того, что величина для $[H^+]$ колеблется от 10^0 до 10^{-14} , Зеренсон предложил выражать концентрацию водородных ионов в виде отрицательного десятичного логарифма этой концентрации, обозначаемого символом рН.

$$\text{Следовательно, } pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

Для чистой воды: $pH = -(\log 10^{-7}) = 7$; если кислотность раствора характеризуется $[H^+] = 10^{-2}$, то $pH = 2$; если щелочность раствора характеризуется $[H^+] = 10^{-13}$, то $pH = [-\log 10^{-13}] = 13$.

Соотношение между $[H^+]$, $[OH^-]$ и рН можно иллюстрировать такой таблицей:

[OH]	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[H]	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
Реак-ция	Сильно кислая			Слабо кислая			Нейт-ральная		Слабоще-лочная			Сильно щелочная			

Нужно всегда помнить, это явствует и из рассмотрения таблицы, что, благодаря перемене знака, возрастающим числовым значениям рН соответствуют в действительности убывающие концентрации водородных ионов.

Приведенная таблица иллюстрирует и другой момент, заключающийся в том, что при изменении значения рН на единицу реальное изменение концентрации водородных ионов происходит в 10 раз. Например, при $pH = 2$ концентрация водородных ионов в 10 раз больше, чем при $pH = 3$, в 1000 раз больше, чем при $pH = 5$, и т. д.

¹ $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} = K_{H_2O}$

² $10^{-7} = \frac{1}{10.000.000}$, т. е. одна десятиллионная грамм-эквивалента для водорода, грамм-эквивалент которого равен единице, это соответствует 0,0000001 гр на литр.

В заключение следует указать на примеры вычислений рН по данной концентрации водородных ионов и обратно.

I. Вычислить рН раствора, у которого концентрация водородных ионов $[H^+] = 2,13 \cdot 10^{-5}$

$$-\log [H^+] = \text{pH}; [H^+] = 2,13 \cdot 10^{-5}; \log [H^+] = 5,328 = -5 + 0,328; \\ -\log [H^+] = 5 - 0,328 = 4,672; \text{pH} = 4,67.$$

II. Вычисление рН растворов любой нормальности водородного иона. рН растворов, концентрации которых кратны 10, т. е. 0,1 N, 0,01 N и т. д., выражаются целыми числами.

Так, для 0,1 N-го раствора¹ имеем: $[H^+] = 0,1 \text{ N} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ N}$; $\text{pH} = -\log (1 \cdot 10^{-1}) = 1$.

В случае же промежуточных концентраций (напр., 0,05 N; 0,02 N и т. д.) для рН получаем смешанные числа.

Так, для раствора 0,05 N имеем: $[H^+] = 0,05 \text{ N} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; $\text{pH} = -(\log 5 \cdot 10^{-2}) = -\log 5 + 2 = 2 - 0,699 = 1,301 = 1,30$.

III. Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ на основании данного рН.

Дано, что $\text{pH} = 4,70$. Вычислить концентрацию водородных ионов $[H^+]$. $-\log [H^+] = 4,70$; $\log [H^+] = -4,70 = 0,30 - 5,00$;

$$[H^+] = \frac{\text{основание от } 0,30}{\text{основание от } 5,00} = \frac{2}{10^5} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Концентрация водородных ионов (рН) определяется электрометрическим и колориметрическим методами.

Первый метод весьма точный, но нуждается в специальном, довольно сложном, оборудовании, поэтому в полевых условиях он почти невозможен. За последнее время колориметрические методы подверглись детальной и тщательной проработке, и результаты, получаемые при их употреблении, нужно считать вполне удовлетворительными.

Можно рекомендовать два безбуферных метода — Михаэлиса и Джиллеса.

Колориметрическое определение рН по Михаэлису²

Теоретическое обоснование.

В методе Михаэлиса пользуются одноцветными индикаторами, которые представляют собой слабые кислоты, не окрашенные в недиссоциированном состоянии и окрашенные в диссоциированном. Глубина их окраски пропорциональна степени диссоциации, т. е. зависит от концентрации водородных и гидроксильных ионов. Зависимость степени диссоциации, а, следовательно, и глубины окраски от концентрации водородных ионов выражается следующим соотношением (закон действия масс):

$$\frac{[H^+] \times [A']}{[HA]} = K, \text{ где } [H^+] \text{ — концентрация водородных ионов;}$$

$[A']$	>	радикала кислоты;
$[HA]$	>	недиссоциированных молекул;

Обозначив степень диссоциации индикатора через α , мы получим

$$[H^+] = K \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

¹ Например, соляной кислоты.

² Пример взят у Вальтера — «Методы определения концентрации водородных ионов».

³ В виду возникнувших сомнений относительно точности определения рН по этому методу в некоторых случаях, нами в этом году ставится проверка его. Результаты работы будут лабораторией опубликованы в конце года.

а так как глубина окраски пропорциональна степени диссоциации, то, обозначив глубину окраски через F , получим:

$$[H\cdot] = K \cdot \frac{1-F}{F}$$

откуда

$$\log [H\cdot] = \log K + \log \frac{1-F}{F}$$

Переменив знаки, получим:

$$pH = pK + \log \frac{F}{1-F} \dots \dots \dots (1),$$

где pK — отрицательный логарифм константы диссоциации индикатора.

Так как на оттенок индикатора оказывают влияние температура и растворенные соли, то формула (1) должна принять следующий вид:

$$pH = pK + \log \frac{F}{1-F} + S + \Theta \dots \dots \dots (2),$$

где S — поправка на содержание хлористого натра в воде;

Θ — температурная поправка.

Обозначив для краткости $\log \frac{F}{1-F}$ через R , мы получим в окончательном виде следующую формулу:

$$pH = pK + R + S + \Theta \dots \dots \dots (3)$$

Мы уже говорили, что глубина¹ окраски индикатора будет зависеть от степени его диссоциации, поэтому практически употребление выведенной формулы (3) будет основываться на сравнении глубины окраски индикатора в щелочной среде, где он диссоциирует полностью, с окраской индикатора в исследуемой среде. Михаэлис предлагает поступать обратно: сравнивать не окраску растворов, а количество прибавленных индикаторов к щелочному и исследуемому растворам при получении одинаковой окраски, т. е. F получает выражение:

$$F = \frac{A}{B} \dots \dots \dots (4)$$

A — количество индикатора, прибавленное к щелочному раствору;

B — количество индикатора, прибавленное к исследуемому раствору.

Индикаторы по Михаэлису

Таблица 3

Название индикатора	Окраска в щелочн. среде	Применен. в интерв. pH	pK при 18° С	Концентрации
β — динитрофенол . . .	Желтая	2,2 — 4,0	3,69	Насыщенный водный раствор
α — динитрофенол . . .	"	2,8 — 4,5	4,06	0,1 гр в 200 см ³ воды
γ — динитрофенол . . .	"	4,0 — 5,5	5,15	0,1 гр в 400 см ³ воды
Паранитрофенол . . .	"	5,2 — 7,0	7,18	0,1 гр в 100 см ³ воды
Метанитрофенол . . .	"	6,7 — 8,4	8,33	0,3 гр в 100 см ³ воды
Ренолфталени	Красная	8,5 — 10,5	9,73	0,4 гр растворяют в смеси 70 см ³ спирта (90°) + 30 см ³ воды

¹ Некоторые авторы употребляют названия — цветность или интенсивность окрашивания.

pH для первых пяти индикаторов определяется по формуле (3) и только для фенолфталеина, так как он является многоосновной кислотой, pH определяется по опытно найденному соотношению между F и pH. Соотношения F и pH для фенолфталеина по Михаэлису

Таблица 4

F	pH	F	pH	F	pH
0,01	8,45	0,16	9,10	0,55	9,80
0,014	8,50	0,21	9,20	0,60	9,90
0,030	8,60	0,27	9,30	0,65	10,0
0,047	8,70	0,34	9,40	0,70	10,1
0,069	8,80	0,40	9,50	0,75	10,2
0,090	8,90	0,45	9,60	0,80	10,3
0,120	9,00	0,50	9,70		

Таким образом, при работе с фенолфталеином по 4-й формуле определяется F и затем по таблицам находят значение для pH.

Для удобства вычислений pH по 3-й формуле ниже приводятся таблицы для S и Θ , а также таблицы соотношений между F и R.

Таблица 5

F	R	F	R	F	R	F	R	F	R
0,01	-2,00	0,05	-1,28	0,12	-0,85	0,35	-0,25	0,70	+0,38
0,012	-1,90	0,06	-1,20	0,14	-0,79	0,40	-0,18	0,75	+0,49
0,015	-1,81	0,07	-1,12	0,16	-0,71	0,50	0,0	0,80	+0,60
0,025	-1,60	0,08	-1,06	0,18	-0,65	0,55	+0,10	0,85	+0,75
0,03	-1,51	0,09	-1,00	0,20	-0,59	0,60	+0,20	0,90	+0,97
0,04	-1,38	0,10	-0,95	0,25	-0,47	0,65	+0,28	0,95	+1,25

Таблица 6

% содержания NaCl	S для мета-нитрофенола
От 0 до 0,6	-0
3	-0,05
6	-0,10
17-135	-0,16

Таблица 7

Темпер. в °C	β -динитрофенол	α -динитрофенол	γ -динитрофенол	Пара-нитрофенол	Мета-нитрофенол
0	+0,10	+0,10	+0,09	+0,21	+0,14
5	+0,07	+0,07	+0,06	+0,15	+0,10
10	+0,05	+0,05	+0,03	+0,09	+0,06
15	+0,02	+0,02	+0,01	+0,04	+0,02
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02
25	-0,04	-0,04	-0,04	-0,08	-0,06
30	-0,07	-0,07	-0,06	-0,14	-0,11
35	-0,10	-0,10	-0,08	-0,20	-0,15
40	-0,13	-0,13	-0,09	-0,25	-0,18

Реактивы

1. Индикаторы. Концентрации растворов указаны в таблице 1, стр. 12. Вода для приготовления растворов должна быть дважды перегнанной и освобожденной от углекислоты кипячением.

2. 0,1 N-й раствор едкого натра, который перед употреблением разбавляется до 0,01 N-го, т. е. в десять раз.

Посуда

1. Набор совершенно одинаковых пробирок (до 10) из бесцветного стекла. Пробирки градуируются на определенный об'ем.

2. Пипетка на 10 см³.

3. Семь пипеток на 10 см³ с делениями на 0,1 см³.

4. Шесть пипеток на 0,5 см³ с делениями до 0,1 см³.

5. Мерная колба с притертой пробкой на 100 см³.

6. Семь склянок для растворов, из них шесть для индикаторов желтого стекла.

Техника определения

Прежде всего необходимо грубо установить интервал, в котором находится рН исследуемого раствора; для этого в пробирки наливается исследуемый раствор (вода) и последовательно добавляются индикаторы (по несколько капель) в порядке, указанном в таблице индикаторов, т. е. начиная с β-динитрофенола, добиваясь окраски раствора. Так как интервалы отдельных индикаторов заходят один на другой, то окраска может получиться от добавления нескольких индикаторов. Например, раствор (вода) дает окраску с паранитрофенолом и метанитрофенолом, то определение нужно вести с последним индикатором, т. е. с метанитрофенолом.

В естественных водах рН чаще всего находится в интервале 7—8; следовательно, приходится работать главным образом с метанитрофенолом.

Установив индикатор, берут ряд пробирок и в одну из них наливают 10 см³ воды (раствора) и 1 см³ индикатора, окончательная окраска устанавливается через 2—3 минуты. Затем, в несколько других пробирок наливают по 9 см³ 0,01 N-го раствора NaOH (свеже приготовленного путем разбавления в 10 раз 0,1 N-го раствора NaOH) и добавляют возрастающее количество (0,5 см³, 1,0 см³ и т. д.) индикатора, полученного путем разбавления в десять раз основного раствора (того, который добавлялся в первую пробирку). После добавления растворов со щелочью дистиллированной водой до об'ема первой пробирки, т. е. до 11 см³ (10 см³ воды + 1 см³ индикатора), путем сравнения интенсивности окраски находят щелочный раствор, совпадающий с окраской исследуемого раствора, т. е. определяют F, а затем по формуле вычисляют рН. Если сразу совпадения установить не удастся, то нужно определение повторить, уменьшив дозировки индикатора в установленном интервале; например, щелочный раствор, в который добавлено 0,5 см³ индикатора, имеет окраску светлее, чем испытуемый раствор, а щелочный раствор с 1,0 см³ индикатора темнее, то нужно взять пять пробирок со щелочным раствором и добавлять разбавленного индикатора в количествах 0,6—0,7—0,8—0,9 см³ и снова искать совпадение.

Сравнение лучше производить на фоне белой бумаги в специальном штативе, устройство которого видно из рисунка (см. рис. 1).

Если растворы окрашены, то при определении следует пользоваться двурядным компаратором Уольполя (описание компаратора и способ его употребления изложены ниже в описании набора для определения

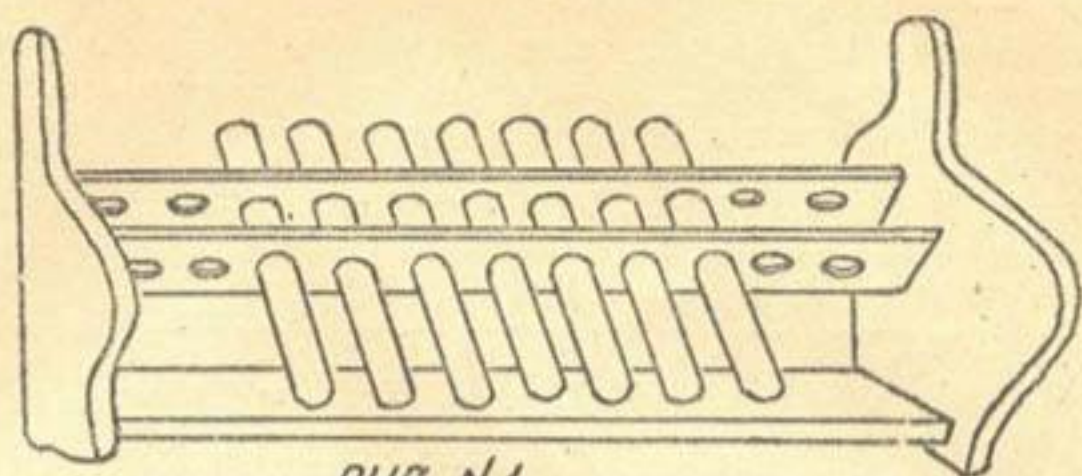


рис. № 1

pH по Михаэлису). Компаратор очень удобен и при определении pH бесцветных растворов.

После окончания определения производится измерение температуры. Разница температур исследуемого раствора и щелочного не должна превышать 2—3°.

Пример вычисления pH

Исследуется пресная вода. Температура 20°. Из индикаторов применялся метанитрофенол. Оказалось, что пробирка, содержащая 0,5 см³ индикатора, светлее; пробирка с 1,5 см³ индикатора темнее, а пробирка с содержанием 1,0 см³ индикатора имеет окраску, совпадающую с окраской исследуемого раствора. Так как индикатор при добавлении в щелочный раствор разбавлялся в 10 раз, то, следовательно, $F=0,1$.

Теперь находим численные значения для отдельных членов формулы, при помощи которой определяется pH, а именно:

$$pH = PK + R + S + \Theta$$

По таблице 3 находим, что PK при $t=18^\circ$ для метанитрофенола равен 8,33. Так как температура при анализе была равна 20°, то по таблице 7 находим поправку, которая оказывается равной — 0,02, т. е. $\Theta = -0,02$.

R находим по таблице 5; F в разбираемом случае равно 0,1, следовательно, $R = -0,95$.

Так как исследуемая вода пресная, то поправки на соленность не вносятся.

Таким образом, получаем:

$$pH = PK + R + \Theta = 8,33 - 0,95 - 0,02 = 7,36$$

Описание набора для определения pH по Михаэлису и правила пользования им

Для полевых исследований воды весьма удобен набор для определения pH, который выпускает наша промышленность¹. Употребление таких заранее приготовленных наборов индикаторов основано на том,

¹ Приборы выпускаются коопер. тов-м «Агроном». Точность определения pH с этим набором будет проверена в лаборатории Санири в этом году, т. к. выяснилось, что в отдельных случаях он дает колеблющиеся результаты.

что одноцветные индикаторы фенолового ряда обладают достаточной прочностью и их можно употреблять заранее приготовленными и хранящими в запаянных пробирках.

Набор состоит из:

I. Ряда запаянных пробирок, содержащих растворы с различной концентрацией индикатора. На каждой пробирке имеется этикетка с указанием рН. Пробирки в штативе расположены четырьмя рядами.

1-й ряд. Мета-нитрофенол

№№ пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
рН	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

2-й ряд. Пара-нитрофенол

№№ пробирок	10	11	12	13	14	15	16	17	18
рН	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

3-й ряд. Гамма-динитрофенол

№№ пробирок	19	20	21	22	23	24	25	26	
рН	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	

4-й ряд. Альфа-динитрофенол

№№ пробирок	27	28	29	30	31	32	33	34	35
рН	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8

II. Двурядного компаратора Уольполя (см. рисунок 2) с шестью пробирками и двумя стеклами (одно синее, другое матовое). Компаратор изготавливается из куска дерева, вычерченного как снаружи, так и внутри. Он имеет шесть вертикальных отверстий, расположенных в два ряда, в которые вставляются пробирки, и три горизонтальных отверстия, перпендикулярных первым, через которые проглядываются растворы пробирок. Сзади горизонтальные отверстия закрываются стеклом.

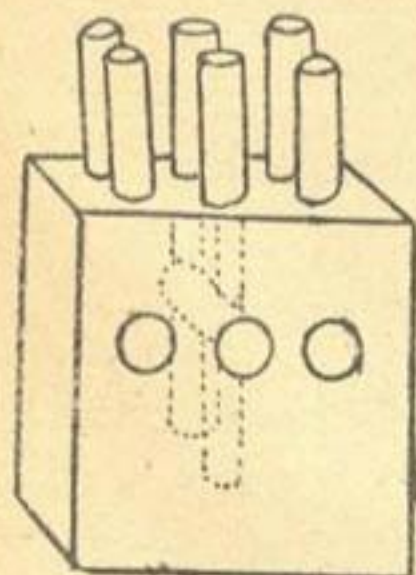


рис. № 2

III. Приготовленных растворов индикаторов: мета-нитрофенола, пара-нитрофенола, гамма(γ)-нитрофенола и альфа(α)-нитрофенола.

Определение рН производится следующим образом: к 0,6 см³ исследуемого раствора (воды) приливают 0,1 см³ индикатора. Такое смешение производится со всеми четырьмя индикаторами. Если исследуемый раствор дает окраску (окраска должна быть отчетливой) с несколькими индикаторами (причина указывалась раньше), то исследование ведется с последним. Индикаторы, как указывалось раньше, идут в следующей последовательности: первый—альфа-динитрофенол; второй—

гамма-динитрофенол, третий—парадинитрофенол и четвертый—метанитрофенол. Например, если вода дает окраску с гамма-динитрофенолом и паранитрофенолом, то исследование ведется с паранитрофенолом, и т. д. Установив индикатор, приступают к самому сравнению, для чего пробирку с исследуемым раствором помещают в среднее гнездо первого ряда компаратора, а по бокам ставятся эталоны, например, с рН 7,0 и 6,8 (ряд метанитрофенола); оба эти эталона оказываются светлее испытуемого раствора, тогда вместо пробирки с рН=6,8 ставят пробирку с рН=7,2. Если снова оба эталона окажутся светлее, то пробирку с рН=7,0 заменяют пробиркой с рН=7,4 и так далее, до тех пор, пока один из эталонов не окажется темнее испытуемого раствора (другой будет светлее). Предположим, оказалось, что пробирка с рН=7,6 светлее, а с рН=7,8 темнее, следовательно, рН испытуемого раствора расположен в интервале 7,6—7,8, т. е. равен 7,7. При разрешении обычно большей точности не требуется, если же хотят получить большую точность, то прибегают к интерполяции.

При сравнении окрасок можем получить и полное совпадение окраски испытуемого раствора с окраской одного из эталонов, тогда рН раствора будет равно рН эталона.

В тех случаях, когда испытуемый раствор (воды) окрашен или мутный, сравнение производят следующим образом: в одну пробирку наливают 0,6 см³ испытуемого раствора и 0,1 см³ индикатора; в две другие пробирки наливают по 0,6 см³ испытуемого раствора и по 0,1 см³ дистиллированной воды, а четвертую наполняют дистиллированной водой и располагают их по следующей схеме:

Второй ряд:	Пробирка с испытуемым раствором без индикатора	Пробирка с дистиллированной водой	Пробирка с испытуемым раствором без индикатора
Первый ряд:	Стандарт с индикатором	Испытуемый раствор с индикатором	Стандарт с индикатором

В дальнейшем поступают так же, как было описано выше, т. е. подбирают стандарты так, чтобы один из них был светлее, а другой темнее.

Если окрашенные жидкости имеют характер буферных растворов, то они могут быть разбавлены дистиллированной водой без ущерба для точности определения в 3—10 раз.

Метод Джиллеса

Теоретическое обоснование

На основании закона действующих масс соотношение между окраской двухцветного¹ индикатора (типа НJ) и концентрацией водородного иона [H⁺] определится следующим уравнением:

$$\frac{[J']}{[HJ]} = \frac{K_{HJ}}{[H^+]}, \text{ откуда: } [H^+] = K_{HJ} \cdot \frac{[HJ]}{[J']}$$

следовательно, $[H^+] = K_{HJ} \cdot \frac{[\text{кислот. модиф.}]}{[\text{щелоч. модиф.}]}$

¹ Двухцветным называется такой индикатор, у которого недиссоциируемые молекулы имеют одну окраску, а ионы другую.

Для перехода от $[H^+]$ к pH, прологарифмировав равенство и изменив знаки, получим:

$$-\log[H^+] = -\log K_{HJ} + \log \frac{[\text{щелоч. модиф.}]}{[\text{кислот. модиф.}]}$$

Сделав замену, получаем в окончательном виде:

$$pH = pK + \log \frac{[\text{щелоч. модиф.}]}{[\text{кислот. модиф.}]} \dots \dots \dots (1),$$

где $pK = -\log K_{HJ}$ представляет комплексную «кажущуюся» постоянную диссоциации применяемого индикатора.

Из уравнения видно, что при известном K_{HJ} концентрация водородных ионов $[H^+]$ применяемого индикатора может быть определена установлением отношения имеющихся концентраций его кислой и щелочной модификации в испытуемом растворе. При добавлении в какой-нибудь раствор определенного количества индикатора (напр., 10 капель) раствор приобретает определенную окраску; эту окраску мы можем получить, переводя дробные количества индикатора в кислую модификацию (1,2 и т. д. капли), а остальное количество (число капель дополнительно до 10) — в щелочную.

Таким образом, отношение числа капель различных модификаций (1:9, 2:8 и т. д.) будет служить мерилom концентрации водородных ионов, следовательно, в 1-м уравнении отношение концентраций щелочной и кислой модификаций можно заменить отношением числа добавленных капель. Принимая во внимание последнее соображение, мы можем переписать 1-е уравнение следующим образом:

$$pH = pK + \log \frac{\text{число капель щелочной среды}}{\text{число капель кислой среды}} \dots \dots \dots (2)$$

Джиллеси составил таблицу зависимости pH от разных соотношений числа капель щелочной модификации к кислой для целого ряда индикаторов (см. таблицу 8).

Р е а к т и в ы

1. 0,2%-й раствор едкого натра.
2. 0,05 N-й раствор едкого натра.
3. 0,05 N-ный раствор соляной кислоты [1 см³ концентр. (уд. вес 1,19) разводят до объема 240 см³].
4. 2%-ный раствор однозамещенного фосфата (KH₂PO₄).
5. Растворы индикаторов, которые готовятся следующим образом: 0,1 гр индикатора растирается в агатовой ступке с нижеследующим количеством 0,05 N раствора едкого натра до полного растворения:

1. Бромфенолблау	3,0 см ³ щелочи
2. Мелтилот	7,4 > >
3. Бром креозол пурпур	3,7 > >
4. Бромтимолблау	3,2 > >
5. Фенолрот	5,7 > >
6. Крезолрот	5,3 > >
7. Тимолблау	4,3 > >

Затем разбавляют дистиллированной водой до 250 см³. Метилрот растворяется в 125 см³ 96° спирта и раствор дополняется водой до 250 см³.

¹ Дистиллированная вода должна быть дважды перегнанной и прокипяченной.

Таблица 8

Отношение числа ка- пель (ще- лоч. кисл.)	pH соответствующие каждой паре пробирок						
	Бромфенол блау	Метилрот	Бромкре- зол- пур- пур	Бромтимол блау	Фенолрот	Крезолрот	Тимол- блау
1:9	3,1	4,05	5,3	6,15	6,75	7,15	7,85
1:5:8,5	3,3	4,25	5,5	6,35	6,95	7,35	8,05
2:8	3,5	4,4	5,7	6,5	7,1	7,5	8,2
3:7	3,7	4,6	5,9	6,7	7,3	7,7	8,4
4:6	3,9	4,8	6,1	6,9	7,5	7,9	8,6
5:5	4,1	5,0	6,3	7,1	7,7	8,1	8,8
6:4	4,3	5,2	6,5	7,3	7,9	8,3	9,0
7:3	4,5	5,4	6,7	7,5	8,1	8,5	9,2
8:2	4,7	5,6	6,9	7,7	8,3	8,7	9,
(8,5:1,5)	4,8	5,75	7,0	7,85	8,45	8,85	9,55
9:1	5,0	5,95	7,2	8,05	8,65	9,05	7,95
Для под- кисления прибав- ляется на 5 см ³ H ₂ O	1 см ³ 0,05 N HCl	1 капля 0,05 N HCl	1 капля 0,05 N HCl	1 капля 0,05 N HCl	1 капля 0,05 N HCl	1 капля 2% KH ₂ PO ₄	1 капля 2% KH ₂ PO ₄
pK индик. при 25—30°C	3,98	5,1	6,3	7,0	7,9	8,3	8,9

Окраски индикаторов и район применяемости pH

Таблица 9

Модифика- ция	Бромфе- нолблау	Метил- рот	Бром- крезол- пурп.	Бромти- молблау	Фенол- рот	Крезол- рот	Тимол- блау
Кислая . .	Желтая	Красная	Желтая	Желтая	Желтая	Желтая	Желтая
Щелоч. . .	Синяя	Желтая	Пурпур	Синяя	Красная	Красная	Синяя
Район при- меняемо- сти pH .	3,0—4,6	4,4—6,0	5,2—6,8	6,0—7,6	6,8—8,4	7,2—8,8	8,0—9,6

Посуда*

1. Набор пробирок (36 шт) из бесцветного стекла, градуированных на 5 см³. Пробирки должны выверяться на одинаковость сечения. По размеру наиболее удобные с наружным диаметром 1,5 см и 15-см высотой.

2. Десять пипеток на 0,5 см³.

3. Две пипетки на 5 см³.

4. Десять склянок для растворов (из них семь для индикаторов, желтого стекла).

Техника определения

После установления при помощи таблицы 9 рабочего индикатора берется двурядный штатив с 12 гнездами в ряду. С задней стороны штатива следует прикрепить молочное стекло или лист белой бумаги. Пробирки попарно скрепляются (в верхней части) резиновыми кольцами, перевитыми в виде восьмерок; таким образом, при вставлении в штатив одна пробирка попадает в передний ряд, а другая в задний. В пробирки первого ряда прибавляют по одной капле 0,2% раствора едкого натра (капли удобнее всего вносить из вертикально поставленной пипетки), при работе с тимолблау по две капли и последовательно 1; 1,5; 2...9 капель индикатора¹; в пробирки второго ряда вносят 9; 8, 5; 8... 1 каплю индикатора (таким образом, сумма капель в каждой паре пробирок равна 10) и для подкисления такое количество соляной кислоты, или фосфата, какое указано в таблице 8. Затем быстро во все пробирки добавляют дистиллированной воды до 5 см³. Для получения отношений капель, взятых в скобки (см. таблицу 8), нужно пользоваться удвоенным числом капель при удвоенном объеме стандартных растворов.

Приготовив таким образом шкалу, в такую же пробирку помещают 10 капель индикатора и доливают испытуемым раствором (водой) до объема в 5 см³. Путем сравнения окраски исследуемого раствора (воды) со шкалой, отыскивают пару пробирок, имеющую такую же окраску, и на основании отношения числа капель по таблице находят рН.

Если раствор (вода) окрашен, или мутный, то нужно исследование вести в трехрядном компараторе. Приготовив шкалу и испытуемый раствор таким образом, как было описано выше, производят сравнение окраски в компараторе.

Схема расположения пробирок будет следующая:

3-й ряд:	Пробирка с испытуемым раствором (водой)	—	Пробирка с испытуемым раствором (водой)
2-й ряд:	Пробирка с индикатором в кислой среде	Пробирка с дистиллированной водой	Пробирка с индикатором в кислой среде
1-й ряд:	Пробирка с индикатором в щелочной среде	Пробирка с индикатором и испытуемым раствором	Пробирка с индикатором в щелочной среде

Подставляя в компаратор пары пробирок изготовленной шкалы индикатора, находят совпадение окраски и по таблице определяют рН.

Общие замечания к колориметрическому определению рН.

Удовлетворительные результаты по определению рН колориметрическим путем получаются при соблюдении ряда предосторожностей. Наиболее важные замечания должны быть отнесены к пользованию индикаторами и посуде.

Большое значение имеет получение точной концентрации индикатора. Стандартный раствор индикатора, совпадающий по окраске с исследуемым раствором, не должен находиться на конце шкалы, а должен занимать второе, третье и т. д. место от края. Растворы индикатора как в запаянных пробирках, так и приготовленные для работы должны храниться в темном месте, а последние—обязательно в склянках темного стекла.

¹ рН естественных вод обычно укладывается в пределе 6—8, следовательно, приходится работать с фенолротом или бромтимолблау.

Большое значение при определении рН имеют тщательность отбора пробы воды и время определения. Проба для рН должна быть взята со всеми теми предосторожностями, которые указывались при описании отбора пробы для кислорода и углекислого газа. Можно просто порекомендовать для рН брать воды из склянки для определения свободной углекислоты; рН должен быть установлен сейчас же после отбора пробы воды, т. к. при хранении может произойти сильное изменение его. Пробирки должны быть из чистого белого стекла, тщательно подобранные по диаметру. Пробирки перед употреблением лучше прокипятить в слабом растворе соляной кислоты.

Величина рН в естественных водах зависит главным образом от содержания углекислоты, поэтому причины, влияющие на растворимость ее в воде (температура, давление и др.), будут оказывать влияние и на величину рН. Наблюдения показывают, что в сухую морозную или жаркую погоду рН больше. С нарастанием влажной погоды рН уменьшается относительно, но не пропорционально.¹

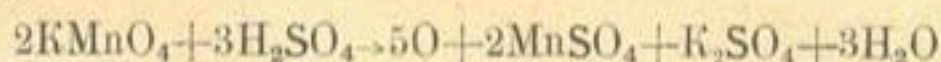
Определение органических веществ (окисляемости) по Кубелю

Теоретическое обоснование

Естественные воды содержат в различных количествах легко окисляющиеся органические вещества. Определение их производится установлением количества перманганата, идущего на их окисление.

Употребление перманганата основано на том, что он в присутствии серной кислоты выделяет кислород, окисляющий органические вещества.

Выделение перманганатом кислорода протекает по следующему уравнению:



Перманганат окисляет и некоторые неорганические соединения (сероводород, азотистую кислоту и др.), но количество их в природных водах (не минеральных) обычно незначительно, поэтому неточностью, вызываемой их присутствием, можно пренебречь.

Находящиеся в воде органические вещества оказывают влияние на окраску воды; так, Кольквиц приводит такие данные, указывающие на связь между количеством органических веществ и окраской воды:

Вода синих озер потребляет перманганата	1—3 мг/л
„ зеленых „ „ „	6—14 „
„ желтых „ „ „	30—40 „
„ коричневых озер „ „ (болотных)	свыше 50 „

Реактивы

1. 0,01 N-й раствор щавелевой кислоты. Раствор готовится разбавлением в десять раз 0,1 N-го раствора. Разбавление делается так: в мерную литровую колбу помещают 100 см³ 0,1 N-го раствора, наливают дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают.

2. 0,01 N-й раствор перманганата (KMnO₄), который готовится разбавлением в десять раз 0,1 N-го раствора так же, как это описано

¹ Water and Water Engineering. 1928 г. № 360, стр 579—586.

The Corrosion Attack of Moorland Water on concrete. By. Halsow, Brookland and Preston.

для щавелевой кислоты, титр проверяется 0,01 N-м раствором щавелевой кислоты.

3. 25-процентный раствор серной кислоты.

К трем объемам дистиллированной воды прибавляется (осторожно) один объем концентрированной серной кислоты (удельный вес 1,84).

П о с у д а

1. Эрленмейеровская колба на 250—300 см³.
2. Пипетка на 100 см³.
3. Пипетка на 5 см³.
4. Две бюретки Мора на 25 см³ (одна со стеклянным краном).

Техника определения

В эрленмейеровскую колбу помещают 100 см³ исследуемой воды, добавляют 5 см³ 25-проц. раствора серной кислоты и 10 см³ 0,01 N-го раствора перманганата; последний раствор наливается из бюретки. Кипятят 10 минут¹, считая от начала кипения (раствор не должен обесцвечиваться), и приливают из бюретки 10 см³ 0,01 N-го раствора щавелевой кислоты. Затем горячий, обесцветившийся после добавления щавелевой кислоты, раствор титруют 0,01 N-м раствором перманганата до появления слабо-розовой окраски (титрование вести на белом фоне).

Окисляемость обычно выражается в мг/л кислорода.

Вычисление ее производится по формуле:

$$[(A+B) K - C] \cdot 8 = \text{мг/л O}$$

где A—число см³ 0,01 N-го раствора перманганата, добавленное в начале определения²;

B—число см³ 0,01 N-го раствора перманганата, пошедшее при титровании после добавления щавелевой кислоты;

K—поправочный коэффициент 0,01 N-го раствора перманганата;

C—число см³ 0,01 N-го раствора щавелевой кислоты, употребленной при определении²;

Так как 1 см³ 0,01 N-го раствора перманганата отвечает 0,08 мг кислорода, то при пересчете на литр (исследуется 100 см³ воды) получаем множитель 8. Если исследуется загрязненная вода, то на определение окисляемости нужно брать меньше 100 см³ (объем устанавливается предварительным опробованием) и доводить ее объем дистиллированной водой до 100 см³. В этом случае техника определения сохраняется та же, но вычисление производится уже по такой формуле:

$$\left[(A+B) K - C \right] \cdot 0,08 \cdot \frac{1000}{v} = \text{мг/л O},$$

где для A, B и K значения те же, что и в первой формуле, а v—объем исследуемой воды, взятый на анализ.

При наличии в исследуемой воде больших количеств окисляющихся неорганических соединений потребное для их окисления количество

¹ Для спокойного кипения жидкости лучше поместить в колбу несколько капилляров.

² Во всех случаях, когда к титрованному раствору дается поправочный коэффициент, титрованный раствор точно не соответствует указанной нормальности, но для упрощения изложения обозначается как точный (0,01 N-й, 0,1 N-й и т. д.).

перманганата определяется титрованием на холоду и израсходованное при этом число см³ перманганата отнимается от числа см³, употребленного при титровании с кипячением. В этом случае вычисление будет производиться по одной из нижеприводимых формул в зависимости от того, разбавлялась ли исследуемая вода перед определением или нет.

$$[(A+B) \cdot K - (C+D \cdot K)] \cdot 8 = \text{мг/л О}$$

или

$$\left[(A+B) \cdot K - (C+D \cdot K) \right] \cdot 0,08 \cdot \frac{1000}{V} = \text{мг/л О}$$

Значение А, В, С, К в этих формулах то же, что и в раньше приводимых, а D — число см³ перманганата, пошедшее при титровании на холоду.

Для выражения окисляемости в мг/л КМnO₄ нужно полученное выражение ее в мг/л О умножить на коэффициент 3,95.

Газы, растворенные в воде

Все естественные воды содержат в растворе газы, например, кислород, азот, углекислый газ, сероводород и др.

Растворенные в воде газы не только придают определенные вкусовые свойства воде, но оказывают влияние на солевой состав воды, на жизнь водной флоры и фауны и на строительные материалы различных гидротехнических сооружений. При оценке воды для хозяйственных и промышленных целей имеют большое значение кислород, углекислый газ и сероводород, поэтому мы и остановимся на методике определения лишь этих газов.

Так как в комплексе причин, от которых зависит растворимость газов, входят давление и температура, то при взятии пробы для анализа газов должны быть соблюдены некоторые предосторожности. Лучше всего в таких случаях брать отдельные пробы воды в специальные склянки для производства анализа того или иного газа в них непосредственно. Если же взятие специальных проб невозможно, то следует сейчас же после выемки воды наполнить склянки, в которых будет производиться анализ. Наполнение склянок производится тонким сифоном, один конец которого опускается почти до самого дна склянки, а другой до середины сосуда, в котором была взята проба. После наполнения склянки нужно дать стечь первой порции воды, т. е. склянка закрывается не сразу после ее наполнения, а после того, как стечет примерно одна пятая ее объема. При взятии пробы для определения кислорода нужно, чтобы стекло не менее полного объема склянки.

Кислород—O₂ 32.00

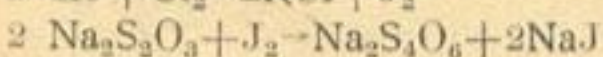
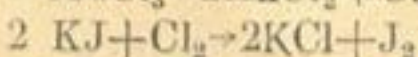
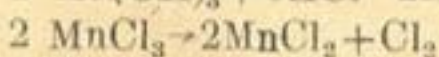
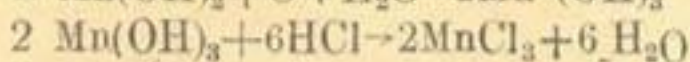
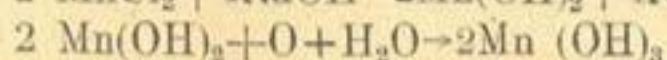
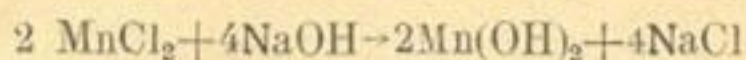
Теоретическое обоснование

Растворенный в воде кислород определяется иодометрическим путем по Винклеру¹. Этот метод основан на следующем: водная закись марганца Mn(OH)₂ в присутствии свободной едкой щелочи окисляется кислородом в окись [Mn(OH)₃], которая при растворении в соляной кислоте дает нестойкий хлорный марганец (MnCl₃), распадающийся с вы-

¹ В водах, содержащих азотистокислые соли и много органических веществ, применяется метод Винклера, видоизмененный Риделем и Стюартом.

делением свободного хлора. В присутствии иодистого калия хлор выделяет из него эквивалентное количество иода, определяемого титрованием серноватистокислым натрием.

Указанные этапы выразятся такими уравнениями:



Р а с т в о р ы

1. Хлористый марганец ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 50 гр хлористого марганца растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор не должен содержать железа и выделять иод из иодистого калия при подкислении. Вместо хлористого марганца можно брать и сернистый ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

2. Смесь едкого натра (NaOH) и иодистого калия (KJ) 33 гр чистого едкого натра и 20 гр иодистого калия (лучше его перетереть в порошок) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор должен быть прозрачным. Едкий натр не должен содержать нитратов, выделяющих иод из иодистого калия при подкислении.

3. 1,0% раствора крахмала.

4. Соляная кислота (химически чистая) уд. веса 1,19 или серная (1:1).

5. 0,01 N-й раствор серноватисто-кислого натра (приготовление см. главу о растворах).

6. 0,25-проц. раствор сулемы, приготовленный на концентрированном растворе поваренной соли (NaCl).

П о с у д а

1. 2—4 склянки со стеклянными пробками¹ емкостью около 250 см³. Эти склянки должны быть предварительно прокалбированы. Калбровка производится следующим образом: сухая склянка с пробкой взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 гр, затем она наполняется как можно полнее дистиллированной водой (при закрывании пробкой часть воды выльется), обтирается насухо и снова взвешивается. Разница между весом склянки с водой и пустой покажет вес в граммах и в то же самое время ее об'ем в см³. Полученный об'ем записывается алмазом на склянке или же склянки нумеруются и составляется таблица об'емов.

2. Две пипетки на 3 см³.

3. Одна на 1 см³.

4. Одна 5 см³ (все пипетки должны быть с вытянутыми длинными и тонкими концами).

5. Эрленмейеровская колба на 400 см³.

6. Пипетка Мора на 50 см³.

7. Пять склянок для растворов.

¹ Нужно следить за тем, чтобы на нижней поверхности пробок не было впадин, в которых может задержаться воздух. Это замечание относится ко всем случаям определения газов.

Техника определения

Определение кислорода нужно стремиться сделать сейчас же по взятии пробы. Если проба берется не в специальные склянки, а склянки наполняются после взятия пробы, то необходимо строго следить за тем, чтобы в склянке не оставались пузырьки воздуха, так как это поведет к искажению результатов анализа. Перед закрытием склянка должна быть настолько заполнена водой, чтобы при закупорке ее пробкой вода выступала через край. В наполненную исследуемой водой склянку из пипетки при погружении ее почти до дна вливают 3 куб. см смеси едкого натра с иодистым калием и 3 см³ хлористого марганца; склянку вновь закрывают (не оставляя пузырьков воздуха), при этом часть воды выльется, после чего содержимое склянки перебалтывается и ставится в темное место отстаиваться до тех пор, пока осадки не сядут на дно и жидкость не просветлится (обычно для этого нужно 1—2 часа). Окраска осадка зависит от количества растворенного кислорода. Если осадок белый, то кислорода нет, или следы; коричневая окраска говорит за значительное содержание его. После просветления жидкости из пипетки приливается 5 см³ концентрированной соляной кислоты (или серной), и многократным перевертыванием склянки жидкость перемешивается до полного растворения осадка; затем жидкость переносится в эрленмейеровскую колбу; склянка ополаскивается три раза небольшими порциями дистиллированной воды, сливаемыми также в колбу. В заключение жидкость в колбе титруется серноватистокислым натром в присутствии крахмала.

Для определения содержания кислорода в мг/л нужно пользоваться следующей формулой:

$$\frac{a \times K \times 80}{C - 6} = O_2 \text{ мг/л,}$$

где a —число см³ 0,01 N-го раствора серноватистокислого натра, пошедшее при титровании;

K —поправочный коэффициент 0,01 N-го раствора серноватистокислого натра;

C —объем склянки.

Число шесть — поправка к объему склянки, т. к. при введении двух реактивов по 3 см³ было вытеснено 6 см³ воды. Вследствие того, что 1 см³ 1/100 N-го раствора серноватистокислого натра соответствует 0,08 мг O₂, при пересчете на литр получаем число 80.

При работе с одними и теми же склянками для каждой из них можно определить выражение $\frac{80}{C-6}$, обозначив его через коэффициент (K), тогда формула примет упрощенный вид, а именно: $a \times K \times K_1 = O_2 \text{ мг/л.}$

В случае невозможности проведения полностью определения кислорода сейчас же после взятия пробы, можно на месте закончить операцию добавлением соляной кислоты, отложив титрование серноватистокислым натром.¹

При взятии пробы воды для определения кислорода параллельно определяются ее температура и атмосферное давление.

Часто для характеристики водоема бывает необходимо определить процент насыщения воды кислородом. Для определения процента насы-

¹ При долгом хранении склянки с кислородом ее помещают в широкогорлую банку, наполненную этой же водой. Банка закрывается с теми же предосторожностями, как и склянка (излишек воды выливается при закупорке).

щения при данных температурных условиях нужно пользоваться таблицей (см. табл. 10) растворимости кислорода при различных температурах и следующей формулой:

$$\frac{a \times 100}{b} = \% \text{ насыщения,}$$

где a — количество кислорода в мг/л воды, определенное анализом;

b — количество кислорода в мг/л (для температуры воды, полученной при анализе), найденное по таблице.

Пример. При анализе воды было найдено 9,5 мг/л кислорода; температура воды $t=15^{\circ}\text{C}$.

По таблице для этой температуры нормальное содержание кислорода равно 10,15 мг/л, следовательно, процент насыщения по формуле определится:

$$\frac{9,5 \times 100}{10,15} = 93,60\%$$

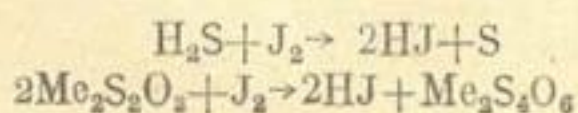
Растворимость кислорода при различных температурах в мг см^3 в одном литре воды (дистиллированной) по Винклеру

Таблица 10

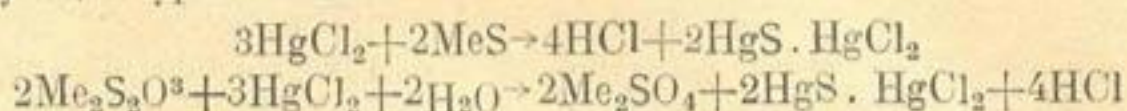
$t^{\circ}\text{C}$	O_2 мг	O_2 см^3	$t^{\circ}\text{C}$	O_2 мг	O_2 см^3
0	14,62	10,21	16	9,95	6,95
1	14,23	9,93	17	9,74	6,80
2	13,84	9,66	18	9,54	6,66
3	13,48	9,41	19	9,35	6,53
4	13,13	9,17	20	9,17	6,40
5	12,80	8,94	21	8,89	6,28
6	12,48	8,71	22	8,83	6,16
7	12,17	8,50	23	8,63	6,06
8	11,87	8,29	24	8,53	5,95
9	11,59	8,09	25	8,38	5,85
10	11,33	7,91	26	8,22	5,74
11	11,08	7,73	27	8,07	5,63
12	10,83	7,56	28	7,92	5,53
13	10,60	7,40	29	7,77	5,42
14	10,37	7,24	30	7,63	5,33
15	10,15	7,09			

При определении насыщенности воды кислородом зависимость его содержания от давления не принимается во внимание, так как она незначительна и при практических расчетах ею можно пренебречь.

В присутствии в воде сульфидов и тиосульфатов определение кислорода получается неточным, вследствие того, что указанные соединения реагируют с иодом.



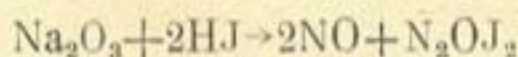
Во избежание получения неверных данных о количестве кислорода, необходимо сульфиды и тиосульфаты связывать, для чего лучше всего в воду вносить с избытком сулемы (HgCl_2). Сулема реагирует с ними по следующим уравнениям:



Избыток сулемы с иодистым калием образует комплексное соединение (HgI_4). K_2 , которое также не мешает определению кислорода. При количестве 1—1,5 мг/л H_2S достаточно на 250 см³ воды добавить 1 см³ 0,25-проц. раствора сулемы в концентрированном растворе NaCl . Слянки для определения кислорода нужно брать темные, иначе получаются пониженные результаты, так как под действием света выделяется металлическая ртуть.

Метод Винклера, видоизмененный Риделем и Стюартом

Описанный метод Винклера дает неверные результаты при анализе вод, содержащих легко окисляющиеся соединения, как органические, так и неорганические. Так, 1 мг/л закисного железа дает потерю 0,14 мг/л O_2 . В присутствии азотистокислых солей будут получаться преувеличенные содержания кислорода, так как они выделяют иод из иодистого калия.



В таких случаях Ридель—Стюарт предложили перед определением кислорода окислять легко окисляющиеся вещества перманганатом.

Реактивы

1. Концентрированная серная кислота (уд. вес 1.84).
 2. 0,1 N-й раствор марганцевокислого калия.
 3. 3-проц. раствор щавелевокислого калия.
 4. 0,05 N-й раствор серноватистокислого натра.
 5. Соляная кислота концентрированная.
 6. Раствор хлористого марганца.
 7. Смесь едкого натра и иодистого калия.
- } Приготовление смотри метод Винклера.

Посуда

1. Три пипетки емкостью на 1 см³, одна из них с делениями на десятые доли.
2. Семь склянок для растворов, из коих две желтого стекла.
3. Посуда, указанная для метода Винклера.

Техника определения

Во взятую для определения кислорода пробу прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и марганцевокислого калия до появления устойчивой фиолетовой окраски, тщательно взбалтывают и дают постоять 10—15 минут; после этого избыток марганцевокислого калия разрушают добавлением 0,5 см³ раствора щавелевокислого калия (раствор делается бесцветным). В дальнейшем определение кислорода ведется по методу Винклера, описанному выше.

Так как нужно избегать добавления избытка марганцевокислого калия, то следует необходимое его количество предварительно определить в другой пробе. При предварительном определении необходимого количества марганцевокислого калия поступают следующим образом: в склянку с исследуемой водой вливают 1 см³ концентрированной серной кислоты и 1 см³ перманганата, взбалтывают содержимое склянки и дают стоять 5 минут; если произойдет обесцвечивание раствора, то снова добавляют 1 см³ перманганата и т. д. до тех пор, пока раствор не приобретет устойчивую фиолетовую окраску. Правильной дозировкой перманганата будет та, при которой после первой порции щавелевокислого калия раствор обесцветится. В тех случаях, когда для окисления идет слишком много перманганата, лучше брать раствор его более крепким.

При всех указанных операциях строго следить за тщательностью закупорки склянок, дабы избежать попадания в нее воздуха.

Для определения количества кислорода пользуются формулой:

$$\frac{a \times K \times 400}{C - d - 6} = O_2 \text{ мг/л,}$$

где a — число см³ 1/20 N-го раствора серноватистокислого натра, пошедшее при титровании; для K и C значения прежние (см метод Винклера);

d — число см³ растворов (серная кислота, перманганат и щавелевокислый калий), добавленных при окислении. 1 см³ 1/20 N-го раствора серноватистокислого натра соответствует 0,4 мг O₂, поэтому при пересчете на литр получаем число 400.

Определение потери кислорода при хранении

Увеличение потери кислорода происходит с увеличением загрязненности воды, поэтому это определение важно для оценки воды с санитарной точки зрения.

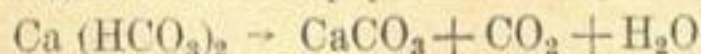
Для определения потери кислорода при хранении берется несколько проб, в одной из них кислород определяется немедленно, а остальные (закупоренные) ставятся в темное место (желательна температура около 22° C) и в них определения ведутся через некоторые интервалы в течение от 24 часов до 72; интервалы и продолжительность наблюдений зависят от загрязнения воды; так, сильно загрязненные воды через несколько часов хранения совершенно лишаются кислорода. Потери кислорода выражается в миллиграммах на 1 л/ч.

Углекислота

В естественных водах углекислота встречается в следующих видах:

1. Свободная углекислота.
2. Бикарбонатная углекислота двууглекислых солей, преимущественно кальция и магния [Ca (HCO₃)₂, Mg (HCO₃)₂].
3. Монокарбонатная углекислота углекислых солей, преимущественно натрия и магния (Na₂CO₃, Mg CO₃).

Так как двууглекислые соли при кипячении распадаются, давая монокарбонаты и выделяя половину углекислоты, например:



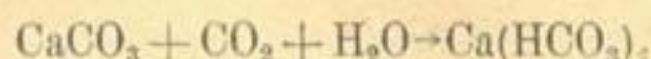
то при анализах условно принято следующее деление углекислоты:

1. Общее количество углекислоты—углекислота, входящая в состав монокарбонатов, бикарбонатов и свободная.

2. Связанная углекислота — углекислота монокарбонатов.
3. Полусвязанная кислота — равная половине углекислоты бикарбонатов.

4. Свободная углекислота — углекислота, растворенная в воде.

Все виды углекислоты в воде сосуществовать не могут, так как монокарбонаты переводятся свободной углекислотой в бикарбонаты:

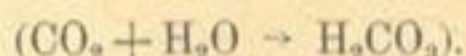


поэтому мыслимы две комбинации:

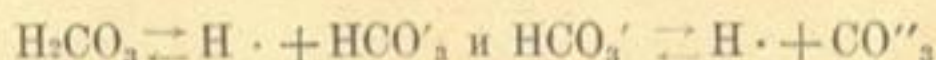
1. Свободная углекислота + бикарбонатная.
2. Монокарбонатная + бикарбонатная¹.

Свободная углекислота

Эта углекислота не связанная с основаниями. Более чем 99% ее растворено в воде в виде газа и только 0,7% гидратизировано:



при чем не вся гидратизированная углекислота диссоциирована. Будучи двухосновной, угольная кислота имеет две фазы диссоциации:



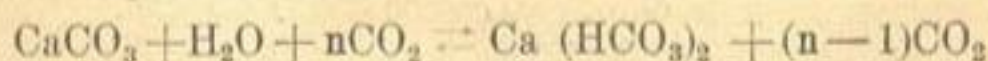
при чем первая фаза протекает несравненно легче, чем вторая.

Углекислота в воде растворяется хорошо; так, по Ландольт-Берштейну 1 литр воды растворяет:

при 0° — 1713 см ³ (нормального объема) — 3343 мг	
4° — 1473 " " "	— 2869 "
8° — 1282 " " "	— 2491 "
10° — 1194 " " "	— 2316 "
12° — 1117 " " "	— 2164 "
15° — 1019 " " "	— 1969 "

После экспериментальных работ Тилльманса всю растворенную в воде углекислоту стали делить на две формы — равновесную (инактивную) и агрессивную.

Согласно существующим в настоящее время взглядам в водном растворе имеется равновесие:



Рассматривая это равновесие, можно прийти к некоторым выводам.

Углекислота, находящаяся в первой части уравнения (равновесная), в указанном количестве должна быть неактивной, так как она связана с бикарбонатами и необходима для удержания их в растворе. И только углекислота, находящаяся в растворе сверх равновесной (агрессивная), будет обладать агрессивными свойствами — действовать разрушающе на металл, бетон и известковые кладки.

Грунтовые воды обычно содержат большие количества агрессивной углекислоты, чем поверхностные. Иногда содержание ее в них достигает весьма значительных величин. Так, при исследовании грунтовых вод,

¹ Морская вода, представляющая систему монокарбонат, содержит свободную углекислоту. Объяснение этому явлению еще не дано.

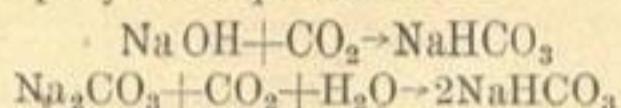
проведенных по всей Швеции, были обнаружены воды, содержащие агрессивной углекислоты до 80—90 мг/л¹.

О. Graf, описывая разрушение бетонного сооружения около Неккара, указывает на содержание в воде свободной CO₂, выражающееся огромной цифрой в 2100 м/л.²

Определение общего количества свободной углекислоты CO₂ — 44,0

Теоретическое обоснование

Свободная углекислота, растворенная в воде, вступает во взаимодействие со щелочами, образуя бикарбонаты:



Конец этих реакций устанавливается при помощи фенол-фталейна. Основываясь на устойчивости растворов при хранении, нужно рекомендовать для проведения реакции раствор соды. В присутствии в воде органических кислот данные будут получаться повышенные, так как вместе с углекислотой оттитровываются и органические кислоты.

Реактивы

1. Эмпирический раствор соды

1. 2045 гр чистого карбоната натрия, высушенного при температуре от 160 до 180°³, растворяют в литре прокипяченной дистиллированной воды. Один кубический сантиметр такого раствора соответствует 0,5 мг CO₂. Рекомендуется иметь раствор крепче в десять раз, который на месте можно разбавить.

2. Раствор фенол-фталейна (1%).

1 гр. фенол-фталейна растворяют в 100 м³ спирта.

3. Раствор сегнетовой соли (33%).

330 гр чистой сегнетовой соли растворяют в литре дистиллированной воды. На фенол-фталейн раствор должен реагировать нейтрально.

Посуда

1. Две колбы емкостью 120—130 см³ с кольцевой пометкой на высоте объема в 100 см³ и пробками.

2. Две капельницы и бюретка емкостью в 25 см³.

3. Две склянки для растворов.

Техника определения

Соблюдая предосторожности, указанные выше, в две колбы наливается 100 см³ воды (до пометки на колбе), добавляют 20—25 капель

¹ Die Einwirkung kohlensäurehaltiges Wasser auf Beton. Zement 1931 г., № 36 ст. 823—25.

² О. Graf Untersuchungen über den Schutz des Beton gegen angreifende Wässer Zement. 1930 г. № 40, стр. 937.

³ Просушка карбоната натрия производится следующим образом: в платиновый тигель до половины его высоты насыпается карбонат натрия. Тигель ставится на песчаную баню таким образом, чтобы уровень песка находился на высоте карбоната в тигле. Термометр помещается около тигля. Карбонат время от времени помешивается платиновой палочкой.

раствора сегнетовой соли¹ и 3 капли фенол-фталейна. После перемешивания жидкости приступают к титрованию содой. Титрование вначале ведется с одной порцией воды (пробной), постепенным добавлением раствора соды и взбалтыванием содержимого. Титрование считается законченным, если раствор в течение 5 минут сохраняет розовую окраску. Пошедшее при первом титровании количество соды сразу вливается во вторую колбу и производится осторожно дотитрование.

Параллельное титрование и тщательная закупорка колб во время проведения всей операции делаются во избежание потери углекислоты.

Сегнетова соль добавляется в том случае, если вода жесткая или содержит большое количество железа. Количество углекислоты определяется по формуле:

$$5a = \text{CO}_2 \text{ мг/л}$$

где a — число кубических см раствора соды (1 см³ которой соответствует 0,5 мг CO_2), пошедшее на титрование.

Многие авторы для точности определения предлагают титровать до цвета стандартного раствора, имеющего розовую окраску отвечающей $\text{pH}=8,4$.

Стандартный раствор готовится следующим образом: берут как можно точнее 1 см³ 0,1-проц. спиртового раствора фенол-фталейна, помещают в мерную колбу на 100 см³ и добавляют до метки дистиллированной водой. Во вторую колбу на 100 см³ вносят точно 1 см³ полученного перед этим в первой колбе раствора фенол-фталейна и наполняют ее до метки 0,001 N-м раствором едкого натра². Жидкость приобретает слабо-розовое окрашивание, которое и принимается за стандартное. Приготовленный стандарт тщательно закупоривается, пробку лучше залить парафином. В таком виде он сохраняется без изменения до 15 дней.

Определение свободной углекислоты при помощи номограммы

Тильманс сформулировал математическую зависимость между pH щелочностью и свободной углекислотой, выражающуюся следующим уравнением:

$$h = \frac{(\text{свободная углекислота в мг/л}) \times 3}{(\text{двууглекислая щелочность в мг/л, выраженная в CaCO}_3) \times 0,61}$$

где h — концентрация водородных ионов, изображенная в виде $\frac{\text{мг/л}}{10000}$.

Логарифмируя это выражение и введя понятие pH , получаем:

$$\text{pH} = \log \frac{(\text{щелочность в CaCO}_3) \times 0,203 \cdot 10^7}{\text{свободная углекислота}}$$

где щелочность и свободная углекислота выражены в мг/л. Это уравнение допускает построение номограммы, связывающей три указанные величины и дающей возможность определять любую из них в том случае, если известны две остальные. Таким образом, определив анализом pH и щелочность, мы при помощи номограммы вычисляем свободную углекислоту. Ниже приводим номограмму, рекомендуемую Newell'ом³ (рисунок 3).

¹ Добавлением сегнетовой соли устраняется влияние часто содержащейся в водах закиси железа, а также предупреждается возможное замутнение при определении в жестких водах.

² 0,001 N-й раствор едкого натра получается путем соответствующего разбавления 0,1 N-го раствора дистиллированной водой, лишенной CO_2 .

³ Journal of the American Water Works Assotiation, 1932 г. № 4, стр. 560—561. Nomogram for the Evaluation of pH, Alkalinity and CO_2 in Water. By Laird Newell.

Пользование номограммой чрезвычайно просто: через две точки, взятые на шкалах рН и щелочности, проводится прямая линия и точка пересечения ее со шкалой свободной углекислоты непосредственно покажет величину свободной углекислоты в мг/л. Так, при рН 5,5 и щелочности — 1, количество свободной углекислоты выразится через 6 мг/л.

Номограмма для рН, щелочности и CO₂

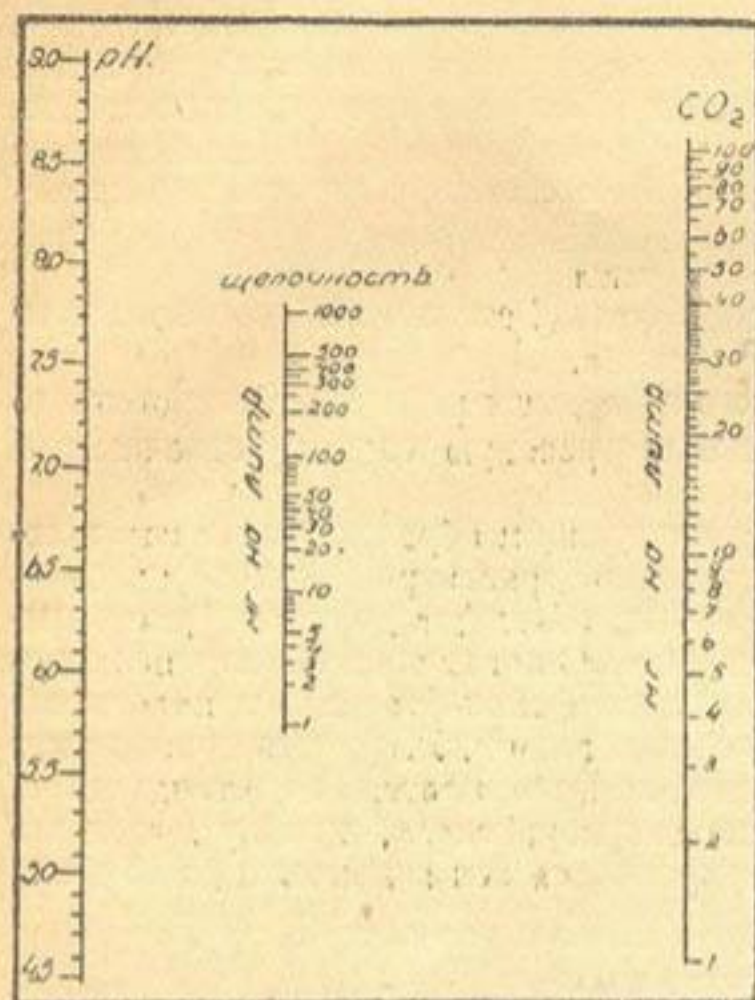


рис. № 3

Масштаб приведенной номограммы лучше увеличить в 2—3 раза. Результаты будут получаться тем точнее, чем меньше окажется в воде содержания щелочности и свободной углекислоты.

Ясно, что при помощи этой номограммы можно определять не только свободную углекислоту, но рН, зная щелочность и свободную CO₂, а также щелочность, зная рН и свободную CO₂. Нами в настоящее время составляются две номограммы,—одна основанная на уравнении Тильманса, но более удобная для пользования, а вторая, основанная на уравнении проф. Щукарева. Обе номограммы будут включены в третью часть общего руководства по анализу воды.

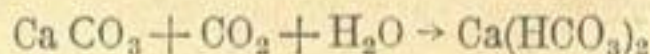
Так как общая щелочность при анализе выражается в виде HCO₃, то предварительно нужно

содержание ее для перевода в CaCO₃ умножить на коэффициент, равный 0,8203.

Определение агрессивной углекислоты по методу Гейера

Метод Гейера заключается в непосредственном выявлении способности воды действовать на углекислые соединения, в частности на мрамор. Для характеристики воды с этой точки зрения немецкие исследователи ввели особый термин—Kalziumkarbonatlösung Sowermögen („способность к растворению углекислого кальция“).

Взаимодействие между углекислотой и мрамором выражается уравнением:



Определив таким образом содержание двууглекислых соединений в воде до действия ее на мрамор и после, можно установить растворяющую способность воды.

Посуда и реактивы те же, что и для определения общей щелочности. Нужно к ним только добавить склянку на 250—300 см³ и порошок чистого мрамора. Порошок мрамора подготавливается следующим образом: чистый мрамор измельчается, пропускается через сито, имеющее

2000—2500 отверстий на см^2 , промывается дистиллированной водой и просушивается.

Техника определения

Склянку с притертой пробкой, емкостью 250 — 300 см^3 , осторожно, соблюдая все предосторожности, указанные при определении свободной углекислоты, до самого верха наполняют водой, всыпают туда 2 гр порошка мрамора, сильно взбалтывают и дают стоять шесть-семь дней, в продолжение которых производят частое взбалтывание.¹ Затем отфильтровывают 100 см^3 воды и титруют 0,1 N-м раствором соляной кислоты, применяя в качестве индикатора метилоранж.

Вычисление

Агрессивная углекислота обычно выражается в мг/л CO_2 , но для строительных целей ее нагляднее выражать в мг CaCO_3 или CaO , растворяющихся в одном литре исследуемой воды.

Сами вычисления производятся, исходя из таких соображений:

Если при определении бикарбонатной углекислоты (общей щелочности) было затрачено „b“ см^3 0,1 N-го раствора соляной кислоты, то после действия исследуемой воды на мрамор, соляной кислоты должно пойти уже больше, а именно „a“ см^3 . Разность „a — b“ дает число см^3 соляной кислоты, пошедшей на титрование бикарбоната кальция, образовавшегося благодаря действию на мрамор агрессивной углекислоты, поэтому для вычисления агрессивной углекислоты получаем формулы:

$$(a - b) \cdot K \cdot 22 = \text{агрессивной } \text{CO}_2 \text{ мг/л}$$

$$(a - b) \cdot K \cdot 50 = \text{CaCO}_3 \text{ мг/л (растворяющая способность воды)}$$

$$(a - b) \cdot K \cdot 28 = \text{CaO мг/л(} \quad \quad \quad \text{)}$$

K — поправочный коэффициент 0,1 N-го раствора соляной кислоты.

Числа 22, 50 и 28 получаются вследствие того, что 1 см^3 0,1 N-го раствора соляной кислоты соответствует 2,2 мг CO_2 , или 5 мг CaCO_3 , или 2,8 мг CaO , поэтому при пересчете на литр (на титрование берется 100 см^3 воды) получаем множители 22, 50 и 28.

Если по ходу анализа определение бикарбонатной углекислоты (общей щелочности) не производилось, то оно делается при отборе пробы воды на агрессивную углекислоту.

Вычисление агрессивной углекислоты по таблице Lehmann'a и Reuss'a

Эта таблица (см. табл. 11) содержит данные о соотношении между суммой свободной и половинной бикарбонатной углекислотой, с одной стороны, и вычисленной суммой связанной и агрессивной углекислотой, умноженной на коэффициент диссоциации бикарбоната кальция, — с другой. Таким образом, для вычисления агрессивной углекислоты по этой таблице необходимо определить содержание в исследуемой воде свободной и бикарбонатной углекислоты.

Пример вычислений

В исследуемой воде анализом найдено свободной углекислоты 50 мг и бикарбонатной 160 мг .

Количество связанной углекислоты равно $160 : 2 = 80 \text{ мг}$; количество связанной плюс свободной $80 + 50 = 130 \text{ мг}$.

¹ По исследованиям Б. Родта это продолжительное время может быть заменено 12-часовым взбалтыванием на шюттель-машине, дающей до 35 оборотов в минуту.

По таблице № 11 находим, что величине 130 (графа S) соответствует значение 102,6 (графа D). Так как 102,6 является суммой связанной и агрессивной, то агрессивная определится вычитанием из этой суммы количества связанной углекислоты, т. е. количество агрессивной углекислоты будет равно $102,6 - 80 = 22,6$ мг.

По нашим наблюдениям результаты, полученные по этому методу, часто совершенно не согласуются с данными прямого определения агрессивной углекислоты, поэтому он, видимо, требует еще детальной проработки.

Таблица 11

для определения агрессивной CO_2 (по Lehmann у и Reus'y)

S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
1	1	46	43,9	91	78,7	136	105,9	181	127,9
2	2	47	44,7	92	79,3	137	106,5	182	128,4
3	3	48	45,6	93	80,0	138	106,9	183	128,8
4	4	49	46,5	94	80,8	139	107,5	184	129,2
5	5	50	47,3	95	81,4	140	108,1	185	129,7
6	6	51	48,2	96	82,1	141	108,6	186	130,2
7	7	52	49,0	97	82,7	142	109,1	187	130,6
8	8	53	49,9	98	83,3	143	109,6	188	131,0
9	9	54	50,7	99	84,0	144	110,2	189	131,4
10	10	55	51,5	100	84,6	145	110,7	190	131,9
11	11	56	52,4	101	85,3	146	111,2	191	132,3
12	12	57	53,2	102	85,9	147	111,7	192	132,7
13	13	58	54,0	103	86,5	148	112,2	193	133,2
14	13,9	59	54,8	104	87,2	149	112,5	194	133,7
15	14,9	60	55,7	105	87,6	150	113,2	195	134,0
16	15,9	61	56,5	106	88,4	151	113,7	196	134,4
17	16,9	62	57,2	107	89,1	152	114,2	197	134,8
18	17,8	63	58,1	108	89,7	153	114,7	198	135,2
19	18,8	64	58,8	109	90,4	154	115,3	199	135,7
20	19,8	65	59,6	110	90,9	155	115,8	200	136,0
21	20,8	66	60,4	111	91,6	156	116,3	210	141,6
22	21,7	67	61,2	112	92,2	157	116,6	220	145,6
23	22,7	68	62,0	113	92,8	158	117,3	230	149,8
24	23,7	69	62,8	114	93,4	159	117,6	240	153,8
25	24,6	70	63,5	115	94,0	160	118,1	250	157,5
26	25,6	71	64,3	116	94,6	161	118,6	260	161,2
27	26,5	72	65,0	117	95,1	162	119,1	270	164,9
28	27,5	73	65,8	118	95,8	163	119,6	280	168,5
29	28,4	74	66,5	119	96,3	164	120,1	290	171,9
30	29,4	75	67,3	120	97,0	165	120,6	300	175,3
31	30,3	76	68,0	121	97,6	166	121,0	310	178,8
32	31,2	77	68,8	122	98,1	167	121,5	320	182,1
33	32,2	78	69,5	123	98,6	168	122,0	330	185,0
34	33,1	79	70,3	124	99,2	169	122,5	340	188,3
35	34,0	80	71,0	125	99,8	170	123,0	350	191,3
36	34,9	81	71,7	126	100,4	171	123,4	360	194,2
37	35,9	82	72,4	127	100,9	172	123,9	370	197,3
38	36,8	83	73,1	128	101,5	173	124,3	380	199,9
39	37,7	84	73,8	129	102,1	174	124,7	390	202,8
40	38,6	85	74,5	130	102,6	175	125,2	400	205,7
41	39,5	86	75,2	131	103,2	176	125,7		
42	40,3	87	75,9	132	103,7	177	126,2		
43	41,2	88	76,5	133	104,3	178	126,6		
44	42,1	89	77,3	134	104,8	179	127,0		
45	43,0	90	78,0	135	105,4	180	127,5		

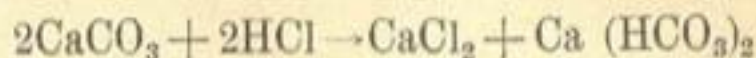
S—сумма свободной и связанной ($\frac{1}{2}$ бикарбонатной) CO_2 ;

D—вычисленная сумма связанной и агрессивной CO_2 , умноженная на коэффициент диссоциации бикарбоната кальция.

Определение карбонатной углекислоты

Теоретическое обоснование

Разложение монокарбонатов соляной кислоты (или серной) происходит в две стадии, вначале они располагаются до бикарбонатов, а в дальнейшем до углекислого газа. Подбрав соответствующий индикатор, можно фиксировать только лишь первую стадию разложения, что и дает возможность определять монокарбонаты даже в том случае, если они присутствуют в воде вместе с бикарбонатами. Наиболее удачным индикатором следует считать фенол-фталейн, поэтому определение монокарбонатов производится путем титрования соляной кислоты в присутствии фенол-фталейна. Реакция, происходящая при этом, выразится уравнением:



Как было уже указано ранее, совместное присутствие свободной и монокарбонатной углекислоты невозможно, поэтому наличие или отсутствие монокарбонатов устанавливается при определении свободной углекислоты.

Если проба исследуемой воды, взятая для определения свободной углекислоты, при добавлении фенол-фталейна даст окраску сильнее стандарта, то она будет содержать монокарбонаты и, следовательно, не иметь свободной углекислоты.

Реактивы

1. 0,05 N-й раствор соляной кислоты (готовится разбавлением вдвое 0,1 N-го раствора).
2. 1-процентный спиртовый раствор фенол-фталейна (спирт 96°).

Посуда

Та же, что и для определения свободной углекислоты.

Техника определения

Если при определении свободной углекислоты исследуемая вода с фенол-фталейном даст окраску сильнее стандартного раствора (приготовление его указано выше), то проба титруется 0,05 N-м раствором соляной кислоты до окраски стандарта.

Вычисления производятся по формуле:

$$a \times K \times 22 = \text{мг/л CO}_2 \text{ или } a \times K \times 30 = \text{мг/л CO}_3,$$

где a — число куб. см 0,05 N-го раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование 100 см³ исследуемой воды;

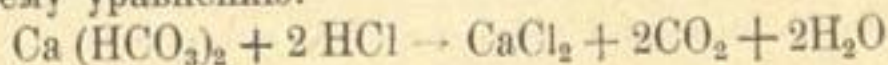
K — поправочный коэффициент 0,05 N-го раствора соляной кислоты.

Один см³ 0,05 N-го раствора соляной кислоты соответствует 2,2 мг CO₂ или 3,0 CO₃ при общем пересчете на литр получаем числа 22 и 30.

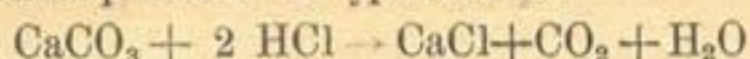
Определение бикарбонатной углекислоты HCO₃—61—00

Теоретическое обоснование

Определение бикарбонатной углекислоты основано на том, что все бикарбонаты разлагаются кислотами с выделением углекислого газа, по следующему уравнению:



Обычно определение ведется титрованием соляной кислотой (можно и серной) в присутствии метилоранжа. При титровании кислотой будут разлагаться и монокарбонаты по уравнению:



Поэтому в водах системы „монокарбонат—бикарбонат“ титрованием кислотой определяется так называемая „общая щелочность“ воды; бикарбонатная же уголекислота в этом случае может быть определена наряду с определением монокарбонатной уголекислоты. Подавляющее количество естественных вод содержит уголекислый газ, т. е. они не содержат монокарбонатов, поэтому в них бикарбонатная уголекислота определится простым титрованием соляной кислоты.

Реактивы

1. 0,1 N-й раствор соляной кислоты, 1 см³ раствора соответствует 4,4 мг CO₂ или 6,1 мг HCO₃.
2. 0,1-процентный раствор метилоранжа.

Посуда

1. Эрленмейеровская колба на 200—210 см³.
2. Пипетка на 100 см³.
3. Бюретка Мора на 50 см³.
4. Капельница для метилоранжа.
5. Слянка для раствора соляной кислоты.

Техника определения

В эрленмейеровскую колбу помещают 100 см³ воды, прибавляют 1—2 капли метилоранжа, титруют до появления оранжево-красного окрашивания. Титрование лучше вести со свидетелем.¹

Вычисления производятся по одной из приводимых формул в зависимости от способа выражения результатов:

$$a \times K \times 44 = \text{CO}_2 \text{ мг/л}$$

или

$$a \times K \times 61 = \text{HCO}_3,$$

где a — число см³ 0,1 N-й соляной кислоты, пошедшее при титровании;

K — поправочный коэффициент 0,1 N-го раствора соляной кислоты.

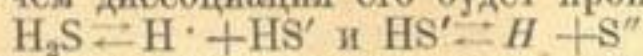
Если кроме бикарбонатов определялись и монокарбонаты, то расчет бикарбонатной уголекислоты делается таким образом: из числа см³ 0,1 N-го раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование 100 см³ исследуемой воды с метилоранжем и умноженного на поправочный коэффициент, надо вычесть удвоенное число см³ соляной кислоты, пошедшее на титрование 100 см³ с фенол-фталейном (определение монокарбонатов), приведенное в той же нормальности и умноженное на поправочный коэффициент.

Полученное таким образом число см³ 0,1 N-го раствора соляной кислоты, умноженное на 44, выразит содержание бикарбонатной уголекислоты в виде: CO₂ мг/л; при умножении этого же числа на 61 бикарбонатная уголекислота выразится в HCO₃ мг/л.

¹ Свидетель получается путем добавления такого же количества метилоранжа к объему воды, равному объему, взятому на титрование.

Сероводород H_2S — 34,09

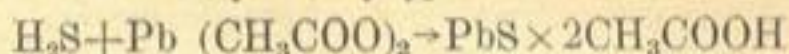
В растворе сероводород может находиться как в виде молекул, так и в виде ионов, при чем диссоциация его будет происходить в две фазы:



Вторая фаза диссоциации в естественных водах не протекает.

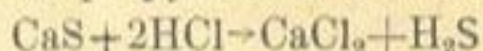
Теоретическое обоснование

Качественное определение сероводорода химическим путем, которое обычно применяется в поле, основано на получении сернистого свинца, образующегося по следующему уравнению:



Это определение производится при помощи свинцовой бумажки.

При отсутствии свободного сероводорода при помощи этой реакции можно определить и связанный сероводород, для чего предварительно сернистые соединения разрушаются соляной кислотой:



Качественно сероводород часто может быть определен просто по запаху, в таком случае к химическому определению прибегать не надо.

Для грубого количественного определения можно предложить более чувствительную реакцию с реактивом Каро. Только нужно иметь в виду, что эта реакция неприменима в присутствии значительных количеств нитритов.

Реактивы

1. Приготовление свинцовой бумажки. К раствору уксусно-кислого свинца прибавляют щелочи до растворения осадка гидрата окиси свинца. В полученный раствор (раствор не должен содержать слишком много щелочи) опускают фильтровальную бумагу, затем бумагу сушат и нарезают полосками.

2. Соляная кислота 1 : 5.

3. Реактив Каро.

1 гр пара-амидо-диметиланилина растворяют в 300 кб. см однопроцентного раствора хлорного железа. Реактив сохраняется в оранжевой склянке в темноте.

Посуда

1. Колба (бутыль) емкостью 250 — 300 кб. см.

2. Пробирка.

3. Микропипетка.

4. Две склянки для растворов.

Техника определений

Для качественного определения сероводорода в колбу емкостью 250 — 300 кб. см наливают 100 — 150 кб. см исследуемой воды и нагревают на спиртовой горелке до кипения, над горлышком колбы держат полоску свинцовой бумаги. В присутствии сероводорода, в зависимости от его количества, бумажка будет принимать окраску от светло-бурой (при малом содержании сероводорода) до черной (при большом содержании сероводорода).

При определении связанного сероводорода $\frac{3}{4}$ объема колбы заполняют исследуемой водой, подкисляют одним кб. см соляной кислоты, зажимают между пробкой и стенкой или лучше подвешивают на небольшом крючке, загнутом из куска проволоки и воткнутом в пробку снизу, полоску свинцовой бумаги и оставляют на 1 — 2 часа. Потемнение бумаги указывает на выделение сероводорода.

Для количественного определения сероводорода с реактивом Каро в пробирку вливают 10 кб. см исследуемой воды и добавляют 3 кб. см реактива Каро. В зависимости от содержания сероводорода жидкость приобретает окраску от светло-зеленой до интенсивно-синей. В случае слабого окрашивания после добавления реактива нужно произвести сравнение ее с окраской 10 кб. см дистиллированной воды с 3 кб. см реактива Каро. Примерное количество сероводорода определяется по нижеприводимой таблице (см. таблицу 12).

Таблица 12
для определения сероводорода

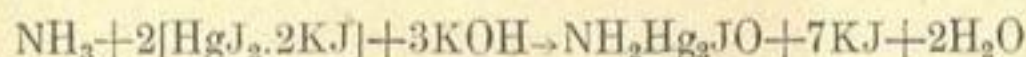
№ по порядку	Окрашивание	Содержание сероводорода в мг на литр
1	При рассматривании сверху—нет	Меньше 0,03
2	При рассматривании сверху—слабо-зеленоватое, через 8 минут ясно-зеленоватое окрашивание	0,06
3	Через 2 минуты при рассматривании сбоку разницы с контрольной пробиркой нет. Сверху ясно-зеленоватое окрашивание	0,12
4	Через 1 минуту при рассматривании сбоку очень слабое светло-зеленое окрашивание	0,24
5	Через минуту при рассматривании сбоку светло-зеленое окрашивание	0,60
6	Через $\frac{1}{2}$ минуты светло-зеленое окрашивание	1,20
7	Через $\frac{1}{2}$ минуты яркий зелено-синий цвет	2,40
8	Через $\frac{1}{2}$ минуты интенсивно синий цвет	6,00

Аммиак

NH_3 —17,008; NH_4 —18,008

Теоретическое обоснование

Определение аммиака производится при помощи реактива Несслера, состоящего из двойной соли иодистой ртути и иодистого калия ($\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$), растворенной в едком калии. Реакция взаимодействия следующая:



Получающийся при реакции иодистый меркураммоний, в зависимости от количества аммиака или его соли, окрашивает воду в различные цвета, а при больших содержаниях образует осадок.

Так как соли кальция и магния, а также значительные количества солей алюминия и железа, образуют с содержащимся в реактиве Несслера едким калием осадки, то при определении аммиака необходимо добавлять сегнетовой соли (виннокислый кали-натр) для того, чтобы сделать их неосаждаемыми.

Реактивы

1. Реактив Нesslera. 10 гр иодистого калия растворяют в 50 кб. см воды, прибавляют отдельными порциями около 17 гр иодистой ртути, пока последняя перестанет растворяться, кипятят и к полученной смеси прибавляют раствор 75 гр едкого калия в 450 кб. см воды, дают отстояться осадку (3—5 дней) иодистой ртути и прозрачный раствор сливают в темную склянку.

С течением времени в реактиве может появиться осадок, но реактив будет годен до тех пор, пока остается бесцветным.

2. Сегнетова соль.

50 гр кристаллической сегнетовой соли ($\text{KNaH}_2\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 кб. см теплой дистиллированной воды, фильтруют и, добавив 5 кб. см реактива Нesslera, дают отстояться (2—3 дня).

3. Едкий натрий.

33 гр едкого натрия растворяют в 100 кб. см свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды и фильтруют через прокаленный асбест. Раствор не должен желтеть от нesslerовского реактива.

4. Сода.

34 гр углекислого натрия растворяют в 100 кб. см дистиллированной воды, не содержащей аммиака, и фильтруют через прокаленный асбест.

Посуда

1. Одна пробирка.

2. Две пипетки на 10 кб. см.

3. Четыре микропипетки.

4. Цилиндр (склянка) с притертой пробкой на 50 кб. см.

5. Четыре склянки для растворов (одна темного стекла).

Техника определения

В пробирку наливают 10 кб. см исследуемой воды, добавляют 0,2 кб. см раствора сегнетовой соли, а затем 0,2 кб. см реактива Нesslera. Приблизительное количество аммиака определяется по интенсивности окраски, которая изменяется от светло-желтой до бурой, при больших количествах образуется красно-бурый осадок. Наблюдение за появлением окраски нужно вести через 5 минут, в случае малых количеств аммиака (меньше 0,25 мг/л) через 20 минут.

При большом содержании аммиака (более 5 мг/л) к 10 кб. см воды следует добавить до 0,5 кб. см реактива Нesslera. Количество аммиака определяется по таблице (см. табл. 13 стр. 44).

В случае помутнения воды, или появления осадка, после добавления сегнетовой соли, что может наблюдаться при очень жестких водах, необходимо воду предварительно подготовить к анализу.

Подготовка к анализу заключается в осаждении щелочно-земельных оснований, для чего 50 кб. см воды в цилиндре или склянке обрабатывают 0,2 кб. см едкого натрия и 0,5 кб. см углекислого натрия, взбалтывают, дают отстояться¹ и отбирают нужное количество прозрачной жидкости, на которую уже действуют реактивом Нesslera.

¹ Фильтровать нельзя, т. к. фильтровальная бумага содержит аммиак.

Таблица 13
для определения солевого аммиака в воде

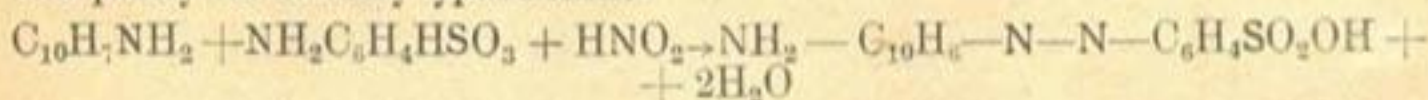
№ по порядку	Окрашивание при рассматривании сбоку	№	Окрашивание при рассматривании сверху вниз	Содержание аммиака в мг на литр
1	Н е т			Меньше
2	Н е т	1	Н е т	0,05
3	Чрезвычайно слабо-желтоватое	2	Едва заметное желтоватое	0,10
		3	Слабо-желтоватое	0,25
4	Очень слабо-желтоватое	4	Желтоватое	0,50
5	Слабо-желтоватое	5	Светло-желтое	1,00
6	Светло-желтое	6	Желтое	2,50
7	Желтое	7	Интенсивно-буровато-желтое	5,00
8	Мутновато-резко-желтое			
9	Интенсивно-бурое (раствор мутный)	8	Бурое, раствор мутный	10,00
		9	„ „ „	25,00

Азотистая кислота

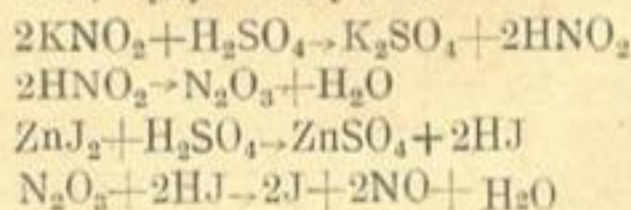
N_2O_3 —76.016; NO_2 —46.008

Теоретическое обоснование

Для определения азотистой кислоты можно рекомендовать два реактива: реактив Грисса и иодно-цинковый крахмальный клейстер. Реактив Грисса состоит из смеси α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты, растворенных в уксусной кислоте. Этот раствор при комнатной температуре, а еще лучше при нагревании до 70—80°С, образует красную азокраску по такому уравнению:



Употребление иодно-цинково-крахмального клейстера основано на способности азотистого ангидрида разлагать иодисто-водородную кислоту с выделением иода, который окрашивает крахмал в синий цвет. Реакции происходящие при этом, будут следующие:



Реактивы для первого метода

1. Реактив Грисса. Готовят два раствора:

1. 1 гр сульфаниловой кислоты ($C_6H_4NH_2SO_3H$) растворяют при нагревании в 15 кб. см ледяной уксусной кислоты, смешанной с двойным об'емом воды. К горячей жидкости прибавляют дистиллированной воды до 300 кб. см.

2. 0,2 гра-нафтиламина растворяют при нагревании в 15 кб. см ледяной уксусной кислоты, смешанной с двойным об'емом воды, затем разбавляют дистиллированной водой до 300 кб. см.

Оба раствора сливают вместе и хранят в склянке оранжевого стекла. Реактив пригоден пока он бесцветен.

Очень устойчив следующий сухой реактив Грисса: 0,1 гр α -нафтиламина, 1 гр сульфаниловой кислоты и 8,9 гр виннокаменной кислоты; эту смесь нужно растворить в 100 кб. см дистиллированной воды.

Для второго метода:

1. Иодно-цинковый крахмальный клейстер.

4 гр пшеничного крахмала растирают в фарфоровой чашке с небольшим количеством холодной воды, затем прибавляют постепенно горячей воды до объема 100—150 кб. см; некоторое время кипятят, поддерживая постоянный объем. К теплomu раствору клейстера прибавляют 20 гр на литр хлористого цинка и по охлаждении 2,5 гр иодистого цинка, хорошо взбалтывают, доливают до литра, дают отстояться в закупоренной склянке в темном месте и фильтруют. Раствор хранится в темной склянке, он должен быть прозрачным или слегка опалесцирующим.

2. Концентрированная серная кислота разводится водой 1:3.

Посуда

1. Пробирка.
2. Пипетка на 10 кб. см.
3. Микропипетка.
4. Склянка для раствора темного стекла.

Техника определения

Для проведения определения с реактивом Грисса в пробирку пипеткой наливают 10 кб. см воды, прибавляют 0,5 кб. см реактива Грисса, нагревают на спиртовке до 70—80°C и, пользуясь таблицей, по характеру появляющейся окраски судят о количестве азотистой кислоты.

При очень малых количествах азотистой кислоты (менее 0,01 мг/л) нагревание следует производить в течение 10—15 минут (см. табл. 14).

При определении азотистой кислоты с иодно-цинковым крахмальным клейстером пробирка до половины ее объема наполняется водой. Для выделения азотистой кислоты из ее солей прибавляют 0,3 кб. см раствора серной кислоты и затем 0,5 кб. см иодно-цинкового крахмального клейстера.

Приближенное содержание азотистой кислоты определяется по таблице Винклера.

Жидкость синее	1 литр содержит
Тотчас же	0,50 мг и более
После 10 секунд	0,30 мг
„ 30 „	0,20 „
„ 1 минуты	0,15 „
„ 3 „	0,10 „
„ 8 „	0,05 „
„ 10 „	следы

Так как солнечный свет способствует выделению иода, то рекомендуется при проведении опыта пробирку держать в тени или на рассеян-

Таблица 14
для определения азотистой кислоты

Окрашивание при рассматривании сбоку	Окрашивание при рассматривании сверху вниз	Окрашивание при рассматривании жидкости вниз под углом 45°	Содержание азотистой кислоты (N ₂ O ₃) в мг на литр
Н е т	Н е т	Н е т	Меньше 0,001
Н е т	Н е т	Едва заметное розовое	0,001
Н е т	Н е т	Очень слабо-розовое	0,002
Едва заметное розовое	Чрезвычайно слабо-розовое	Слабо-розовое	0,005
Очень слабо-розовое	Слабо-розовое	—	0,01
Слабо-розовое	Светло-розовое	—	0,05
Светло-розовое	Розовое	—	0,10
Розовое	Сильно-розовое	—	0,20
Сильно-розовое	Красное	—	0,50
Красное	Ярко-красное	—	1,00

ном дневном свете. Ждать реакции более 10 минут нельзя, потому что более позднее окрашивание жидкости может быть вызвано присутствием иных соединений (солей окиси железа, марганца и др.).

В присутствии в воде соединений, переводящих иод обратно в иодистоводородную кислоту (сероводород, его соли и др.), азотистая кислота этим методом не открывается.

Азотная кислота

N₂O₅—108.016; NO₃—62.008

Теоретическое обоснование

Очень чувствительным реактивом на азотную кислоту является бруцин. Хотя бруцин вступает во взаимодействие и с азотной кислотой, но последними исследованиями установлено, что при большом избытке серной кислоты (не менее 2 объемов серной кислоты на 1 объем исследуемой воды) бруцин реагирует лишь с азотной кислотой.

Реактивы

1. Бруцин берется в твердом виде.
2. Серная кислота, удельный вес 1,84, не содержащая азотной кислоты.

Посуда

1. Пробирка.
2. Две микропипетки.
3. Склепка на 100 см³ для серной кислоты.

Техника определения

В пробирку вливают 15 куб. см исследуемой воды и 3 куб. см концентрированной серной кислоты. Сильно нагреваемая жидкость охлаждается, т. к. описанная реакция протекает лишь на холоду. Затем добавляют несколько крупинок бруцина (2—3 мг), после чего пробирка встряхивается до растворения бруцина. В зависимости от ко-

личества азотной кислоты раствор окрасится от едва заметного розового цвета до вишневого, который довольно быстро переходит в оранжевый и, наконец, в желтый.

На основании окраски раствора дается приблизительное заключение о количестве содержащейся в воде азотной кислоты, пользуясь ниже помещенной таблицей (см. таблицу 15).

На белом фоне оттенки окраски различимы яснее, поэтому при содержании азотной кислоты в очень малых количествах содержимое пробирки лучше перелить в фарфоровую чашку. Нужно заметить, что бруцин очень ядовитый, поэтому при работе с ним следует быть осторожным.

Таблица 15
для определения азотной кислоты

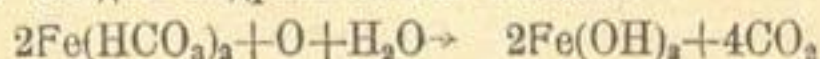
№ № по порядку	О к р а ш и в а н и е	Содержание азотной кислоты (N ₂ O ₅) мг на литр
1	Никакого окрашивания	Меньше 0,5
2	Через 1 минуту едва уловимое розовое окрашивание, сохраняющееся в течение нескольких минут	0,5
3	Через 1 минуту незначительное розоватое окрашивание Через 10 минут окрашивание едва заметно	1,0
4	Через 1 минуту слабо-розовое окрашивание, через 5 минут окрашивание становится незначительным	2,5
5	Через 1 минуту светло-розовое окрашивание. Через 4 минуты незначительное розовато-желтое окрашивание . . .	5,0
6	Раствор быстро розовеет. Через 1 минуту розовое окрашивание. Через 2½ минуты раствор слабо-розовый. Через 10 минут слабо желтый с розоватым оттенком	10,0
7	Раствор быстро розовеет. Через ¾ минуты желто-розовое окрашивание, через 1½ минуты розовато-желтое, через 8 минут светло-желтое	25,0
8	Раствор быстро розовеет. Через ½ минуты красновато-оранжевое окрашивание. Через 1 минуту сильно-розовато-желтое окрашивание, через 5 минут-желтое	50,0
9	Раствор очень быстро розовеет. Через ½ минуты оранжево-красное окрашивание, быстро желтеющее, через ¾ минуты ярко-оранжевое окрашивание, через 5 минут интенсивно желтое	100,0

Железо

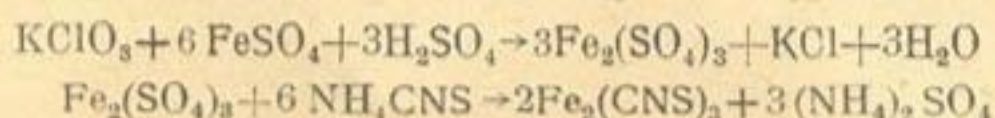
Fe—55.84; Fe₂O₃—159.68

Теоретическое обоснование

Естественные воды обычно содержат железо в виде двууглекислой соли закиси железа, являющейся соединением, весьма легко окисляющимся. Часто взятая проба воды, вначале прозрачная и бесцветная, начинает опалесцировать, приобретает желтый цвет, мутнеет и, наконец, выделяет осадок гидрата окиси железа.



В зависимости от содержания железа и общего химического состава воды этот процесс будет протекать с различной скоростью. Обычно в водах с большой карбонатной жесткостью он протекает быстро, у мягких — медленно. Из вышесказанного следует, что перед определением общего количества железа в воде необходимо провести реакцию окисления азотной кислотой или бертолетовой солью. Очень чувствительным реактивом на железо является роданистый аммоний или калий, дающий роданово железо, обладающее сильной окраской. Реакции, происходящие при этом, выразятся следующими уравнениями:



Р е а к т и в ы

1. Роданистый аммоний (калий) — 50-проц. раствор.
2. Бертолетовая соль — кристаллическая.
3. Соляная кислота (концентрированная), проверенная на отсутствие железа.

П о с у д а

1. Пробирка
2. Пипетка на 10 кб. см.
3. Две микропипетки.
4. Слянка на 150 см³ для соляной кислоты.
5. Капельница для раствора роданистого аммония.

Т е х н и к а о п р е д е л е н и я

В пробирку вносится несколько кристалликов бертолетовой соли, прибавляется 0,1 — 0,2 кб. см соляной кислоты и наливается 10 кб. см исследуемой воды. Содержимое пробирки взбалтывается, нагревается до кипения и охлаждается.

После окисления прибавляют 0,2 кб. см раствора роданистого аммония (калия). Ориентировочные количества железа (трехвалентного) определяются по таблице в зависимости от окраски раствора (см. таб. 16.)

Таблица 16
для определения железа

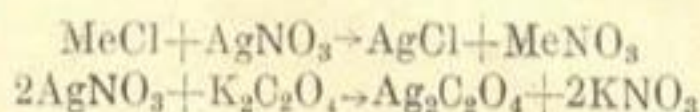
№№ по порядку	Окрашивание при рассма- тривании сбоку	Окрашивание при рассматри- вании сверху вниз	Содержа- ние желе- за (Fe) в мг на литр
1	Окрашивания нет	1. Окрашивания нет	Меньше 0,05
2	Едва заметное желтовато- розоватое	2. Чрезвычайно слабое желто- вато-розоватое	0,10
3	Очень слабое желтовато- розоватое	3. Слабое темновато-розовое .	0,25
4	Слабое желтовато-розовое	4. Слабое желтовато-розовое .	0,50
5	Светло-темновато-розовое	5. Желтовато-розовое	1,00
6	Сильное желтовато-розовое	6. Желтовато-красное	2,5
7	Светлое желтовато-красное	7. Ярочно-красное	5,0

Хлориды

Cl—35.46

Теоретическое обоснование

Определение хлоридов производится по Мору путем титрования исследуемой воды азотнокислым серебром в присутствии индикатора хромовокислого калия. Этот метод основан на том, что растворимость хлористого серебра значительно меньше, чем хромовокислого серебра, поэтому азотнокислое серебро из раствора, содержащего смесь хлористых и хромовокислых солей, сначала нацело выделяет хлориды с образованием хлористого серебра, а затем образует хромовокислое серебро красного цвета. Конец реакции устанавливается появлением красной окраски. Реакции, происходящие при этом, выражаются следующими уравнениями:



Реакция должна проводиться в нейтральной среде. Кольтгоф указывает, что титрование по Мору с достаточной точностью может быть проведено при интервале рН от 6,5 до 10,5, обычно естественные воды укладываются в этот предел. При чисто кислой реакции воды ее необходимо нейтрализовать прибавлением бикарбонатов калия или натрия, а лучше всего нейтрализацию производить бурой. Рекомендацию некоторых руководств производить нейтрализацию углекислым натрием нужно считать неудачной, так как в этом случае будет образовываться сравнительно плохо растворимое углекислое серебро, что поведет к значительной неточности определения. При очень малых или больших концентрациях хлоридов в воде весьма трудно установить конец реакции, так как при больших концентрациях образуются крупные хлопья хлористого серебра, смешивающиеся с хромовокислым серебром, а при малых концентрациях плохо заметен переход окраски растворов. В описанных случаях следует слабые растворы хлоридов упаривать, а концентрированные растворы — разбавлять, создавая такую концентрацию, при которой на титрование 100 кб. см исследуемой воды идет 15 – 20 кб. см азотнокислого серебра. Другой источник ошибки заключается в том, что после связывания всех хлоридов приходится добавлять избыток азотнокислого серебра, чтобы хромовокислое серебро стало заметным для глаза.

Эта ошибка относительно становится тем больше, чем меньшее количество раствора серебра было употреблено на титрование. Винклер дает следующие величины поправок:

Израсходовано раствора азотно- кислого серебра в кб. см	Поправка в кб. см	Израсходовано раствора азотно- кислого серебра в кб. см	Поправка в кб. см
0,2	— 0,13	1,0	— 0,16
0,3	— 0,13	2,0	— 0,17
0,4	— 0,14	3,0	— 0,18
0,5	— 0,15	4,0	— 0,18
0,6	— 0,15	5,0	— 0,19
0,7	— 0,15	10,0	— 0,20
0,8	— 0,16	15,0	— 0,21
0,9	— 0,16	20,0	— 0,22

При титровании хлоридов по Мору, как вообще при всех подобных титрованиях, на точность результатов оказывает большое влияние количество индикатора. Для данного случая нужно избегать большого количества индикатора, иначе будут получаться преуменьшенные количества хлоридов:

На практике часто приходится встречаться с окрашенными водами, которые перед титрованием необходимо предварительно обесцветить. Для обесцвечивания вода встряхивается в склянке с притертой пробкой с промытой гидроокисью алюминия (3 кб. см гидроокиси алюминия на 500 кб. см воды). Обычно осадок довольно быстро осаждается, и на титрование берется осторожно пипеткой нужное количество прозрачной жидкости. Если осаждение идет медленно, то нужно произвести фильтрацию. Для удаления окраски можно применить и другой метод: окрашенная вода обрабатывается избытком перманганата, через четверть часа добавляется для разрушения окраски перманганата достаточное количество пергидроля (свободного от хлора), фильтруют и титруют определенную часть фильтрата.

Титрование хлоридов по Мору не может быть произведено в присутствии свободного или связанного сероводорода, так как в этих случаях будет получаться сернистое серебро. Свободный сероводород может быть удален простым кипячением определенного количества исследуемой воды. Связанный сероводород (сульфиды) в отмеренной пробе воды разрушается слабой серной кислотой, выделяющийся свободный сероводород удаляется кипячением и после нейтрализации производится титрование. Сульфиды могут быть разрушены и перманганатом, в этом случае поступают так же, как это описано выше для удаления им окраски воды.

Реактивы

1. Раствор азотнокислого серебра для титрования готовится такой крепости, что один кб. см его соответствует одному миллиграмму хлора; для этого отвешивается 4,791 гр азотнокислого серебра, растворяется в литре дистиллированной воды. Раствор хранится в темной склянке в темноте.

2. Хромовокислый калий. 5 гр K_2CrO_4 растворяют в 100 кб. см дистиллированной воды, фильтруют и наливают в капельницу.

3. Азотнокислое серебро. Для предварительного опробования 9.582 гр азотнокислого серебра растворяют в литре дистиллированной воды.

4. Гидрат окиси алюминия. 125 гр калийных или аммониевых квасцов растворяют в литре воды. Гидрат алюминия получают осторожным прибавлением аммиака, избегая избытка его. Осадок тщательно отмывают.

Посуда

1. Пробирка.
2. Две капельницы.
3. Бюретка со стеклянным краном на 50 кб. см.
4. Колба Эрленмейера на 250 кб. см.
5. Набор пипеток от 5 кб. см до 100 кб. см.
6. Две склянки темного стекла для растворов.

Техника определения

Вначале производится предварительное опробование на содержание в воде хлора таким образом: в пробирку наливают 1—2 кб. см воды, вносят одну каплю хромовокислого калия и добавляют из капельницы каплями (одна капля примерно равна 0,5 кб. см) азотнокислое серебро, концентрации вдвое большей против употребляемой для окончательного титрования.

После предварительного и ориентировочного установления содержания хлоридов в воде отбирается нужное количество исследуемой воды для точного титрования, при чем, в случае большого количества их, приходится брать 50, 25, 10 и меньше кб. см воды, которые разбавляются дистиллированной водой до 500 кб. см; в случае очень малого содержания хлоридов, нужно брать большие объемы (200, 300 и т. д. кб. см) и выпаривать их до объема 50 кб. см.

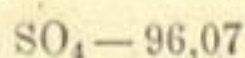
К полученным тем или другим способом 50 кб. см исследуемой воды в эрленмейеровской колбе прибавляют 1 кб. см хромовокислого калия и титруют азотнокислым серебром при непрерывном взбалтывании до появления слабо-красного окрашивания. Для лучшего улавливания конца реакции, особенно при малых содержаниях хлоридов, необходимо во время титрования окраску раствора сравнивать со свидетелем. За свидетеля берется 50 кб. см дистиллированной воды, в которые добавляют 1 кб. см хромовокислого калия. Исходя из необходимости экономии дистиллированной воды, можно предложить другой способ получения свидетеля: для титрования подготавливаются две пробы, одна из них титруется до появления заметного розового окрашивания, после чего в нее добавляется очень маленькая крупинка хлористого натрия — это будет свидетель; другая же проба титруется точно сравнением окраски со свидетелем.

Расчет производится по формуле:

$$a \times \frac{1000}{b} = \text{Cl' мг/л}$$

a — число кб. см азотнокислого серебра, пошедшее на титрование;
 b — объем исследуемой воды, взятой для титрования.

Серная кислота

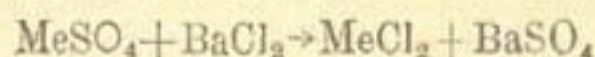


Определение сульфатов в полевых условиях представляет довольно большое затруднение в смысле технического проведения, поэтому приходится описывать целый ряд методов, обладающих различной точностью, из которых в зависимости от условий работ может быть выбран тот или иной.

I метод. Приближенное определение путем образования сернокислого бария.

Теоретическое обоснование

Определение иона SO_4^{--} в воде основано на способности его образовывать с ионом Ba^{++} нерастворимый сернокислый барий (BaSO_4). Реакции между сернокислыми солями и хлористым барием протекает по уравнению



Образование сернокислого бария хорошо заметно в растворе, поэтому при малом содержании в воде сернокислых солей можно по скорости его образования установить примерное содержание иона.

Для предохранения от возможного образования углекислого бария реакцию нужно вести в подкисленном соляной кислотой растворе.

Р е а к т и в

1. Хлористый барий (10-проц). 10 гр чистого (некристаллизованного) хлористого бария растворяют в 100 кб. см.
2. Соляная кислота концентрированная (уд. вес 1,19).

П о с у д а

1. Пробирка.
2. Пипетка на 5 кб. см.
3. Пипетка на 1 кб. см.
4. Капельница.
5. Две склянки для растворов.

Т е х н и к а о п р е д е л е н и я

В пробирку пипеткой вливают 5 кб. см исследуемой воды, подкисляют 1 — 2 каплями соляной кислоты и приливают 1 кб. см 10-проц. раствора хлористого бария. Содержание SO_4^{--} определяется по таблице (см. табл. 17)¹.

Таблица 17
для определения серной кислоты

Появление осадка или белой мути	Количество серной кислоты в литре в мг	
	SO_2	SO_4^{--}
Через 5 секунд . .	100	120
" 7 " . .	80	96
" 10 " . .	70	84
" 15 " . .	60	72
" 20 " . .	50	60
" 30 " . .	40	48
" 45 " . .	30	36
" 1 минуту . .	25	30
" 1,25 " . .	20	24
" 2 " . .	15	18
" 5 " . .	10	12

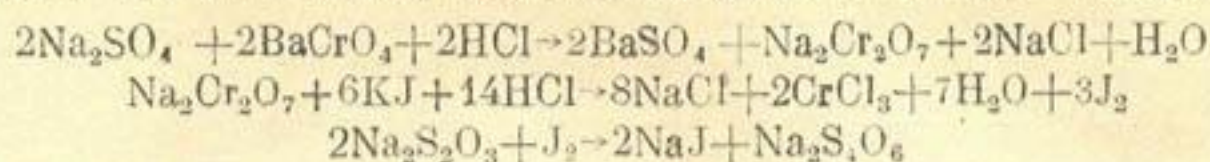
II. Иодометрический метод Andrews'a в модификации А. Камаровского.

Т е о р е т и ч е с к о е о б о с н о в а н и е

Метод основан на полном количественном замещении ионов SO_4^{--} ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, протекающем при кипячении раствора сульфата в кислой среде с BaCrO_4 . Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, полученные в эквивалентном коли-

¹ При больших концентрациях иона SO_4^{--} воду следует разбавлять так, чтобы выпадение осадка во времени было отчетливо установлено.

честве содержащимся в растворе ионам SO_4^{2-} , определяются иодометрическим путем. Реакции, происходящие при этом, будут следующие:



По Kolthoff'у скорость второй реакции зависит главным образом от кислотности, при чем им установлено, что кислотность, меньшая чем та, которая создается добавлением 10 кб. см 4N соляной кислоты на 100 кб. см раствора, ведет уже к большим ошибкам. Вопрос о точности этого метода в зависимости от концентрации ионов SO_4^{2-} , находящихся в растворе, трактуется различно. По данным Б. Г. Запрометова, этот метод при больших концентрациях SO_4^{2-} дает значительные отклонения. Проверка в лаборатории Санири подтвердила вывод Запрометова. С другой стороны, Kolthoff указывает на значительное отклонение (4—5%) при содержании иона SO_4^{2-} меньше 30 мг/л, поэтому при точных определениях его нужно рекомендовать при концентрации иона SO_4^{2-} от 30 до 400 мг/л. Нужно заметить, что значительная неточность будет получаться при больших количествах полуторных окислов.

Реактивы

1. Хромовобариевая соль (BaCrO_4).

29,45 гр двуххромовокислого бария вместе с 20 гр бикарбоната калия растворяют в 750 кб. см воды, нагревают до кипения, пока не выделится вся угольная кислота. После охлаждения как можно быстрее смешивают с 48,86 гр хлористого бария, растворенными в 250 кб. см воды. При тщательном проведении операции жидкость после отстоя осадка получается совершенно прозрачная. После отстоя жидкость сливают, приливают свежей воды, взбалтывают, отстаивают и снова сливают и так далее — три раза. Закончив промывку, приливают столько воды, чтобы получился объем (вместе с осадком) 500 кб. см; 5 кб. см полученной кашицы соответствуют 0,5 гр хромовокислого бария, что соответствует, примерно, 200 мг SO_4 . Можно отфильтровать и употреблять для реакции в виде порошка.

2. Соляная кислота. Концентрированная кислота разбавляется дистиллированной водой в отношении 1:2.

3. Аммиак. Концентрированный аммиак разбавляется в два с половиной раза.

4. 0,1 N-й раствор серноватисто-кислого натрия.

5. Раствор крахмала.

Берется 1 гр чистого растворимого крахмала и разбалтывается с 20 см³ холодной дистиллированной воды, затем разбавляют кипящей водой до 100 см³ и несколько минут кипятят.

Для сохранения раствора прибавляют несколько капель хлороформа или несколько см³ раствора поваренной соли.

При употреблении раствор должен быть прозрачным.

Посуда

1. Химический стакан на 300 — 400 см³.

2. Мерная колба на 200 см³.

3. Воронка диаметром 5 — 5,5 см.

4. Стеклянная палочка.

5. Эрленмейеровская колба на 250 см³.

6. 4 склянки для растворов.

Техника определения

В стакан емкостью 300 кб. см или в мерную колбу на 200 кб. см помещают надлежащее количество (предварительное опробование) исследуемой воды, прибавляют 10 кб. см соляной кислоты (1:2) и нагревают до кипения.

Затем в зависимости от концентрации сульфата прибавляют 2—5 кб. см кашицы хромовокислого бария и кипятят еще 5 минут, после чего осторожно при кипении нейтрализуют аммиаком, пока раствор не приобретет чисто желтую окраску; охлаждают, наполняют колбу до отметки и фильтруют. Если операция проводилась в стакане, то после охлаждения раствор переливают в колбу, стакан три раза споласкивается небольшими количествами дистиллированной воды, которые также сливаются в колбу, доливают воды до метки, тщательно взбалтывают и фильтруют (фильтр белой обвязки). Фильтровать весь раствор нет нужды, так как для дальнейшего анализа берется 100 кб. см. Первые 10—15 кб. см фильтрата лучше отбросить.

В дальнейшем 100 кб. см совершенно прозрачного раствора помещают в эрленмейеровскую колбу, прибавляют 1 гр иодистого калия и 5 кб. см концентрированной соляной кислоты и оставляют на 15 минут. Выделившийся в количестве, эквивалентном осажденной серной кислоты, иод оттитровывается серноватисто-кислым натрием, с применением крахмального раствора в качестве индикатора. Крахмал прибавляется после того, как раствор от прибавления гипосульфита станет слабо желтым. Так как на свету может выделиться лишний иод, то на время ожидания перед титрованием растворы нужно держать в темноте; особенно это важно при малых концентрациях сульфатов.

Расчет производится по следующей формуле:

$$a \times K \times \frac{100}{b} \times 3,2 = \text{SO}_4'' \text{ мг/л}$$

где a — число куб. см 0,1 N-го $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование;

K — поправочный коэффициент 0,1 N-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

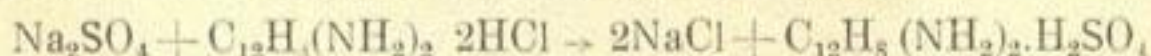
b — об'ем в кб. см пробы исследуемой воды, взятой на титрование.

III. Определение серной кислоты хлористым бензидином

Модификация Raschig'a

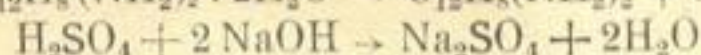
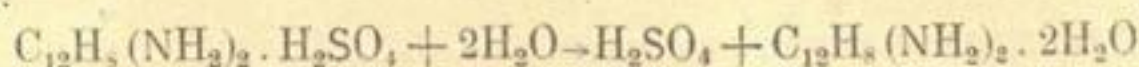
Теоретическое обоснование

Хлористый бензидин из растворов сернокислых солей осаждает весьма плохо растворимый сернокислый бензидин.



Все соли бензидина, в том числе и сернокислый бензидин, как соли очень слабого основания, с сильными кислотами, в водных растворах легко гидролизуют на свободную кислоту и основание — бензидин-гидрат $[\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; последний дает воду и бензидин, нейтральный по отношению к фенол-фталенину. Выделяющаяся при гидролизе свободная кислота может быть количественно определена титрованием щелочью.

Протекающие при этом реакции выражаются следующими уравнениями:



Реактивы

1. Солянокислый бензидин. 8 гр бензидина растирают в агатовой ступке с 10 см³ дистиллированной воды; полученную кашицу переносят в литровую колбу, которую до $\frac{3}{4}$ ее объема наполняют водой, после этого добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и разводят до литра. Если нужно, раствор фильтруют.

2. 0,1 N-й раствор едкого натра.

3. 1-проц. раствор фенол-фталейна.

Посуда

1. Пробирка.

2. Две бюретки на 50 см.

3. Химический стакан на 200 см³.

4. Стеклянная палочка.

5. Тигель Гуча.

6. Промывалки на 250 см³.

7. Эрленмейровская колба на 200 см³.

8. Сканки для растворов.

Техника определения

Вначале устанавливается количество бензидина, необходимое для полного осаждения серной кислоты, следующим образом: в пробирке к 5 см³ исследуемой воды из бюретки прибавляют бензидин, пока не прекратится появление мути. Для точного определения к 100 см³ исследуемой воды на холоду при помешивании добавляют вычисленное (на основании предварительного опробования) количество бензидина плюс еще 2—5 см³ сверх этого. После добавления всего количества бензидина жидкости сильно перемешивают и дают отстояться (5—10 минут) образовавшемуся кристаллическому осадку сернокислого бензидина. Фильтрование производится через тигель Гуча с кружком фильтровальной бумаги (обыкновенная бумага, не дающая пятен при действии на нее хлористого бензидина). Промывание осадка производится холодной водой маленькими порциями до тех пор, пока капля фильтрата перестанет окрашивать лакмусовую бумажку в красный цвет. После отмывки осадок вместе с фильтром переносят в эрленмейровскую колбу, прибавляют 50 см³ воды, закрывают резиновой пробкой и встряхивают до тех пор, пока не разрушится фильтр и бензидин не окажется в мелкозмученном состоянии. После этого колбу открывают, пробку споласкивают, нагревают приблизительно до 50°C и титруют децинормальным раствором едкого натра в присутствии фенол-фталейна, которого обычно добавляют одну каплю. Содержание иона SO_4^{--} в литре воды определяется по формуле:

$$\frac{a \cdot K \cdot 1000 \cdot 4,8}{b} = \text{SO}_4^{--} \text{ мг/л,}$$

где a — число см³ 0,1 N-го едкого натра, пошедшее при титровании;

K — поправочный коэффициент раствора едкого натра;

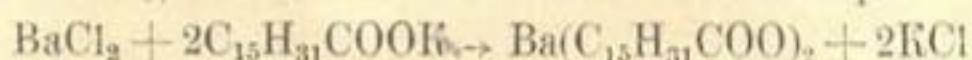
b — число см³ исследуемой воды, взятое для определения.

IV. Определение иона SO_4^{--} с пальмитатом по Бляхеру

Для тех случаев, когда при исследовании воды жесткость устанавливается по методу Бляхера, можно предложить определять ион SO_4^{--} с помощью пальмитата калия.

Теоретическое обоснование

Ион бария (Ba^{++}) выделяется из растворов пальмитатом калия в виде нерастворимого соединения — пальмитиново-кислого бария:



С другой стороны, уже указывалось на то, что ион Ba^{++} с ионом SO_4^{--} образует нерастворимый сернокислый барий (BaSO_4), поэтому, добавив в исследуемую воду определенный объем хлористого бария известной нормальности и определив затем титрованием пальмитатом количество хлористого бария, не вошедшего в реакцию, можно вычислить содержание в воде иона SO_4^{--} .

Реактивы те же, что и для определения жесткости по Бляхеру.

Посуда та же, что и для определения жесткости по Бляхеру, нужно добавить только пипетки на 10 и 15 см³.

Техника определения

Определение производится точно так же, как при определении жесткости, с тем лишь добавлением, что после продувания воздуха прибавляют 0,1 N-го раствора хлористого бария, количество которого устанавливается предварительным опробованием. Потребный объем исследуемой воды также выявляется предварительным опробованием.

Расчет производится по формуле:

$$\frac{[A - (B - C) \cdot K] \cdot 4,8 \cdot 100}{D} = \text{SO}_4 \text{ мг/л}$$

где А — число см³ 0,1 N-го раствора хлористого бария, добавленного при определении;

В — число см³ раствора пальмитата калия, истраченного при определении иона SO_4^{--} ;

С — число см³ раствора пальмитата калия, истраченного при определении жесткости;

К — поправочный коэффициент раствора пальмитата калия;

Д — число см³ исследуемой воды, взятой для определения.

При применении описанного метода нужно иметь в виду, что жесткость должна не превышать 30°, поэтому воды с высокой жесткостью должны быть соответственно разбавлены. На точность метода оказывает влияние и концентрация сульфатов; по данным А. Резникова¹, хорошие результаты получаются при содержании сульфатов 300 — 1000 мг/л.

V. Определение иона SO_4^{--} путем измерения объема осадка

Для определения иона SO_4^{--} в водах со значительным содержанием его можно применить метод, основанный на сравнении объемов осад-

ков BaSO_4 , получаемых в исследуемой воде и стандартном растворе. Теоретические обоснования метода описаны при изложении первого метода.

Реактивы

1. Подкисленный 10-проц. раствор хлористого бария (5 см³ концентрированной соляной кислоты на литр раствора BaCl_2).

2. Стандартный раствор сернокислого натра ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), содержащий в 1 см³ 10 мг SO_4^{--} . Раствор готовится следующим образом: 32,5 гр химически чистого $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную литровую колбу, наливают 500 см³ дистиллированной воды и 5 см³ концентрированной HCl и взбалтывают; затем дополняют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают (раствор должен быть совершенно прозрачным).

Посуда

1. Два (при массовых анализах 5 — 6) цилиндра с оттянутым концом. Форма и размеры цилиндров видны из рисунка (см. рис. 4). Оттянутый конец в объеме 2 см³ градуируется с точностью до 0,1 см³, а от 2 до 4 — с точностью 0,5 см³.

На цилиндре делается отметка объема 100 см³. К каждому цилиндру подбирается каучуковая пробка.

2. Пипетка на 10 см³ с делениями до 0,1 см³.

3. Четыре пипетки на 20, 25, 50 и 100 см³.

4. Тонкая стеклянная палочка с каучуковым наконечником, конец которого срезан углом.

5. Промывалка (условно).

6. Пять химических стаканчиков с носиками емкостью на 200 см³ (условно).

Техника определения

100 см³ (при очень сильной концентрации SO_4^{--} берется меньше) исследуемой воды помещают в цилиндр и осаждают ион SO_4^{--} подкисленным раствором хлористого бария (проверка на полноту осаждения).

Полученный осадок сернокислого бария сбивают вниз вращением цилиндра или тонкой стеклянной палочкой. В другой цилиндр наливают 50 см³ подкисленного раствора хлористого бария и постепенно из пипетки прибавляют стандартный раствор сернокислого натра, сбивая полученный осадок в низ цилиндра; эта операция продолжается до тех пор, пока не получается осадок, примерно, равный по объему осадку исследуемой воды. Осадкам дают уплотниться часов шесть, — если можно, то лучше часов 12, — затем определяют полученные объемы и вычисляют содержание SO_4^{--} с помощью следующей формулы:

$$\frac{10000 \cdot A \cdot B}{C \cdot D} = \text{SO}_4^{--} \text{ мг/л}$$

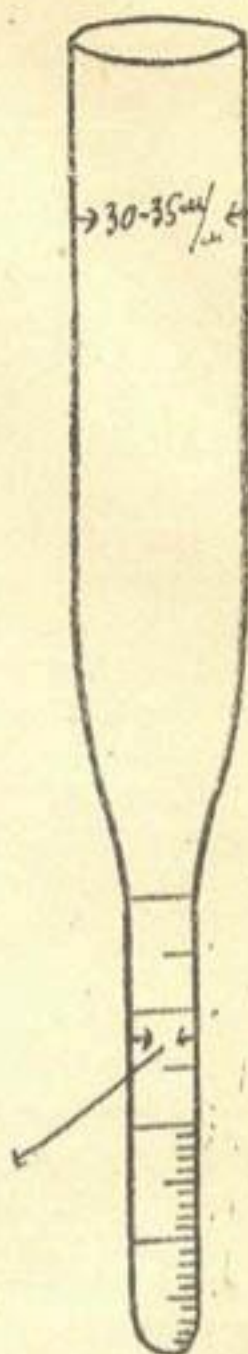


Рис. 4

¹ Рези́жков, А. А. и Мулжковский, Е. П. — Химический анализ природных вод на месте.

- где А — число см³ стандартного раствора сернокислого натра, затраченное при определении;
 В — об'ем осадка BaSO₄ в см³, полученный в цилиндре с исследуемой водой;
 С — об'ем осадка BaSO₄ в см³, полученный в цилиндре со стандартным раствором сернокислого натра;
 D — об'ем в см³ исследуемой воды, взятый на анализ. Число 10000 получается при пересчете на литр.

Пример. Исследуемой воды на анализ взято 100 см³ (D); об'ем осадка BaSO₄, полученный с ней, оказался равным 2 см³ (B). Для получения, примерно, равного по об'ему осадка BaSO₄ затрачено 15 см³ (А) стандартного раствора сернокислого натра — об'ем этого осадка равен 2,5 см³ (C). По формуле получаем:

$$\frac{10000 \cdot 15 \cdot 2}{2 \cdot 5 \cdot 100} = 1200 \text{ мг/л SO}_4^{''}$$

Для ускорения анализа осаждение можно вести в стаканчиках при нагревании, из которых содержимое переносится в цилиндры, где дают осадкам уплотниться, и т. д.

При массовом определении осадок из стандартного раствора сернокислого натра получается только один, а не для каждого анализа отдельно.

Метод этот был проведен в полевых условиях при определении сульфатов в солях; при малых содержаниях сульфатов он дает ошибку до 5%, для больших концентраций в воде SO₄^{''} ошибка должна быть меньше.

Жесткость воды

Жесткость воды в основном зависит от растворенных в воде солей кальция и магния¹. Различают три вида жесткости: общую, постоянную и временную (устранимую). Общая жесткость зависит от содержания солей кальция и магния в сырой воде; постоянная — от содержания этих же солей в уже прокипяченной воде; устраняемая — от содержания двухуглекислых солей магния и кальция, выпадающих в осадок при кипячении. При анализе обычно определяют общую жесткость и устранимую, а постоянная явится разницей между общей и устранимой.

Условной единицей выражения жесткости служит „градус жесткости“, различный в различных странах.

Градус жесткости немецкий = 10 м СаО на литр воды

„ „ французский = 10 „ СаСО₃ „ „ „

„ „ английский = 14 „ СаСО₃ „ „ „

Таким образом:

1° жесткости немецкий = 1,79 французского = 1,25 английского

1° „ французский 0,56 немецкого = 0,7 английского,

1° „ английский = 0,8 немецкого = 1,43 французского

У нас в Союзе принято жесткость выражать в немецких градусах.

Здесь уместно будет указать на то, что выражение жесткости воды при помощи градусов жесткости не увязывается с принятой общей формой выражения анализа воды. Логичнее и правильнее бы было выражать жесткость в эквивалентах кальция и магния.

¹ Жесткость воды зависит также от солей железа, марганца и от содержания ионов водорода.

Твердо установленной шкалы для классификации воды по ее жесткости нет, примерно же можно дать такое деление:

Вода 8 градусов — мягкая.

От 8 до 16 градусов — умеренно жесткая.

„ 16 „ 24 „ — жесткая.

Больше 24 „ — очень жесткая.

Последнее время введено понятие о карбонатной жесткости, зависящей от содержания в воде углекислых и двууглекислых солей щелочей и щелочных земель, то есть карбонатная жесткость совпадает с понятием общей щелочности и устранимой жесткости в том случае, когда вода не содержит углекислых солей. Если при анализе воды были определены кальций и магний, то общая жесткость воды в немецких градусах вычислится следующим образом: к содержанию кальция, выраженному в виде Ca^{++} мг/л и умноженному на коэффициент 0,1399, прибавляется содержание магния, выраженное в Mg^{++} мг/л, умноженное на коэффициент 0,2321.

Пример. При анализе воды найдено: Ca^{++} — 50 мг/л; Mg^{++} — 10 мг/л. Общая жесткость будет равна:

$$(50 \times 0,1399) + (10 \times 0,2321) = 6,995 + 2,321 = 9,32 \text{ немецких градуса.}$$

В полевых условиях чаще всего жесткость устанавливается методами непосредственного ее определения.

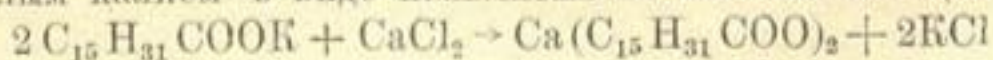
Для непосредственного определения жесткости воды предложено много методов (Кларка, Винклера и др.), которые основаны на том, что растворы мыла с жесткими водами дают осадки и не дают пены до тех пор, пока все соли кальция и магния не будут осаждены мылом. Все эти методы страдают тем недостатком, что конец реакции (появление устойчивой мелкопузырчатой пены) замечен нерезко, благодаря чему проявляется субъективность аналитика. В водах с большой жесткостью результаты получаются неустойчивые и такие воды нужно разбавлять. По нашим наблюдениям, в таких случаях получаются колеблющиеся данные (колебания доходят до десяти и более градусов), зависящие от степени разбавления.

Поэтому для определения карбонатной (или устранимой) и общей жесткости можно предложить методы Бляхера и Варта-Пфейфера — методы точные и сравнительно простые по своему выполнению.

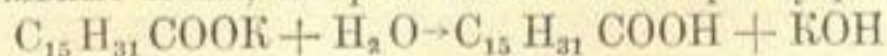
Определение жесткости воды по Бляхеру

Теоретическое обоснование

В нейтральной среде соли кальция и магния осаждаются пальмитиново-кислым калием в виде пальмитиново-кислого кальция и магния.



Добавленный избыток пальмитиново-кислого калия гидролизует, давая гидроксильные ионы, которые влияют на окраску фенол-фталейна.



Этот метод дает точные результаты с водами, обладающими жесткостью не выше 30°. Более жесткие воды перед определением должны быть соответственно разбавлены дистиллированной водой.

Реактивы

1. 0,1 N-й спиртово-глицериновый раствор пальмитиново-кислого калия.

2. 0,1 N-й раствор соляной кислоты ($1 \text{ см}^3 \text{ эк} = 2,8 \text{ CaO}$).
3. 0,1 N-й раствор едкого калия.
4. 0,1 N-й раствор хлористого бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
5. 1-проц. спиртовый раствор фенол-фталейна.
6. 0, 1-проц. раствор метилоранжа.
7. Натронная известь для хлоркальциевой трубки.

Посуда

1. Слянка с притертой пробкой на $200 - 250 \text{ см}^3$.
2. Две капельницы.
3. Градуированный цилиндр на 100 см^3 (лучше пипетку такой же емкости).
4. Бюретка на 50 см^3 .
5. Три бюретки на 10 см^3 .
6. Резиновая груша со стеклянной изогнутой под углом трубкой и хлоркальциевой трубкой.
7. Четыре слянки для растворов (из них одна для пальмитиново-кислого калия, желтого стекла).

Техника определения

В слянку с притертой пробкой емкостью 250 см^3 помещают 100 см^3 исследуемой воды, прибавляют 2 капли метилоранжа и титруют 0,1 N-м раствором соляной кислоты до появления оранжево-красной окраски. Число см^3 0,1N, умноженное на поправочный коэффициент раствора соляной кислоты, умноженное затем на 2,8, выражает величину карбонатной (или устранимой) жесткости в немецких градусах. После этого, для удаления выделившейся при этом титровании углекислоты, раствор тщательно продувается воздухом, не содержащим углекислого газа. Продувание удобнее всего проводить через тонкую изогнутую стеклянную трубку, соединенную с резиновой грушей хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью. Затем, прибавив 5—6 капель раствора фенол-фталейна, оттитровывают избыток соляной кислоты 0,1 N-го раствора едкого натра. Титрование заканчивается по появлении слабо-розовой окраски, которая уничтожается добавлением одной капли 0,1 N-го раствора соляной кислоты.

Полученный таким образом нейтральный раствор в дальнейшем титруется 0,1 N-м раствором пальмитиново-кислого калия до появления интенсивно розовой окраски, не исчезающей в течение четырех минут.

Число см^3 пальмитиново-кислого калия, пошедшее при титровании, умноженное на поправочный коэффициент и умноженное на 2,8, дает общую жесткость в немецких градусах.

Постоянная жесткость определится, как разность между общей и устранимой¹.

Если перед определением жесткости вода разбавлялась, то при вычислениях необходимо учитывать фактор разведения. Ohlmüller рекомендует вводить при вычислениях поправку на железо, а именно: на каждый миллиграмм железа, находящегося в воде, вычитать $0,36 \text{ см}^3$ из количества см^3 0,1 N соляной кислоты и пальмитиново-кислого калия, пошедших при титровании.

¹ Щелочные воды (1-го класса по Пальмеровской классификации) могут показывать карбонатную жесткость большую общей, вследствие того, что при титровании соляной кислотой будут оттитровываться и соли щелочей.

Определение жесткости по методу Варта-Пфейфера

Метод Варта-Пфейфера, так же как и Бляхера, допускает раздельное определение карбонатной и общей жесткости воды, но последний метод дает точные результаты при исследовании мягких вод, метод же Варта-Пфейфера дает хорошие результаты и в водах средней жесткости.

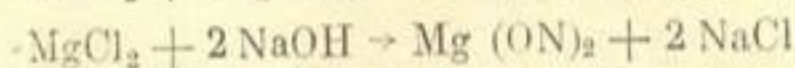
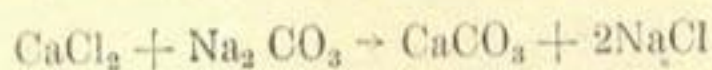
Воды высокой жесткости (свыше 50°) и при определении по методу Пфейфера лучше предварительно разбавлять.

Теоретическое обоснование

Определение карбонатной жесткости основано на взаимодействии соляной кислоты с бикарбонатами, сущность реакции описывалась раньше.

Установление общей жесткости базируется на способности солей кальция образовывать с содой мало растворимый в воде углекислый кальций и на способности солей магния образовывать с едкими щелочами нерастворимый гидрат магния.

Указанные взаимодействия протекают по следующим уравнениям:



Поэтому, добавив в воду титрованного раствора щелочи и соды и определив количество его, не вошедшее в реакцию с солями кальция и магния, можно установить общее содержание последних.

Реактивы

1. 0,1-проц. раствор метилоранжа.
2. Щелочная смесь Пфейфера, которая состоит из равных частей 0,1 N-го раствора едкого натра и 0,1 N-го раствора соды.
3. 0,1 N-й раствор соляной кислоты.

Посуда

1. Химический стакан на 250 — 300 см³.
2. Две бюретки Мора на 50 см³.
3. Капельница.
4. Мерная колба на 200 см³.
5. Воронка.
6. Эрленмейеровская колба на 250 см³.
7. Пипетка на 100 см³ (или мерная колба на 100 см³).
8. Две склянки для растворов.
9. Стеклянная палочка.

Техника определения

В химический стакан (с носиком) помещают 100 см³ исследуемой воды, добавляют 2 — 3 капли метилоранжа, титруют соляной кислотой до появления красного окрашивания и кипятят. При кипячении раствор снова приобретает желтую окраску. Прибавляют еще соляной кислоты до красной окраски, кипятят в течение двух минут, и так до тех пор,

пока от кипячения не будет меняться окраска. Число см^3 0,1 N-го раствора соляной кислоты (а), употребленное при титровании, умноженное на 2,8, даст выражение карбонатной жесткости — жесткости воды в немецких градусах. Это выразится следующей формулой: $a \times K \times 2,8 =$ карбонатная жесткость в немецких градусах, где K — поправочный коэффициент раствора соляной кислоты.

К нейтральному раствору, получившемуся после определения карбонатной жесткости, приливают из бюретки избыток Пфейферовской смеси, кипятят 3 минуты, переливают в мерную колбу на 200 см^3 , охлаждают, дополняют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем отфильтровывают часть раствора, из коего отбирают 100 см^3 , помещают их в эрленмейеровскую колбу и титруют обычным путем 0,1 N-м раствором соляной кислоты.

Если мы число см^3 Пфейферовской смеси, добавленной в раствор при исследовании, обозначим через „b“, а число см^3 раствора соляной кислоты, употребленное при титровании, через „с“, то для выражения общей жесткости воды получим формулу: $(b - 2сK) 2,8 =$ немецких градусов, где K — поправочный коэффициент раствора соляной кислоты.

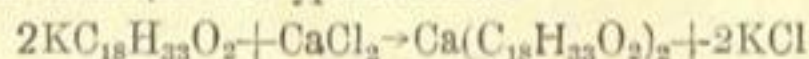
Кальций Ca^{++} — 40,07

В полевых условиях для определения кальция можно предложить два метода: объемное определение кальция (титрование щавелевокислого аммония перманганатом) и метод Винклера с пальмитиново-кислым калием. Первый метод более труден по своему выполнению, но точнее второго.

Определение кальция по Винклеру

Теоретическое обоснование

В присутствии аммиачного раствора сегнетовой соли с едким натром олеиновокислый калий образует с ионами кальция нерастворимый олеиново-кислый кальций по уравнению:



Ионы магния при этих условиях остаются в растворе; таким образом, происходит отделение кальция. Конец реакции устанавливается появлением устойчивой мелкопузырчатой пены.

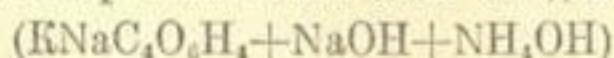
Реактивы

1. Раствор олеиновокислого калия, 1 см^3 которого соответствует 0,1 немецкого градуса жесткости.

15 см^3 чистой олеиновой кислоты растворяют в 600 см^3 девяностошестиградусного спирта; после растворения кислоты прибавляют 400 см^3 воды (раствор мутнеет) и 4 гр чистого едкого калия. Раствор оставляют до его просветления (2—3 дня) и фильтруют.

2. 100-град. раствор хлористого бария.

3. Аммиачный раствор сегнетовой соли с едким натром:



100 гр чистой кристаллической сегнетовой соли и 10 гр едкого натра при нагревании растворяют в 150 см^3 воды, затем после охлаждения приливают 250 см^3 10-проц. аммиака и дополняют дистиллированной водой до 500 см^3 .

Посуда

1. Цилиндр с притертой пробкой на 200 см³ (можно склянку).
2. Градуированный цилиндр на 100 см³.
3. Пипетка на 5 см³ (для аммиачного раствора).
4. Набор пипеток (от 100 см³ до 5 см³) для исследуемой воды.
5. Бюретки емкостью 25 см³.
6. Три склянки для растворов.

Техника определения

100 см³ исследуемой воды жесткостью не свыше 10° помещают в цилиндр (склянку) с притертой пробкой, прибавляют 5 см³ аммиачного раствора сегнетовой соли и титруют олеиновокислым калием. Олеиновокислый калий прибавляется небольшими порциями из бюретки и после каждого добавления содержимое цилиндра сильно взбалтывается движением снизу вверх (10—15 раз). Титрование считается законченным, когда на поверхности жидкости лежащего на боку цилиндра появится устойчивая (не изменяющаяся в течение 4 минут) мелкопузырчатая пена.

Титрование лучше всего производить два раза, первый раз добавлением по 1 см³ раствора олеиновокислого калия грубо установить потребное его количество для титрования, а второй—произвести точное титрование. Если вода обладает жесткостью свыше 10°, то она перед титрованием разбавляется дистиллированной водой; в таких случаях в склянку вносят нужный объем воды и доводят дистиллированной водой (из мерного градуированного цилиндра) до 100 см³.

При вычислениях пользуются формулами

$$\begin{aligned} & a \times K = \text{немец. градус. жесткости} \\ \text{или} \quad & a \times K \times 7,147 = \text{Ca} \cdot \text{мг/л} \end{aligned}$$

где a — число см³ олеиновокислого калия, пошедшее на титрование
 K — титр раствора олеиновокислого калия. (в нем град.)

При разведении исследуемой воды перед титрованием эти формулы нужно пополнить еще множителем $\frac{100}{b}$, где b — число см³ исследуемой воды, взятой для анализа (b меньше ста).

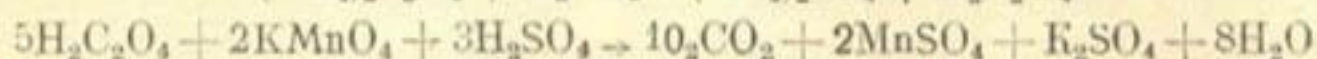
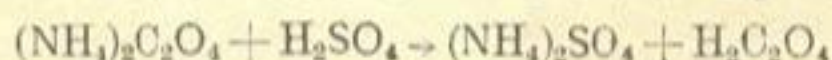
Определение кальция титрованием перманганатом

Теоретическое обоснование

Ион кальция со щавелевой кислотой и ее солями образует в растворе не растворимый в воде и слабых кислотах щавелево-кислый кальций (CaC_2O_4). Щавелево-кислый кальций в присутствии серной кислоты количественно окисляется марганцово-кислым калием, поэтому по количеству затраченного для окисления марганцово-кислого калия (перманганата) можно установить содержание иона кальция. Обычно для осаждения иона кальция употребляется щавелево-кислый аммоний, и само осаждение ведется в присутствии указанной кислоты или слабых растворов минеральных кислот (с последующей нейтрализацией аммиаком) — в условиях, при которых ион магния не осаждается. Наиболее широко распространенный до сего времени метод определения объемным путем иона кальция заключается в том, что осадок полученного щавелево-кислого кальция после отмыва растворяется в разбав-

ленной серной кислоте и подвергался титрованию перманганатом. По количеству пошедшего перманганата вычислялся кальций. Но после широко поставленной экспериментальной работы Hahn'a и Weiler'a¹ нужно считать, что этот метод недостаточно точен, так как они установили, что при промывке осадок щавелево-кислого кальция всегда раарушается, при чем разрушение происходит независимо от того, каким образом производилось осаждение. Наименьшее разрушение наблюдается в том случае, если осадок промывается на бумажном фильтре. Исходя из результатов своей работы, они считают, что наиболее точный метод определения кальция объемным путем будет заключаться в определении избытка щавелево-кислого аммония, употребленного для осаждения кальция. Так как этот метод вдобавок и проще по своему техническому выполнению, то мы и рекомендуем его для полевых условий.

В общем этот метод заключается в следующем: ион кальция осаждается избытком 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония в кислой среде; избыток щавелево-кислого аммония оттитровывается перманганатом и по затраченному его количеству пересчетом вычисляется кальций. Реакции, протекающие при этом, могут быть изображены следующими уравнениями:



Хотя по данным Hahn'a и Weiler'a при осаждении в кислой среде избыток щавелево-кислого аммония не оказывает влияния на осадок, все же они рекомендуют избегать большого избытка, вследствие того, что неизбежная ошибка при титровании перманганатом становится очень большой при пересчете на небольшие количества кальция. Наиболее точные результаты получаются при так называемом «крайнем разведении», получаемом путем медленного добавления раствора щавелево-кислого аммония и раствора кальция (анализируемой воды) в эквивалентных количествах. Осадок в этом случае образуется медленно и сразу же осаждается на дно в виде крупных кристаллов.

Получение условий «крайнего разведения» при анализе технически затруднительно, поэтому лучше предварительной пробой установить нужное для осаждения кальция количество щавелево-кислого аммония. Hall² рекомендует такие количественные условия осаждения кальция: 75 см³ 0,5 N-го раствора щавелево-кислого аммония достаточно для осаждения 300 мг ионов кальция в объеме 500 см³ раствора (воды).

Реактивы

1. 0,1 N-й раствор — щавелево-кислого аммония или натрия.
2. Разбавленная серная кислота (1:10).
3. 0,1 N-й раствор марганцово-кислого калия (перманганата).

¹ Hahn und Weiler. «Ueber die massanalytische Bestimmung des Calciums durch Oxalatfällung und Titration mit Kalium permangandt». Zeitschr. für analyt. Chemie. Band 70, S. I. 1927

² Journal of the American chemical Society. The Oxalate Method for Separating Calcium and Magnesium. By William T. Hall, 1928 г. № 10, стр. 2704—2707.

Посуда

1. Пробирки.
2. Капельница.
3. Химический стакан на 250 см³.
4. Набор пипеток (100, 50, 25, 15, 10 см³).
5. Мерная колба 200 см³.
6. Три колбы Эрленмейера на 150 см³.
7. Воронки диаметром 7—7,5 см.
8. Стеклянная палочка.
9. Две бюретки со стеклянными кранами.
10. Три склянки для растворов.

Техника определения

Для выявления концентрации ионов кальция в воде и установления потребного количества щавелево-кислого аммония производится предварительное опробование, для чего в пробирку помещают 5 см³ воды (пробирку градуируют предварительно) и из капельницы по каплям добавляют щавелево-кислый аммоний, считая каплю за 0,05 см³.

Произведя опробование, приступают к определению кальция: к 100 см³ воды (при большой концентрации берется меньшее количество¹), помещенных в химический стакан, приливают 5 см³ разбавленного раствора серной кислоты (реактив второй), нагревая воду до кипения; затем добавляют предварительно установленное количество см³ 0,1 N-го щавелево-кислого аммония и после этого — аммиака до получения щелочной реакции. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, дают остыть, доливают до метки и взбалтывают. После осаждения осадка на дно отфильтровывают примерно 110—120 см³ (для фильтрования жидкость лучше всего забирать осторожно пипеткой, стараясь не взмучивать осадок). Из отфильтрованного раствора берут две пробы по 50 см³, прибавляют к ним по 20—25 см³ разбавленного раствора серной кислоты, разбавленной вдвое кипящей водой², и титруют 0,1 N-м раствором перманганата (KMnO₄). Первые порции KMnO₄ нужно добавлять по каплям, т. к. вначале реакция окисления протекает медленно.

При титровании раствор все время взбалтывается. Конец титрования устанавливается появлением слабо-розовой окраски³.

Первая проба титруется как предварительная, для установления потребного количества перманганата. Вторая титруется точно.

Исследуемая вода может содержать легко окисляющие органические вещества, особенно болотная вода, поэтому могут получиться преувеличенные количества кальция. Во избежание этой ошибки следует произвести параллельное титрование перманганатом такого же объема исследуемой воды, который брался для осаждения кальция (100 см³), соблюдая все те же условия.

Пример вычисления

Для осаждения кальция было взято 100 см³ исследуемой воды, к которому добавлено 30 см³ 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония,

¹ Концентрация ионов кальция должна быть таковой, чтобы на осаждение шло не более 50 см³ 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония, лучше 20—30 см³.

² Допускать кипячение раствора, как это рекомендуют многие руководства, нельзя, так как при этих условиях может произойти частичное распадение щавелево-кислого аммония.

³ Если невозможно титрование произвести сразу, то можно его произвести через продолжительное время. На результатах это не отражается.

на 50 см³ отфильтрованной жидкости пошло 5 см³ 0,1 N-го раствора перманганата, а на 100 см³ исследуемой воды $5 \times 5 = 25^1$ см³; на титрование 100 см³ чистой воды было затрачено 0,2 см³ KMnO₄ (перманганата). Следовательно, на осаждение кальция пошло: $30 - (25 - 0,2) = 30 - 24,8 = 5,2$ см³ 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония, а на литр $5,2 \times 10 = 52$ см³. Один см³ 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония соответствует 2 мг Са⁺⁺, поэтому окончательно получим: $52 \times 2 = 104$ мг/л Са.

Для определения магния путем вычисления необходимо содержание кальция выразить в немецких градусах жидкости, для этого число см³ 0,1 N-го раствора щавелево-кислого аммония, рассчитанное на литр, умножается на коэффициент 0,28. Для нашего примера получаем: $52 \times 0,28 = 14,6$ нем. град.

Магний Mg⁺⁺ — 24,32

Определение магния вычислением

В виду сложности прямого определения магния в полевых условиях, он обычно определяется путем вычислений, как разность между общей жесткостью и кальциевой жесткостью.

Для вычисления нужно пользоваться следующей формулой:

$$(A - B) \times 4,343 = \text{Mg мг/л}$$

где A — общая жесткость воды, определяется по методу Бляхера или Пфейфера;

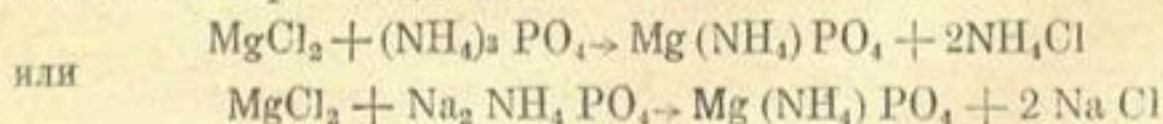
B — кальциевая жесткость, определяется по методу Винклера или об'емным путем.

Для тех случаев, когда полевая лаборатория имеет стационарный характер, можно предложить более сложное, но и более точное непосредственное определение магния (об'емным путем).

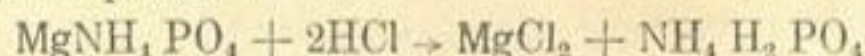
Определение магния об'емным методом

Теоретическое обоснование

Ион магния в растворах, содержащих аммонийные соли фосфорной кислоты, образует двойную соль, нерастворимую в воде. Для получения фосфорно-кислой аммониево-магниево-соли обычно употребляют фосфорно-кислый атр — аммоний.



Фосфорно-кислая аммонийно-магниева соль (Mg NH₄ PO₄) при действии на нее соляной кислоты количественно разлагается, образуя кислый фосфорно-кислый аммоний и хлористый магний; конец реакции фиксируется метилоранжем.



Реактивы

1. 10-проц. раствор фосфорно-кислого аммония или фосфорнокислого натр-аммония.
2. 25-проц. раствор аммиака.
3. 2¹/₂-проц. раствор аммиака.

¹ Так как на титрование бралась одна пятая часть воды, взятой на исследование.

4. 0,1 N-й раствор соляной (или серной) кислоты.
5. 0,1 N-й раствор едкого натра.
6. 0,1-проц. раствор метилоранжа.

Посуда

1. Химический стакан на 300 — 250 см³.
2. Воронка диаметром 5 — 5½ см.
3. Стеклянная палочка.
4. Две промывалки.
5. Эрленмейеровская колба на 200 см³.
6. Капельница.
7. 2 бюретки Мора на 50 см³.
8. 5 склянок для растворов.

Техника определения

Оставшийся от определения кальция в мерной колбе раствор отфильтровывается, отбирается 100 см³, которые помещаются в эрленмейеровскую колбу, и добавляется избыток 10-проц. раствора натр-аммония или фосфорнокислого аммония. После чего раствор нагревается до кипения и прибавляется такое количество 25-проц. аммиака, чтобы в колбе получился 2½-проц. раствор аммиака. Осадку дают осесть в течение 12 часов, затем его отфильтровывают (плотный фильтр) и промывают 2½-проц. раствором аммиака до исчезновения хлоридов (реакция с AgNO₃). Добиваться перенесения всего осадка на фильтр не надо. Отмыв осадок, помещают его вместе с фильтром в колбу, в которой производилось осаждение, и сушат при температуре 60 — 70° до уничтожения запаха аммиака. По удалении аммиака в колбу по ее стенкам для растворения осадка добавляют из бюретки избыток 0,1 N-го раствора кислоты, доливают нагретой дистиллированной водой, примерно, до 100 см³, дают постоять 25 — 30 минут, встряхивая время от времени содержимое колбы, и, наконец, оттитровывают избыток кислоты 0,1 N-м раствором едкого натра или едкого калия. В качестве индикатора можно применить метилоранж, но лучше употреблять метилрот. Титрование считается законченным, когда красная окраска индикатора перейдет в желтую.

Вычисление производится по формулам:

$$\frac{(aK - bK_1) \cdot 1200}{C} = \text{Mg} \cdot \text{мг/л}$$

или

$$\frac{(aK - bK_1) \cdot 280}{C} = \text{немец. градусов жесткости,}$$

где a — число см³ 0,1 N-го раствора кислоты;

K — поправочный коэффициент 0,1 N-го раствора кислоты;

b — число см³ 0,1 N-го раствора щелочи (NaOH или KOH);

K_1 — поправочный коэффициент 0,1 N-го раствора щелочи;

C — объем исследуемой воды в см³, взятой для определения. В нашем случае $C = 100$.

Можно несколько упростить проведение определения, а именно: после удаления аммиака не добавлять избытка кислоты, а влить около 100 см³ нагретой дистиллированной воды и проводить сейчас же титрование кислотой в присутствии одного из указанных индикаторов.

В этом случае титрование проводится медленно с частым встряхиванием; оно считается законченным тогда, когда индикатор приобретет переходную окраску (оранжево-красную). Результаты по этому методу получаются менее точные, чем по первому.

Вычисления делаются по формулам:

$$\frac{1200 \cdot a \cdot K}{C} = \text{Mg} \cdot \text{мг/л или } \frac{280 \cdot a \cdot K}{C} = \text{нем. град. жесткости.}$$

Обозначения те же, что и для первых формул.

ГЛАВА II

Способы выражения результатов анализа воды

Выражение результатов анализа воды

Наиболее старый метод выражения анализа воды заключался в том, что данные анализа комбинировались и давался гипотетический состав солей. Метод этот не имел никаких научных оснований и базировался на том несовершенном представлении о состоянии веществ в растворе, которое существовало в то время. Вначале это комбинирование производилось отдельными аналитиками совершенно произвольно, поэтому состав одной и той же воды часто приобретал несхожий вид, вследствие различного толкования данных анализа. В дальнейшем в комбинирование солей были внесены некоторые попытки систематизации и получили распространение два метода: 1) Бунзена, основанный на степени растворимости солей, выведенных из эмпирических наблюдений, и 2) Фрезениуса, основанный на реактивной силе кислот и оснований. Следующим этапом в развитии вопроса явилось предложение изображать результаты анализа воды в виде окислов металлов, ангидридов кислот и галоидов. Этот метод, как и первый, был далек от правильного отображения действительного положения вещей, т. к. на самом деле вода не может содержать растворенные в ней вещества в виде окислов; кроме того, этот способ вносил и количественное извращение, вследствие добавления лишнего кислорода, что наглядно иллюстрируется нижеприводимым анализом воды р. Чирчик, выраженным в ангидридной и ионной форме (см. табл. на стр. 70).

Научно обоснованная форма изображения растворимых в воде солей была введена лишь после разработки Аррениусом и Вантгофом электролитической диссоциации, верность которой в дальнейшем подтвердилась работами Оствальда и Нернста.

По теории Аррениуса молекулы солей в растворах диссоциируют на ионы. Ионы металлов получили название катионов, а ионы металлоидов — анионов. Например, молекула Na_2SO_4 диссоциирует на два катиона натрия (2Na^+) и анион радикала серной кислоты (SO_4^{--}); молекула NaCl соответственно дает катион натрия (Na^+) и анион хлора (Cl^-) и т. п.

В разбавленных растворах, каковыми в подавляющей массе и являются естественные воды, соли диссоциированы нацело, поэтому форма выражения анализа воды в виде ионов является объективно правильной и научно обоснованной. В настоящее время этот способ нужно считать общепринятым. К сожалению, приходится отметить, что некоторые

Окисло-ангидридная форма		Ионная форма	
Компоненты	Содержание в мг на литр	Компоненты	Содержание в мг на литр
Cl	3,6	Cl ⁻	3,6
SO ₂	21,25	SO ₄ ²⁻	25,5
Na ₂ O	7,02	Na ⁺	2,6
K ₂ O	4,10	K ⁺	1,7
CaO	56,39	Ca ²⁺	40,3
MgO	13,59	Mg ²⁺	8,2
Σ	105,95	Σ	81,90

химические лаборатории еще до сего времени¹ допускают выражение анализов воды в виде солей или ангидридов, т. е. пытаются воскрешать уже давно отжившее.¹

Особенно консервативными в этом отношении оказываются специалисты, работающие в технических областях и имеющие дело с водой. Специальная техническая литература, рассматривающая воду с различных точек зрения, оперирует ангидридами и солями; важные технические свойства воды, например, жесткость, все еще изображаются условными единицами, не имеющими абсолютно никакой связи с общим принципом выражения анализа. Так как находящиеся в воде примеси часто важны не столько сами по себе, сколько важно то действие, которое они оказывают на окружающую воду среду, то к способу выражения анализа должны быть предъявлены дополнительные требования: наибольшая простота чтения, легкость заключения о поведении воды в тех или иных условиях, действие ее на горную породу, строительный материал и т. д., и, наконец, возможность легкой проверки анализа. Ионное же выражение в общем довольно трудно для чтения и не дает простого и отчетливого ответа на другие требования, поэтому отдельные исследователи стремились дополнить его формой, рельефнее оттеняющей характер солевого состава воды. За наиболее удачное решение нужно признать предложенную американскими исследователями эквивалентную форму выражения анализа. У нас в Союзе ее и классификацию вод, основанную на ней, впервые описал и практически применил профессор А. С. Уклонский².

Эквивалентная форма выражения анализа воды основывается на способности химических веществ и отдельных ионов вступать во взаимодействие в эквивалентных количествах.

Для получения анализа воды в этой форме, как это явствует из самого принципа способа, нужно полученные содержания ионов выразить в эквивалентах, что достигается делением содержания ионов на эквивалент. Так как анализ дается в виде чисел мг/л ионов, то, следовательно, будут получаться миллиэквиваленты или милли-воли. Поясним

¹ Это получило известное отражение и на нашей работе, т. к. оценка воды, даваемая в специальной литературе и нормах, содержит выражение отдельных компонентов в ангидридной форме.

² Проф. А. С. Уклонский. „Принципы геохимической характеристики естественных вод.“ Вестник Ирригации № 9 за 1925 г.

„Материалы для геохимической характеристики вод Туркестана.“ Ташкент, 1925 г.

это примером: магния в воде найдено 38,5 мг/л, деля эти количества на эквивалент магния, равный 12,16, получаем 3,17 милли-эквивалентов

$$\left(\frac{38,5}{12,16} = 3,17 \right)$$

Практически удобнее не делить каждый раз содержание иона на эквивалент, а умножать на обратную величину, полученную делением валентности иона на его вес; например, для магния получаем:

$$\frac{2}{24,32} = 0,0822.$$

Умножая на этот перерасчетный (реакционный) коэффициент содержание катиона магния в мг/л, мы будем иметь выражение его в милли-эквивалентах; для приведенного выше случая получаем:

$$38,5 \times 0,0822 = 3,17 \text{ милли-эквивалентов.}$$

При рациональном использовании пересчетных коэффициентов удобнее всего для ионов, наиболее часто встречающихся в естественных водах, определить их заранее; у нас они приведены в таблице 18.

Пересчетные коэффициенты по Роджерсу

Таблица 18

Катионы	Вес	Валентность	Пересчетные коэффициенты	Анионы	Вес	Валентность	Пересчетные коэффициенты
Na ⁺	23,00	1	0,0435	Cl ⁻	35,46	1	0,0282
K ⁺	39,10	1	0,0256	SO ₄ ^{''}	96,07	2	0,0208
Ca ⁺⁺	40,07	2	0,0499	HCO ₃ [']	61,0	1	0,0164
Mg ⁺⁺	24,32	2	0,0822	CO ₃ ^{''}	60,0	2	0,0333
NH ₄ ⁺	18,008	1	0,0555	NO ₃ [']	62,008	1	0,0161
Al ⁺⁺⁺	26,97	3	0,1112	NO ₂ [']	46,008	1	0,0217
Fe ⁺⁺⁺	55,84	3	0,0537	SiO ₃ ^{''1}	76,06	2	0,0263
Fe ⁺⁺	55,84	2	0,0358	PO ₄ ^{'''}	95,04	3	0,0316

Для иллюстрации изображения анализа в эквивалентной форме Пальмера нами приводится пересчет анализа р. Чирчик по методу проф. А. С. Уклонского. (см. табл. на стр. 72).

Теоретически сумма милли-эквивалентов анионов должна равняться сумме милли-эквивалентов катионов, обычно же это наблюдается весьма редко, вследствие неполноты анализа или ошибок, сделанных при производстве его. Но требование равенства сумм эквивалентов имеет большое практическое значение, потому что дает возможность судить о точности анализа, устанавливать величину ошибки,² допущенной при анализе, и может указать на пропуск в определениях какого-нибудь иона.

Перечисленные положительные качества эквивалентной формы достаточно выявляют ее огромную ценность, следует только еще отметить, что она из всех рассмотренных способов наиболее полно отражает динамику солевого состава воды. Последнее обстоятельство нужно подчерк-

¹ Обычно встречается в коллоидальном состоянии.

² Подробно об этом будет изложено ниже.

Анализ воды р. Чирчик, выраженный в эквивалентной форме

Анионы	Содержание в мг на литр	Пересчетный коэф.	Милли-эквиваленты	Катионы	Содержание в мг на литр	Пересчетный коэф.	Милли-эквиваленты
Cl'	3,6	0,0283	0,10	Na'	2,6	0,0435	0,11
SO ₄ '	25,5	0,0208	0,53	K'	1,7	0,0255	0,04
HCO ₃ '	134,8	0,0164	2,21	Ca''	40,3	0,0499	2,02
				Mg''	8,2	0,0822	0,67
Σ			2,84	Σ			2,84

путь, так как при изучении воды исследователи должны интересоваться не только составом ее в настоящее время, но и те изменения, которые могут с ней произойти в дальнейшем; он не может ограничиваться только констатацией состава воды, а обязан также выявлять протекающие или могущие протекать в ней процессы.

В эквивалентной форме целиком сохраняется и элемент концентрации, потому что, чем больше содержание иона в мг/л, тем больше получается милли-эквивалентов. Иногда же для решения некоторых вопросов, напр., установления генетической связи между водами, выявления удельных значений отдельных компонентов и т. п., лучше уничтожить элемент концентрации, так как тогда характер солевого состава выступает намного резче. Для достижения этой цели Palmer предложил выражать отдельные ионы в процентах от общей суммы эквивалентов катионов и анионов.

Рассмотренный нами анализ р. Чирчик по Уклонскому представится в следующем виде:

Анализ р. Чирчик по Уклонскому							
Анионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%%	Катионы	Содерж. в мг на литр	Милли-эквивал.	%%
Cl'	3,6	0,10	1,76	Na'	2,6	0,11	1,94
SO ₄ '	25,5	0,53	9,33	K'	1,7	0,04	0,70
HCO ₃ '	134,8	2,21	38,91	Ca''	40,3	2,02	35,56
				Mg''	8,2	0,67	11,80
Σ ₁	163,9	2,84	50,00	Σ ₂	52,8	2,84	50,00

Процентное содержание милли-эквивалентов [каждого иона определяется из соотношения:

$$\frac{\text{милли-эквивал. иона} \times 100}{\text{сумма милт.-эквив. катионов и анионов}}$$

Так, для хлора имеем:

$$\frac{0,10 \times 100}{2,84 + 2,84} = \frac{10}{5,68} = 1,76.$$

Для радикала двууглекислых солей

$$\frac{2,21 \times 100}{2,84 + 2,84} = \frac{221}{5,68} = 38,91 \text{ и т. д.}$$

Технически удобнее определить коэффициент, получаемый путем деления 100 на сумму милли-эквивалентов анионов и катионов. Умножая на этот коэффициент милли-эквиваленты ионов, будем получать их процентное содержание.

Для нашего случая имеем:

$$K = \frac{100}{2,84 + 2,84} = \frac{100}{5,68} = 17,605$$

$$\% \text{Cl}' = 0,1 \times 107,605 = 1,76$$

$$\% \text{HCO}_3' = 2,21 \times 17,605 = 38,91 \text{ и т. д.}$$

Железо, алюминий и кремневая кислота обычно находятся в коллоидальном состоянии, поэтому они выражаются в виде окислов и при пересчете в эквивалентную форму во внимание не принимаются. Но это не всегда так: в кислых водах железо и алюминий могут находиться в виде ионов, в щелочных же водах ионы может давать кремневая кислота.

Некоторые исследователи (Курлов, Щукарев, Толстухин) применяют иной вид выражения анализа, а именно: анионы и катионы в отдельности берутся за 100 %, т. е. всего получается 200 %.

Против этого способа можно сделать такие возражения: поскольку анионы и катионы составляют одну равновесную систему, то она и должна составлять 100 %, это с одной стороны; с другой — в этом случае все ошибки, сделанные при анализе, ложатся только на одну часть системы, что, по нашему мнению, неверно.

Основываясь на общих свойствах ионов¹, их можно соединить в такие группы:

1-я — натрий, калий и остальные щелочные металлы,

2-я — кальций, магний и остальные щелочно-земельные металлы,

3-я — водород и очень слабые основания,

4-я — радикалы сильных кислот (SO_4'' , Cl' и др.),

5-я — радикалы слабых кислот (HCO_3' , CO_3'' и др.).

Увязывая по Фрезениусу (сначала сильные кислоты со щелочами; остаток сильных кислот со щелочно-земельными металлами и т. д.), Palmer получает шесть свойств, характеризующих данную воду, из коих первые три им названы соленостями (первой, второй и третьей), а другие три — щелочностями (первой, второй и третьей²). Солености получаются тогда, когда в соединения входят сильные кислоты; щелочности — когда в соединения входят слабые кислоты.

Получение соленостей и щелочностей хорошо видно из нижеприводимой таблицы (см. табл. на стр. 74).

Приведем один пример расчета соленостей и щелочностей. Анализ дает: 30 % щелочей и 20 % щелочно-земельных, 20 % сильных кислот и 30 % слабых; следовательно, получаем первой солености 40 % (20 % сильных кислот плюс 20 % щелочей), первой щелочности — 20 % (10 % щелочей плюс 10 % слабых кислот), второй щелочности — 40 % (20 % щелочно-земельных плюс 20 % слабых кислот).

¹ Например, щелочно-земельные металлы обладают одинаковой валентностью, малой растворимостью многих солей, образуют жесткость воды и т. д.

² Некоторые авторы употребляют названия: первичная, вторичная и третичная.

Основные радикалы	Кислотные радикалы	
	Сильных кислот	Слабых кислот
Щелочей (сильных оснований)	1-я соленость	1-я щелочность
Щелочных земель	2-я соленость	2-я щелочность
Водород и остальные металлы	3-я соленость	3-я щелочность

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса, какими солями характеризуются отдельные солености и щелочности, т. е. это даст нам возможность выявить их особенности и установить значение их при оценке воды.

Первая соленость характеризуется такими солями: NaCl , Na_2SO_4 , KCl и т. п.

Вторая соленость характеризуется такими солями: CaSO_4 , MgSO_4 и т. п.

Третья соленость характеризуется такими солями: свободные кислоты, FeSO_4 и т. п.

Первая щелочность характеризуется такими солями: Na_2CO_3 , NaHCO_3 и т. п.

Вторая щелочность характеризуется такими солями: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и т. п.

Третья щелочность характеризуется такими солями: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и т. п.

Таким образом, наиболее характерными являются: вторая соленость, определяющая постоянную жесткость воды. Третья соленость, имеющаяся только у кислых вод. Первая щелочность, имеющаяся только у щелочных вод. Вторая щелочность, определяющая временную жесткость воды.

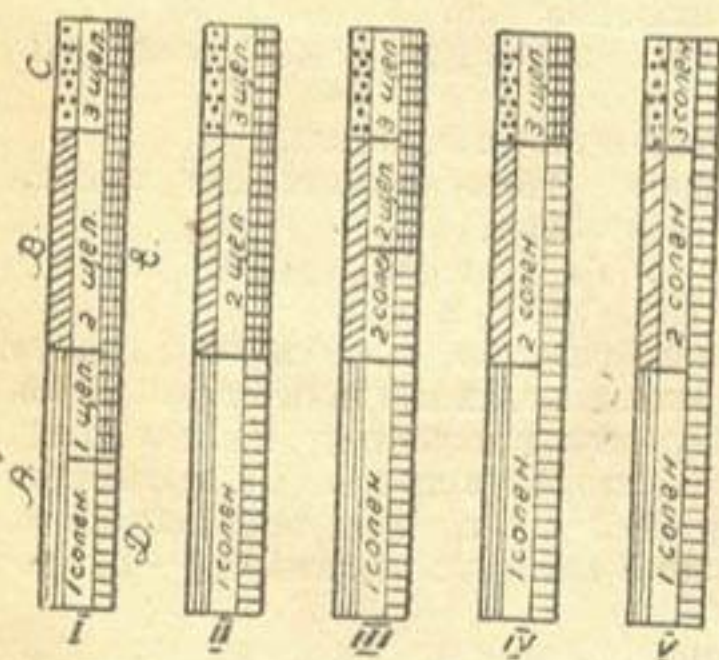
Следовательно, соленость и щелочность не только характеризуют воду вообще, но и раскрывают ее технические свойства.

В зависимости от солевого состава воды, в частности от соотношения эквивалентов групп ионов, получаются различные комбинации соленостей и щелочностей, характерные для данной воды. Используя это обстоятельство, Palmer создал классификацию естественных вод.

Он делит все естественные воды на пять классов. Принцип классификации виден из нижеприводимой таблицы. (см. табл. на стр. 75).

Характерным для воды первого класса является наличие 1-й щелочности; для второго класса — 1-й солености, при чем 2-я и 3-я щелочности в воде второго класса могут отсутствовать.

В водах третьего и четвертого классов может отсутствовать 3-я щелочность.



классы

А	процент эквивалентов щелочей
В	" " щелочных земель
С	" " слабых оснований
Д	" " сильных кислот
Е	" " слабых кислот.

Рис. N 5

Классификация естественных вод по Palmer'у

Классы	Соотношение эквивалентов	Какие солености и щелочности присутствуют	Общая характеристика воды
I	$a < b$	1-я соленость 1-я щелочность 2-я щелочность 3-я щелочность	Щелочные воды
II	$a = b$	1-я соленость 2-я щелочность 3-я щелочность	Слабо щелочные воды (устранимо жесткие)
III	$a > b$, но $a < b + c$	1-я соленость 2-я соленость 2-я щелочность 3-я щелочность	Слабо щелочные, нейтральные и слабо кислые воды (вообще жесткие)
IV	$a = b + c$	1-я соленость 2-я соленость 3-я щелочность	Нейтральные и слабо кислые (постоянно-жесткие)
V	$a > b + c$	1-я соленость 2-я соленость 3-я соленость	Кислые воды

Обозначения в таблице приняты следующие:

„a“ — сумма эквивалентов сильных кислот;

„b“ — эквиваленты щелочных металлов;

„c“ — эквиваленты щелочно-земельных металлов.

Вода пятого класса характеризуется 3-й соленостью.

Приводим также графический способ изображения пяти классов воды, предложенный Роджерсом и дающий очень наглядное представление об отдельных классах (см. рис. 5). Графики составляются следующим образом: берутся два столбика равной высоты, на одном откладываются проценты сильных и слабых кислот, а на другом проценты трех групп металлов, ограничивая группы радикалов, в середине получаем третий столбец, указывающий на наличие тех или иных соленостей и щелочностей и их количественное соотношение.

Очень наглядны и весьма продуктивны при обработке больших количеств анализов графики проф. А. С. Уклонского¹ (см. рисунок 6).

Принцип построения графиков заключается в следующем: „по вертикальной прямой откладывается отрезок, равный первой солености, в конце отрезка, по направлению часовой стрелки, под углом 30° откладывается другой отрезок, равный второй солености; в конце второго отрезка, в том же направлении и под тем же углом, откладывается третий отрезок, равный третьей солености; далее под тем же углом откладывается отрезок, равный первой щелочности, т. е. данный отрезок будет идти под прямым углом к первому отрезку; в таком же порядке откладываются вторая и третья щелочности. В случае, если нет одного из компонентов, следующие компоненты откладываются из конечного

¹ Уклонский А. С. «Материалы для геохимической opt. cit.»

пункта под своими углами, иначе говоря—направление отрезков остается одним и тем же. Отрезки соленостей обозначаются красными линиями, отрезки щелочностей — синими линиями. Для удобства на отрезке ставятся римские цифры, обозначающие порядок солености или щелочности, и арабские, обозначающие количество солености или щелочности в процентах. RV* (в ‰‰ милли-эквивалентов).

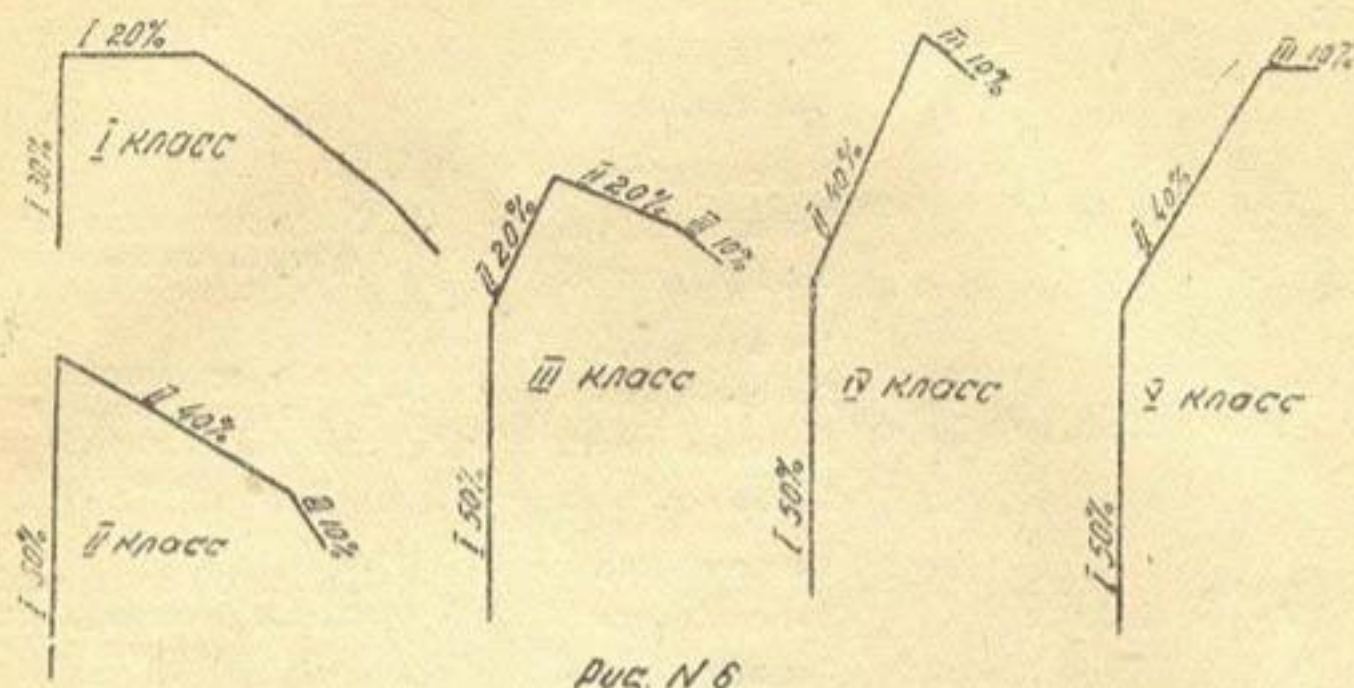


Рис. N 6
Графическое изображение пяти Пальмировских классов воды по Уклонскому

Из рассмотрения таблицы и графиков видно, что I-я соленость присуща водам всех классов, поэтому различие классов будет обуславливаться наличием остальных свойств и их количеством, выраженным в процентах. Проф. А. С. Уклонский развил и углубил классификацию Palmer'a, выделив в каждом классе типы и группы¹.

Среди природных вод встречаются представители всех классов.

К I классу относятся подземные воды, связанные с изверженными породами. Воды некоторых пресных озер, рек и нефтяные также относятся к этому классу.

Ко II классу относятся воды, занимающие промежуточное положение. Они могут образоваться путем смешения вод I и III классов, а также I и IV классов.

К III классу относятся воды, приуроченные к осадочным породам. К этому классу принадлежат воды большинства рек.

К IV классу принадлежат воды морей и соленых озер.

К V классу относятся рудничные воды, связанные, главным образом, с процессами окислений сернистых руд.

Рассматривая только ионное равновесие, эквивалентная форма выражения анализа не дает исчерывающей характеристики воды, потому что растворенные в воде газы и коллоиды также имеют огромное значение. Это особенно выпукло проявляется тогда, когда производится оценка воды для технических целей. Следовательно, она обязательно

¹ Желающих подробно ознакомиться с этим вопросом отсылаем к работам проф. А. С. Уклонского. 1. «Принципы геохимической характеристики естественных вод». Вестник Иригации № 6 за 1925 г., г. Ташкент.

² «Графический способ изображения геохимической характеристики воды». Геология Ср. Азии № 1. 1935 г., г. Ташкент.

должна быть дополняема сведениями о наличии в воде тех или иных газов, а иногда и специфическими данными (например, окисляемостью и т. п.).

Для иллюстрации приводим примеры всех вод Пальмеровских пяти классов.

Вода I класса (эквиваленты сильных кислот меньше эквивалентов щелочей)
р. Чирчик 10.VII-33 г.

Таблица 19

Анионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%	Катионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%
Cl'	3,2	0,09	2,37	Na'	8,1	0,35	9,21
SO ₄ ''	7,0	0,15	3,95	K'	3,1	0,08	2,11
HCO ₃ '	99,4	1,63	42,89	Ca''	24,9	1,24	32,63
NO ₃ '	0,5	0,01	0,26	Mg''	3,0	0,25	6,58
S ₁	110,1	1,88	49,47	S ₂	39,0	1,92	50,53

Сильных кислот—	6,58	Щелочей	—11,32	1-я соленость	—14,22
Слаб. кисл.	—42,89	Щелоч. тем.	—39,21	2-я щелочность	— 7,36
Поправка:	+ 0,53	Поправка:	— 0,53	3-я щелочность	—78,42
S ₁	—50,00	S ₂	—50,00	Σ	—100,00

Вода II класса (эквиваленты сильных кислот равны эквивалентам щелочей)

р. Шенандоах у Мильвилл, штат Уошингтон

Таблица 20

Анионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%	Катионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%
Cl'	3,0	0,091	1,82	Na'	5,4	0,226	4,53
SO ₄ ''	6,2	0,133	2,66	K''	1,4	0,036	0,72
NO ₃ '	2,6	0,044	0,88	Ca''	32,0	1,581	31,72
HCO ₃ '	132,0	2,180	43,76	Mg''	8,2	0,646	12,97
CO ₃ ''	1,3	0,044	0,88	F'''	0,08	0,003	0,06
S ₁	145,1	2,492	50,00	S ₂	47,08	2,492	50,00

Сильн. кисл. —	5,36	Щелоч.	— 5,25	1-я соленость	— 10,5
Слаб. кисл.	—44,64	Щелоч.-зем.	—44,75	2-я соленость	— 0,2
Поправка:	— 0	Поправка:	— 0	2-я щелочность	— 89,3
	—50,00		—50,00		

Σ —100,0

Вода III класса (эквиваленты сильных кислот больше эквивалентов щелочей, но меньше суммы эквивалентов щелочей и щелочных земель)
р. Аму-Дарья, 15/VI 1934 г.

Таблица 21

Анионы	Содержание в мг на литр	Милли-эквиваленты	%	Катионы	Содерж. в мг на литр	Милли-эквиваленты	%
Cl'	68,5	1,93	14,96	Na'	29,4	1,28	9,92
SO ₄ '	134,0	2,79	21,63	K'	6,6	0,17	1,32
HCO ₃ '	103,0	1,70	13,18	Ca''	88,6	4,42	34,26
—	—	—	—	Mg''	7,4	0,61	4,73
S ₁	306,2	6,42	49,77	S ₂	132,0	64,8	50,23
Сильн. кисл.	—36,59	Щелоч.	—11,24	1-я соленость	—22,02		
Слаб. кисл.	—13,18	Щелоч.-зем.	—38,99	2-я соленость	—51,62		
Поправка:	+ 0,23	Поправка:	— 0,23	3-я щелочность	—26,36		
S ₁	—50,00	S ₂	—50,00	Σ	—100,0		

Вода IV класса (эквиваленты сильных кислот равны сумме эквивалентов щелочей и щелочных земель)

Тинеецкое озеро

Таблица 22

Анионы	Содерж. в мг на литр.	Милли-эквиваленты	%	Катионы	Содерж. в мг на литр	Милли-эквивал.	%
Cl'	138,691	3,9111	37,74	Na'	53,349	2,3207	22,39
SO ₄ '	61,412	1,2774	12,35	K'	0,694	0,00178	0,17
Br'	0,376	0,0047	0,04	Ca''	0,030	0,0015	0,01
				Mg''	34,420	2,8293	27,30
S ₁	200,479	5,1932	50,13	S ₂	88,493	5,1693	49,87
Сильн. кисл.	—50,13	Щелочей	—22,56	1-я соленость	—45,38		
Слаб. кисл.	— 0	Щелоч.-зем.	—27,31	2-я соленость	—54,62		
Поправка:	— 0,13	Поправка:	+ 0,13	Σ	—100,00		
	—50,00		—50,00				

Получение соленостей и щелочностей описывалось подробно раньше, сейчас же нужно сделать несколько замечаний, относящихся к определению класса воды. Прежде уже отмечалось, что вследствие ошибок, делаемых при анализе воды, часто не получается равенства эквивалентов кислот и оснований, поэтому при пересчете на проценты не получится их по 50% и при увязке в солености и щелочности приходится вводить поправку. Stabler предлагает разносить ее пропорционально по всем ионам, мы же, исходя из тех соображений, что ошибки при анализе чаще всего делаются при определении щелочей, предлагаем поправку вводить в сильные кислоты и щелочи. В тех случаях, когда поправка,

Вода V класса (эквиваленты сильных кислот больше эквивалентов щелочей и щелочных земель)¹
Рудничная вода Тоноры в Неваде

Таблица 23

Анионы	Содерж. в мг на литр	%	Катионы	Содерж. в мг на литр	%
Cl'	65	4,0	Na·	135	12,7
So''	1019	46,0	K·	12	0,7
			Ca'''	249	27,1
			Mg·	10	1,8
			Fe'''	7	0,5
			Al'''	3	0,7
			Mn'''	75	5,9
			H·		0,6
S ₁	1084	50,0			50,0

Сильн. кисл. — 50,0	Щелочн. — 13,4	1-я солен. — 26,8
Слаб. кисл. — 0	Щел.-зем. — 28,9	2-я солен. — 57,7
Поправка: — 0	Сл. основ. — 7,7	3-я солен. — 15,4
S ₁ — 50,0	Поправка: — 0	Σ — 100,0
	S ₂ — 50,0	

отнесенная к слабым кислотам и основаниям, меняет класс воды, по мнению А. С. Уклонского, следует приводить оба варианта.

Ниже в таблице 24 дается пример такого пересчета.

Чирчик 14/V 1933 г.

Таблица 24

Анионы	Содерж. в мг на литр	Милли- эквив.	%	Катио- ны	Содерж. в мг на литр	Милли- эквив.	%
Cl'	6,0	0,17	3,44	Na·	8,7	0,38	7,69
SO ₄ ''	8,2	0,17	3,44	K·	3,5	0,09	1,82
NO ₃ '	1,0	0,02	0,41	Ca''	36,1	1,80	36,44
HCO ₃ '	122,6	2,01	40,69	Mg..	3,6	0,30	6,07
	137,8	2,37	47,98		51,9	2,57	52,02

Сильн. кисл. — 7,29
Слаб. кисл. — 40,69
Щелочей — 9,41
Щелоч.-земель — 42,51

Поправка вводится в сильные кислоты и щелочи

1-я сол. — 14,98	
2-я сол. — 3,64	
3-я щел. — 81,38	Вода III класса
100,00	

Поправка вводится в слабые кислоты и щелочные земли

1-я сол. — 14,58	
1-я щел. — 4,44	
2-я щел. — 80,98	
100,00	Вода I класса

¹ Примеры вод II, IV и V классов взяты из работы проф. А. С. Уклонского. Материалы для геохимической... *ort cit.*

Пересчеты данных анализа

Эквивалентно-процентная форма допускает определение некоторых компонентов солевого состава путем вычислений. Вследствие теоретического требования равенства сумм эквивалентов ионов и катионов можно вычислениями находить содержание в воде щелочей (Na+K). Щелочи, полученные таким образом, выражаются в виде натрия, потому что в естественных водах он обычно сильно превалирует над калием. Ясно, что при таком расчете количество натрия получается неточное, так как все ошибки, сделанные при определении отдельных компонентов, суммируются на щелочах — это с одной стороны; с другой стороны, пересчет на один натрий усиливает неточность, вследствие того, что натрий и калий обладают различными пересчетными коэффициентами. Несмотря на указанные дефекты определения натрия расчетом, его все же можно рекомендовать, исходя из тех соображений, что щелочи вообще определяются довольно сложно, а в полевых условиях они обычно не определяются совершенно.

Для расчета щелочей необходимо иметь милли-эквиваленты анионов и кальция с магнием. Расчет производится следующим образом: из суммы милли-эквивалентов анионов отнимается сумма милли-эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} и разность делится на пересчетный множитель натрия, т. е. на 0,0435. Для примера пересчитаем анализ воды р. Чирчик. Сумма милли-эквивалентов анионов у него составляет 2,84, а сумма милли-эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} равна 2,69, следовательно, на щелочи остается 0,15 (2,84 — 2,69); при делении полученного остатка на пересчетный коэффициент натрия получим: $0,15 : 0,0435 = 3,4$ мг/л натрия, и анализ примет следующий вид в ионной форме:

$$\begin{array}{ll} \text{Cl}' & -3,6 \text{ мг/л} \quad \text{Na}' -3,6 \text{ мг/л} \\ \text{SO}_4'' & -25,5 \quad \text{Ca}^{++} -40,3 \quad , \\ \text{HCO}_3' & -138,8 \quad \text{Mg}^{++} -8,2 \quad , \end{array}$$

Сравнивая величины фактического определения натрия и вычисленного, мы замечаем значительное отклонение, но это отклонение будет тем меньше, чем больше окажется в воде содержание натрия и чем меньше содержание калия.

Профессор А. С. Уклонский предлагает способ раздельного вычисления K' и Na'^1 . Щелочи вычисляются решением системы следующих двух уравнений:

$$\begin{aligned} X_{\text{Na}} + Y_{\text{K}} &= S_{\text{mg}} - S'_{\text{mg}} \\ 0,0435 X_{\text{Na}} + 0,0256 Y_{\text{K}} &= S_{\text{эив}} - S'_{\text{эив}} \end{aligned}$$

где S_{mg} — сумма миллиграммов равновесной системы;

S'_{mg} — " " " " " без Na' и K' ;

$S_{\text{эив}}$ — сумма милли-эквивалентов равновесной системы;

$S'_{\text{эив}}$ — " " " " " без Na' и K' .

Для решений этих уравнений нам нужно знать правые части их, для чего определяется содержание анионов; из катионов только Ca и Mg, кроме того, нужно знать еще плотный остаток. Условные обозначения расшифруются следующим образом:

¹ А. С. Уклонский — Принципы геохимии... оп. cit.

S_{mg} — выразится плотным остатком¹;

S'_{mg} — получается суммированием содержаний в мг анионов и Ca^{++} с Mg^{++} ;

$S_{эки}$ — удвоенное количество милли-эквивалентов анионов;

$S'_{эки}$ — сумма милли-эквивалентов анионов и Ca^{++} с Mg^{++} .

Приводим пример расчета по этому способу. При анализе произведены следующие определения: плот. остаток — 500 мг/л, Cl' — 16 мг/л, SO_4'' — 142,0 мг/л, CO_3'' — 66,0 мг/л, HCO_3' — 125,2 мг/л, Ca^{++} — 76,6 мг/л и Mg^{++} — 22,9 мг/л.

Пересчитав содержания отдельных ионов на эквиваленты, получаем:

Ионы	Мг/л	Милли-эквив.
Cl'	16,0	0,45
SO_4''	142,0	2,95
CO_3''	66,0	2,20
HCO_3'	125,2	2,05
Ca^{++}	76,6	3,82
Mg^{++}	22,9	1,88
Σ	448,7	13,35

Следовательно, имеем два уравнения:

$$\begin{aligned} X_{Na} + Y_K &= 500 - 448,7 = 51,3 \\ 0,0435 X_{Na} + 0,0256 Y_K &= 7,65 \times 2 - 13,35 = 1,95 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} X_{Na} + Y_K &= 51,3 \\ 435 X_{Na} + 256 Y_K &= 19500 \end{aligned}$$

Решив эти уравнения, устанавливаем содержание в мг/л Na^+ и K^+ а именно: Na^+ — 35,6 мг/л; K^+ — 15,7 мг/л.

Величины, получаемые для калия и натрия этим способом, не совсем точны, так как и здесь ошибки определений всех ионов суммируются при вычислении на щелочах. Кроме того, полуторные окислы и кремнекислота, которые входят в состав плотного остатка, но не определяются при неполных исследованиях воды, будут увеличивать вычисленное содержание щелочей, и в этом случае величины для натрия и калия окажутся тем точнее, чем меньше в воде полуторных окислов и кремнекислоты. Если анализом они определены и находятся в коллоидном состоянии, то их перед расчетом нужно вычесть из плотного остатка; если же они присутствуют в виде ионов, то учитываются при расчете. При получении плотного остатка двууглекислые соли переходят в углекислые, поэтому при вычислении щелочей содержание иона HCO_3' необходимо выразить через эквивалентное количество иона CO_3'' . Особенно важное значение это имеет для вод, богатых двууглекислыми солями.

При камеральной обработке результатов химических исследований воды часто приходится пользоваться старыми анализами, выраженными в ангидридной или солевой форме; для перевода их в ионную форму в приложениях приводятся две таблицы коэффициентов (см. приложения 2 и 3); одна для перехода в ионную от ангидридной формы выражения анализа, а другая от солевой. Жесткость при ангидридной форме выражения определяется следующим образом: число мг/л CaO делится на десять и к полученной величине прибавляется содержание в мг/л MgO , умноженное на коэффициент 0,1401.

¹ В этом случае обычный способ получения плотного остатка лучше заменить, получением прокаленного остатка с последующим восстановлением углекислых солей, т. к. плотный остаток содержит воду, органические вещества и др. летучие которые увеличат ошибку при определении.

Например, анализ дает $\text{CaO} - 85 \text{ мг/л}$; $\text{MgO} - 20,0 \text{ мг/л}$.

Жесткость равна:

$(85:10) + (20 \times 0,01401) = 8,5 + 2,8 = 11,3$ немец. градусов жесткости.

Вычисление жесткости при ионном выражении анализа уже описывалось выше.

Для определения жесткости при солевой форме выражения анализа — в приложениях (приложение 4) дана таблица коэффициентов перехода от солей к немецким градусам жесткости.

Так как жесткость воды зависит от содержания солей кальция и магния¹, то для ее определения нужно количество этих солей, выраженное в мг/л, умножить на предлагаемые коэффициенты и полученные данные сложить.

Проверка точности анализа

В тех случаях, когда при анализе сделано определение и щелочей, эквивалентная форма допускает производство контроля.

В действительности, сумма эквивалентов катионов должна быть равна сумме эквивалентов анионов, и если замечается отклонение от этого положения, то оно может быть объяснено или ошибкой, или неполнотой сделанных определений. Н. Stabler предлагает пользоваться такой формулой:

$$E = 100 \cdot \frac{\Sigma r - \Sigma r'}{\Sigma r + \Sigma r'}$$

где E — процент ошибки;

Σr — сумма эквивалентов положительных ионов;

$\Sigma r'$ — сумма эквивалентов отрицательных ионов.

Вычисленная по формуле ошибка не должна превышать 2%².

При условии безупречности анализа большие значения Σ дают указания на неполноту определения или же на неправильное представление о состоянии в растворе железа и алюминия и кремнекислоты. Так, отрицательное Σ говорит за наличие в воде железа и алюминия в ионной форме, а не коллоидной, как это обычно принимается, или же на недоопределение каких-то катионов; положительное значение Σ — на присутствие в воде силикатного иона, или каких-нибудь других ионов, не определенных анализом.

Употребляя выражение эквивалентной формы анализа по Уклонскому, которая принята в нашей работе, нет никакой надобности производить вычисление, т. к. при этом способе процент ошибки (отклонение) выявляется непосредственно, чем избегаются довольно сложные пересчеты.

В вопросе корректирования и проверки анализа суждено сыграть исключительно важную роль физической химии. Работы Тильманса, Ауэрбаха, Кольгофа³, Щукарева и др. в достаточной мере подтверждают это положение.

Практически особенно интересны работы проф. С. А. Щукарева и П. Н. Палей⁴, поэтому на некоторых основных положениях их следует остановиться более подробно. Пользуясь константами диссоциации

¹ См. примечание о жесткости воды, сделанное при общем описании жесткости.

² Вопрос о допустимой ошибке при анализе в литературе трактуется весьма разнообразно; некоторые авторы считают допустимой ошибку в 5%, другие в 0,2—0,5%.

³ Агрессивность естественных вод... *op. cit.*

⁴ «Химия минеральных вод и грязей». С. А. Щукарев, 1932 г., рукопись. «Физико-химическое изучение минеральных вод и лечебных грязей».

П. Н. Палей. Труды Гос. центр. института курортологии. Том V.

слабых кислот, играющих весьма важную роль в химии воды, Щукарев установил количественную зависимость отдельных ионных форм от величины рН (см. таблицу 25). С помощью таблицы можно производить проверку анализа и определять концентрацию отдельных форм. Данные таблицы показывают, что при $\text{pH} < 5$ вся уголекислота находится в свободном состоянии; в водах, имеющих рН в пределе от 5 до 8,5 ионов, $\text{CO}_3^{''}$ практически нет; интервал рН от 8,5 до 11 характеризуется наличием ионов $\text{CO}_3^{''}$ и отсутствием свободной уголекислоты.

Таблица 25

рН	5	6	7	8	8,5	9	10	11
$[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]$	96,62	74,08	22,22	2,76	0,83	0,27	0,02	—
$[\text{HCO}_3']$	3,38	25,92	77,74	96,72	97,46	94,62	14,94	15,46
$[\text{CO}_3^{''}]$	—	—	0,04	0,52	1,66	5,11	35,04	84,54
$[\text{H}_2\text{S}]$	99,41	94,61	63,69	14,93	—	1,72	0,18	0,02
$[\text{HS}']$	0,59	5,39	36,31	85,07	—	98,28	99,82	99,97
$[\text{S}^{''}]$	—	—	—	—	—	—	—	0,01
$[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	100,00	100,00	99,98	99,79	—	97,90	82,23	30,65
$[\text{HSiO}_3']$	—	—	0,02	0,21	—	2,10	17,68	65,97
$[\text{SiO}_3^{''}]$	—	—	—	—	—	—	0,09	3,35
$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	0,10	0,01	—	—	—	—	—	—
$[\text{H}_2\text{PO}_4']$	97,99	83,67	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	—
$[\text{HPO}_4^{''}]$	1,91	16,32	66,10	95,12	98,38	99,45	99,59	90,53
$[\text{PO}_4^{'''}]$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47

Величины отдельных фаз выражены в процентах.

Сероводород при $\text{pH} < 5$ также находится в свободном состоянии, которое исчезает практически уже при $\text{pH} = 10$.

Ионов $\text{S}^{''}$ природные воды не содержат, так как они начинают появляться только при $\text{pH} = 11$; при рН от 9 до 11 практически имеются только ионы HS' . Кремневая кислота в водах, имеющих $\text{pH} < 8,0$, находится в недиссоциированном состоянии; при $\text{pH} > 8,0$ начинают появляться ионы HSiO_3' и, наконец, при $\text{pH} > 10,0$ — ионы $\text{SiO}_3^{''}$. Фосфорная кислота в природных водах практически присутствует в виде ионов $\text{H}_2\text{PO}_4'$ и $\text{HPO}_4^{''}$.

Соли сильных кислот, являясь сильными электролитами, при концентрациях, встречающихся в природных водах, диссоциированы нацело. При проверке анализа можно, воспользовавшись произведением растворимости солей, установить максимально возможное содержание и зависимости от рН. Так, для Mg^+ проф. Щукарев приводит следующие данные.

рН	7	8	9	10	11	12
Mg^{++} в мил. мол . . .	120	12	1,2	0,12	0,012	0,001
Mg^{++} в мг/л	2920	29,2	29,2	2,9	0,3	0,03

К сожалению, произведения растворимости большинства солей при различных температурах еще не установлены.

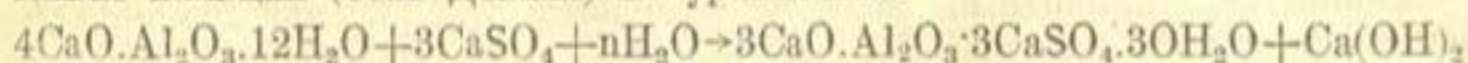
¹ Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ взято для $t = 18^\circ\text{C}$.

ГЛАВА III

Оценка воды для различных целей

Вода, как среда для бетона

Действие воды на бетон, а, следовательно, и ее оценка, вытекают из химического состава цементного камня, образующегося вследствие протекания химических процессов, сопровождающих твердение цемента (бетона). В результате процесса твердения цемента получаются следующие соединения: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, цементный камень, от которого зависит прочность бетона, является массой основного (щелочного) характера, это с одной стороны; с другой — важно отметить, что гидрат кальция очень легко вступает в обмен реакции с солями — эти моменты являются основными пунктами для уяснения действия воды на бетон. Второе важное положение заключается в том, что образующийся при твердении цемента (бетона) четырехкальциевый алюминат ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) может вступать в химическое взаимодействие с гипсом, образуя сульфо-алюминат кальция (соль Деваля) по уравнению:



Получение сульфо-алюмината кальция сопровождается увеличением объема в 2,5 раза, что ведет к нарушению структуры бетона, появляющиеся вследствие этого трещины открывают доступ воде в глубь бетона, и процесс его разрушения протекает весьма интенсивно.

Вредное влияние на бетон будут оказывать также процессы перекристаллизации гипса, протекающие в бетоне благодаря воздействию на него воды. Немаловажное значение имеет содержащаяся в воде агрессивная уголекислота, которая переводит в раствор защитную пленку, образующуюся на поверхности бетона и состоящую из уголекислого кальция. Принимая во внимание изложенное, можно дать общие принципы оценки воды. Таким образом, для бетона будет вредной вода:

а) обладающая кислой реакцией — разрушение цементного камня;
б) содержащая агрессивную уголекислоту — разрушение защитной пленки;

в) содержащая сернокислые соли — реакции обмена, ведущие к образованию гипса, который дает с алюминатом соль Деваля, и замещение кристаллического гидрата кальция аморфными соединениями¹;

г) содержащая хлористые соли (особенно магний) — замена кристаллического гидрата кальция аморфным соединением $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, образо-

¹ Опыт показал, что из всех сернокислых соединений наиболее вредным является сернокислый магний.

вание легко растворимого хлористого кальция и усиление действия сульфатов¹;

д) очень мало минерализованные воды — прямое растворение бетона.

На основании изложенного может составиться мнение, что почти все естественные воды вредны для бетона, но такое заключение неверно. Дело в том, что интенсивность воздействия на бетон того или иного соединения, растворенного в воде, будет зависеть от его концентрации, и при известных концентрациях эти процессы будут протекать настолько медленно, что никакого практического значения иметь не будут; кроме того, имеют громадное значение конструкция сооружения и условия его работы. Ниже приводятся последние нормы (1934 года), дающие предельные содержания различных примесей в воде².

„При бетоне на портландском цементе допускаемые нормы примесей к воде устанавливаются следующие:

1. В воде, являющейся средой для бетона, допускаемые нормы примесей зависят от режима воды (скорости течения и переменного уровня) и ориентировочно для малых скоростей течения устанавливаются следующие:

При водородном показателе не ниже $pH=7.5$. Сернистого ангидрида SO_2 — не более 200 мг/л. Сумма окислов кальция и магния ($CaO+MgO$) — не более 500 мг/л. Хлора, солей азотной, азотистой кислоты и аммиака следы. Остаток после просушки — не более 1000 мг/л. Свободной углекислоты — не более 100 мг/л.

При большем содержании примесей обязательно применение пуццоланового или шлако-портланд-цемента.

Рассматривая приведенные нормы, нельзя не указать на то, что некоторые положения их являются спорными, — это с одной стороны; с другой стороны — часть требований норм бракует почти все естественные воды, например, требование „следов“ хлора, в то время как естественные воды содержат обычно измеримые количества его.

Наблюдается также неувязка между количествами отдельных компонентов солевого состава.

В нормах указывается, что приводимые максимальные содержания отдельных примесей в воде даются ориентировочно, и это обстоятельство нужно учитывать при оценке воды.

Трудность разработки точных нормированных данных заключается в том, что при оценке воды нужно учитывать не только химический состав ее, но конструкцию и характер работы гидросооружения. Таким образом, требуется индивидуальный подход к каждому отдельному случаю.

К неблагоприятным условиям работы гидротехнического сооружения, с точки зрения действия воды на бетон, нужно отнести большие гидростатические давления и колебания уровня воды, особенно последние, так как они способствуют кристаллизации солей в самом бетоне, что ведет к вспучиванию и разрушению его. Чрезвычайно большое значе-

¹ Подробно о характере действия на бетон различных примесей воды изложено в статье «К вопросу изучения гидравлических добавок средне-азиатских месторождений». Н. И. Каменев и Е. Д. Рождественский «Ирригация и Гидротехника» № 4 за 1935 год.

² На происходившем в марте месяце 1936 года расширенном совещании по коррозии бетона при Академии наук СССР разработан новый проект норм состава вод, применяемых для затворения бетона и служащих средой для бетона. Проект дан в виде приложения в конце книги.

³ Железо-бетонные и бетонные конструкции и сооружения. Технические условия и нормы проектирования и возведения 1934 г., стр. 73, § 202.

ние при действии естественных вод и различных солевых растворов на бетон имеет плотность бетона, от которой зависит водопроницаемость его. Чем плотнее бетон, тем более он будет стоек.

На агрессивную уголекислоту указаний в нормах нет, но так как она является одним из наиболее сильно действующих реагентов не только на п/цемент, но и на пуццолановый п/цемент, то необходимо остановиться на методах определения ее агрессии. Выяснение характера действия свободной уголекислоты на бетон и установление величин, при помощи которых можно произвести оценку воды, сделаны проф. И. Е. Орловым. Проводя свои исследования на основе связи между агрессивностью воды и концентрацией водородных ионов, проф. Орлов пришел к заключению, что агрессивной будет только часть водородных ионов, обозначаемая им через $[H^+]_{agr}$. Это положение, однако, нельзя понимать таким образом, что остающаяся часть водородных ионов вообще пассивна — все водородные ионы активны, но в то время, как активное действие части водородных ионов компенсируется разложением бикарбоната, другая часть водородных ионов, соответствующая $[H^+]_{agr}$, остается некомпенсированной.

Для вычисления $[H^+]_{agr}$ проф. Орлов дает следующую формулу¹:

$$[H^+]_{agr} = [H^+] - 18,47 \cdot 10^{-10} \cdot a^2 \quad (1),$$

где $[H^+]_{agr}$ — концентрация агрессивных водородных ионов;

$[H^+]$ — общая концентрация водородных ионов;

a — концентрация ионов HSO_3' .

Концентрация выражена в миллимолях на литр.

Так как общую концентрацию водородных ионов принято выражать через отрицательный десятичный логарифм, т. е. рН, то проф. Орлов предложил и $[H^+]_{agr}$ выражать также через отрицательный десятичный логарифм, обозначив его через P_{agr} . Профессор Орлов дает следующую оценку воды: вода, имеющая P_{agr} более 7,8, может считаться практически безвредной для бетона.

Таким образом, для определения P_{agr} нужно определить рН и содержание иона HSO_3' в миллиграммах на литр.

Пример вычисления по формуле (1) проф. Орлова².

I. Анализом воды получены следующие данные: рН=7,00. $HSO_3' = 244$ мг/л. Следовательно, общая концентрация водородного иона $[H^+] = 10^{-7}$; для перевода мг/л. HSO_3' в миллимоли нужно число мг/л. разделить на вес радикала, который равен 61 (1+12+48), т. е. $a = \frac{244}{61} = 4$,

Подставив в формулу численные значения, получим:

$$[H^+]_{agr} = 10^{-7} - 18,47 \cdot 10^{-10} \cdot 4^2 = 705 \cdot 10^{-10}$$

$$P_{agr} = -\lg [H^+]_{agr} = -\lg 705 \cdot 10^{-10} = -7,15$$

Следовательно, анализируемая вода по Орлову будет вредна для бетона.

II. Анализом получены следующие данные:

$$pH=7,6; HSO_3' = 184 \text{ мг/л.},$$

т. е.

$$[H^+] = 10^{-7,6}, \quad a = 3$$

$$[H^+]_{agr} = 10^{-7,6} - 18,47 \cdot 10^{-10} \cdot 3^2 = 109 \cdot 10^{-10}$$

$$P_{agr} = -\lg 109 \cdot 10^{-10} = 7,96$$

¹ Агрессивность естественных вод. Статья проф. Орлова «Об истинной мере агрессивности естественных вод», «стр. 20.

² Примеры взяты из статьи инж. Субботкина — «Разрушение бетона уголекислотой». Строительная промышленность № 12 за 1934 г.

Исследуемая вода должна считаться безвредной для бетона.

Меру агрессивности воды можно определить, исходя и из концентраций свободной углекислоты и бикарбонатов по формуле:

$$[H^+]_{agr.} = 3,10^{-7} \frac{b - 6 \cdot 157 \cdot 10^{-3} \cdot a^3}{a},$$

где a — число см³ 0,1 N-го раствора HCl, идущее на титрование 100 см³ воды с метилоранжем;

b — число см³ 0,1 N-го раствора NaOH, идущее на титрование 100 см³ воды с фенол-фталейном.

Если по формуле $[H^+]_{agr.}$ отрицательна, то вода не агрессивна.

В тех случаях, когда в растворе присутствует магний, нужно применять формулу:

$$[H^+]_{agr.} = 3 \cdot 10^{-7} \frac{b - 6,157 \cdot 10^{-3} \cdot a^2 (a + c)}{a - c},$$

где значения „ a “ и „ b “ прежние, а „ c “ — часть концентрации бикарбонатных ионов, соответствующая ионам магния¹.

$P_{agr.}$ выражает агрессивность воды, содержащей, кроме бикарбоната кальция и свободной углекислоты, незначительные количества других ионов. Вообще же присутствие различных ионов, особенно двухвалентных, в частности Mg^{++} и SO_4^{--} , оказывает известное влияние на агрессивность углекислоты.

Влияние электролитов на агрессивность воды проф. Орлов предложил характеризовать при помощи „ионной насыщенности“ (μ).

Ионную насыщенность можно определить, пользуясь результатами анализа воды. Проф. Орлов указывает, что обычно μ не превышает 0,02, если μ достигает 0,1 (и выше), то действие свободной углекислоты и ионов водорода будет значительно повышено².

Ионная насыщенность (μ) определяется по формуле:

$$\mu = \frac{Z_a^2(a) + Z_b^2(b) + Z_c^2(c) \dots}{2},$$

где $Z_a, Z_b, Z_c \dots$ — валентности;

a, b, c и т. д. — молекулярные концентрации ионов.

Приведем пример вычисления μ .

Числовые данные

Вода содержит		Молекулярный (атомный) вес	Грамм-молекул в литре	Валентность
Название иона	Содержание иона в мг/л			
Cl'	14,2	35,5	0,0004	1
SO ₄ ''	114,6	96,0	0,0012	2
HCO ₃ '	427,0	61,0	0,0070	1
Ca''	132,2	40,07	0,0033	2
Mg''	33,6	24,32	0,0014	
Na''	10,2	23,0	0,0004	1

¹ Агрессивность естественных вод. Изд. 1932 г., стр. 86.

² Агрессивность естественных вод. Изд. 1932 г., стр. 21.

$$\mu = \frac{1^2 \times 0,0004 + 2^2 \times 0,0012 + 1^2 \times 0,007 + 2^2 \times 0,0033}{2} + \\ + \frac{2^2 \times 0,0014 + 1^2 \times 0,0004}{2} = 0,0004 + 0,0048 + 0,0070 + 0,0132 + 0,0056 + \\ + \frac{0,0004}{2} = 0,015$$

Для удобства вычисления μ нами определены коэффициенты, которые намного упрощают вычислительную работу. Коэффициенты получены на основании формулы:

$$K = \frac{a \times Z^2}{1000 \cdot b \cdot 2},$$

где K — коэффициент иона;
 a — содержание иона в мг/л;
 Z — валентность иона;
 b — ионный вес.

Вычисление μ при помощи коэффициентов производится по формуле:

$$\mu = K_{Cl'} \times a + K_{SO_4''} \times a_1 + K_{HCO_3'} \times a_2 + K_{Ca^{++}} \times a_3 \dots,$$

где a — содержание в воде иона в мг/л.

Коэффициенты для определения ионной насыщенности (μ)

Название коэф-фициен.	Величина коэф-фициен.	Название коэф-фициен.	Величина коэф-фициен.
$K_{Cl'}$	0,00001409	$K_{Na'}$	0,00002174
$K_{SO_4''}$	0,00002083	$K_{Li'}$	0,00001279
$K_{HCO_3'}$	0,00000820	$K_{Ca^{++}}$	0,00004991
$K_{NO_3'}$	0,00000806	$K_{Mg^{++}}$	0,00008224

Для разобранного выше анализа воды вычисления расположатся следующим образом:

$$= 14,2 \times 0,00001409 + 114,6 \times 0,00002083 + 427,0 \times 0,00000820 + 132,2 \times \\ \times 0,00004991 + 33,6 \times 0,00008224 + 10,2 \times 0,00002174 = 0,0002 + 0,0025 + \\ + 0,0030 + 0,0066 + 0,0028 + 0,0002 = 0,015.$$

Следовательно, для определения μ содержания отдельных ионов, выраженные в мг/л, умножаются на соответствующие коэффициенты и результаты складываются.

Другая сторона вопроса оценки заключается в том, что воды, содержащие мало растворенных солей, особенно очень мягкие воды, всегда опасны для бетона, так как ионы водорода, находящиеся в воде, будут растворять кальций при полном отсутствии обратного процесса (осаждения карбоната кальция).

Нужно заметить, что процесс осаждения карбоната кальция — „самозалечивание бетона“ — в естественных условиях встречается довольно часто.¹

Вопрос непосредственной оценки агрессивности воды, в зависимости от количественного содержания в ней агрессивной углекислоты, разработан чрезвычайно слабо. Но отдельные попытки нормировать ее уже имеются; так, Biehl² считает, что при $pH < 7$ можно допускать 17—25 мг/л агрессивной углекислоты.

¹ Нами этот процесс наблюдался на подпорной стене аван-камеры Кадырья ГЭС (Узбекистан).

² Biehl. Zement за 1928 г. №29.

На практике наблюдаются случаи разрушения бетона водами, содержащими резко отличные количества агрессивной уголекислоты; так, с одной стороны, уже указывалось, что О. Graf описывал разрушение бетона водой, содержащей исключительное количество агрессивной CO_2 (2100 мг/л); с другой же стороны, Hartman¹ приводит пример разрушения бетона водой, содержащей всего 2,8 мг/л агрессивной CO_2 . Верно, в последнем случае разрушение шло по шву сооружения, полученному вследствие технических неполадок, бывших при возведении сооружения.

Kleinlogel² приводит целый ряд примеров разрушения бетонных сооружений под действием агрессивной CO_2 ; укажем на некоторые из них:

1. Резервуар насосной станции г. Франкфурта разрушен мягкой водой, содержащей 30 мг/л свободной CO_2 .

2. Бетонный водонапорный бассейн в Эсфельде разрушен ключевой водой очень мягкой, содержащей всего 9 мг/л свободной CO_2 .

3. Приведем еще два случая разрушения цементных дренажных труб в Восточной Пруссии.

В первом случае вода, при $\text{pH}=6$, содержала 36 мг/л свободной CO_2 и 30 мг/л агрессивной; во втором случае вода, при $\text{pH}=6,1$, содержала 46 мг/л свободной CO_2 и 35 мг/л агрессивной.

Вода для затворения бетона

При оценке воды для затворения бетона растворенные в воде примеси не играют такой большой роли, как в воде, являющейся средой для бетона, но, безусловно, имеют немаловажное значение. Все принципы оценки воды для бетона, изложенные выше, в основном должны быть приложены и здесь, с учетом того, что в данном случае в бетон вносится сравнительно небольшое количество воды, в то время как там гидротехническое сооружение омывается водой весьма продолжительное время.

Последние нормы (1934 года) дают следующую характеристику воды: „В воде для затворения бетона все допускаемые нормы примесей повышаются в два раза“.

При большом содержании примесей, а также при применении морской воды, следует учитывать понижение прочности бетона на 10%.

Воды болотные, торфяниковые или загрязненные фабричные, а также минерализованные, как правило, недопустимы для бетонных работ. Обычно пригодна водопроводная и незагрязненная колодезная, речная и озерная вода⁴ (пресных озер).

Основываясь на обширных экспериментальных работах крупного американского исследователя в области бетонов Абрамса,⁵ можно добавить, что не всегда воды болотные, торфяниковые и отбросы производств совершенно непригодны для затворения бетона. Абрамс указывает, что болотные воды при его опытах давали снижение прочности против нормальной в 10%, вода, сильно загрязненная отбросами с боев, давала,

¹ D. A. Hartman. Kalkabscheidungen an einer Betonstaumauer. Zement за 1932 г., №23.

² Einflüsse auf Beton. Berlin 1930 г. S. 232, 233 и 234.

³ См. о допускаемом количестве примесей в воде, являющейся средой для бетона.

⁴ Железобетонные и бетонные конструкции и сооружения. Технические условия и нормы проектирования и возведения. Изд. 1934 г. стр. 73, § 202.

⁵ Tests of Impure Waters for mixing Concrete By Dofl A Abrams Laboratory Bull №12.

примерно, нормальные сопротивления; нормальные же сопротивления давали сточные воды с газовых установок и фабрик зерновых продуктов¹.

Вопрос о пригодности болотной воды для затворения бетона изучался инж. Л. Сперанским². Им брались воды с окисляемостью от 11,6 до 49,8 мг/л кислорода и РН в пределах от 4,6 до 6,4. В результате своих исследований Сперанский пришел к выводу о полной возможности применения для затворения бетона болотных вод с любой практической концентрацией гуминовых веществ, при условии тщательного изолирования бетона от внешнего воздействия их. Следовательно, категорическое воспрещение употреблять болотные и все воды, содержащие отбросы производств, противоречит экспериментальным данным, из коих следует, что болотные воды и некоторые воды, содержащие отбросы производств, могут быть употреблены для затворения бетона, с учетом сравнительно незначительного снижения прочности бетона. При оценке вод, содержащих отбросы производств, вырабатывающих или употребляющих в своих технологических процессах различные органические соединения, важно выявить химический характер отбросов, так как установлено, что особенно разрушительное действие на бетон будут оказывать органические соединения смешанной функции³.

Выявлено также, что содержание даже весьма малых количеств сахара ведет к разрушению бетона.

Вода для питья и хозяйственных целей

Оценка воды для питья производится с санитарной точки зрения и химической. Наиболее важное значение имеет санитарная оценка воды, которая дается в результате, главным образом, бактериологических исследований⁴.

По бактериологическому исследованию воды существует ряд специальных руководств⁵, где подробно разбирается методика этих исследований и их значение, здесь же будет рассмотрена только лишь химическая характеристика питьевых вод.

Практика некоторых лабораторий в области оценки воды для питья заставляет установить некоторые общие положения. Нужно прежде всего отметить, что оценка воды для питья, часто даваемая лабораториями на основе результатов отдельного химического анализа, должна считаться безусловно неверной. Одиночный химический анализ, не подкрепленный бактериологическими исследованиями и вырванный из

¹ Подробно этот вопрос освещен в статье «О качестве воды для затворения бетона» Е. Д. Рождественский и Н. И. Царев. Журнал «Ирригация и Гидротехника» №2 за 1935 г.

² Инж. Л. Сперанский «Болотная вода, как затворитель для бетона». Строит. промышл. №4 за 1934 г.

³ Так, уксусная кислота, содержащая только карбоксильную группу (COOH), снижает крепость цемента весьма незначительно, в то время как лимонная кислота, содержащая, кроме карбоксильной группы, еще и спиртовую (OH), дает полное разрушение цемента.

Проф. Б. Швецов «Действие органических соединений на цемент». Строит. промышл. №1 за 1925 г. и № 2 за 1926 г.

⁴ Работа С. В. Моисеева (состав воды открытых водоемов Ленинграда и его санитарная оценка) подтверждает, что наиболее верным критерием для суждения о степени загрязнения водоема является бактериологический анализ, в частности титр кишечной палочки. Химический состав, несмотря на значительное изменение загрязненности, во многих случаях не подвергается заметному изменению.

⁵ «Стандартные методы исследования питьевых и сточных вод». Хлониш. «Методы санитарных исследований» и целый ряд других.

общего комплекса условий, в которых находится вода, не может явиться мерилom для ее оценки.

Изучение воды тех или иных источников предполагает использование их продолжительное время, поэтому необходимо выяснить химический состав и санитарное состояние воды не только в данное время, но и возможное изменение того или другого в дальнейшем, для чего, ясно, должно быть поставлено продолжительное наблюдение за источником. Чрезвычайно важное значение при решении вопроса о возможности использования того или иного источника имеет изучение местных условий. Детальное изучение местных условий (геология, гидрогеология, характер населенных пунктов и т. п.) дает возможность устанавливать причины загрязнения и методы их возможного устранения (уничтожения источника загрязнения, очистки и т. д.). Другой не менее важный вопрос — нормирование воды для питья.

Вначале делался ряд попыток со стороны различных съездов, конференций и отдельных исследователей установить общие нормы для оценки питьевой воды, но вскоре от этих попыток должны были отказаться, вследствие невозможности их установления и ненужности.

Приводимая сводка различных норм (см. табл. 26) питьевых вод иллюстрирует весьма значительные расхождения в количестве отдельных компонентов солевого состава, предлагаемых отдельными исследователями и различными съездами. Эти расхождения являются следствием учета особенностей страны, отдельных территорий и т. д. И если в настоящее время можно говорить о нормах для питьевых вод, то только при условии увязки их с данным районом, а именно: питьевая вода не должна по своему составу в сильной степени отклоняться от среднего состава незагрязненной естественной воды этого района.

В последнее время появилась тенденция устанавливать пригодность питьевой воды, пользуясь вкусовыми ощущениями. Некоторые исследователи (Штофф, Лисицин и др.) разработали даже определенные нормы, так, ниже приводится классификация вод проф. Лисицина, основанная на этих вкусовых нормах (таблица 27).

Штофф рекомендует решать вопрос о допустимом содержании различных солей по данным, полученным им опытным путем (см. таблицу 28); при чем эта оценка воды при наличии солей, сильно действующих на вкус (хлористый натрий, гипс и др.), производится по «границе восприятия», а менее сильно действующие (хлористый кальций и др.) — по «границе обнаружения». Результат исследований Штофф'а для наиболее распространенных солей приводится в таблице 28.

Способ оценки воды для питья при помощи вкусовых ощущений имеет очень большой недостаток, заключающийся в том, что вода в зависимости от ее температуры будет давать самые различные вкусовые ощущения. Унифицированного способа определения «вкусовой нормы» еще не существует.

Возвращаясь к химическому анализу питьевых вод, нужно отметить, что и сам анализ может дать ряд ценных указаний: им может быть установлено присутствие в воде веществ, хотя безвредных в тех количествах, в которых они обычно встречаются, но указывающих на загрязнение источника (аммиак, азотистая кислота, хлор и др.); анализом можно установить нахождение в воде вредных для здоровья веществ (свинец, медь и др.); наконец, динамика изменения солевого состава и физических свойств воды даст возможность судить о санитарном состоянии источника.

	В миллиграммах на литр					Органиче- ских веществ по K_2CrO_4	Общая жест- кость в не- мол. град.	H_2S	Реакция
	Плотный остаток	Ca	SO_4	NH_4	NO_3				
Гессельмелинтрест НКЗ СССР ¹	—	до 500	до 120	до 20	0	следы	до 20	0	нейтр.
Эрисмана ²	500—600	20—30	80	30—40	следы	следы	18—25	—	—
Фишера	—	36	80	27	0	0	17—20	—	—
Клюта (хорошие воды) ³	550	30	60	30	0	0	18	—	pH > 7
Английские нормы Паркса ⁴	85,8	87	111,5	—	0	0	—	—	—
Швейцарских химиков	500	20	—	20	0	0,02	—	—	—
По Тиману и Гертнеру ⁵	500	20—30	80—100	5—15	следы	следы	18—20	—	—
По Рейхардту ⁶	100—500	2—8	2—100	4	0	0	10—20	—	—
По Буткевичу (для быт. Екате- ринославской губернии ⁵)	2000—2500	200—300	500	50—100	0	0	60	—	—
Бресслерского конгресса ⁶	500	8	60	2	—	0,5	20	—	—
Французское земледельческое о-во 1912 ⁶	500	40	—	—	0	0	—	—	—

¹ НКЗ Госсельмелинтрест. Инструкция полезнаго анализа воды.² Наставление для физико-химического исследования воды в полевых условиях. Научн.-исслед. Испыт. Санит. ин-т РККА (См. сл. стр).³ Проф. Г. Клют. Исследование воды на месте.⁴ Г. П. Хлопин. Методы санитарных исследований. Том I. Вода.⁵ Н. Н. Славянов. Эквивалентная форма выражения анализа воды и ее промывание.⁶ Стандартные методы исследования питьевых и сточных вод.

Категории	Характеристика категории	Содержание вещества в миллиграммах на литр			Общая жесткость в нем. градусах
		Сухой остаток	Хлор	Серная кислота	
1	Хорошая пресная питьевая вода и хорошая хозяйственная	0 — 600	0 — 100	0 — 200	1°—20°
2	Удовлетворительно пресная питьевая, плохая хозяйственная	600 — 1000	100 — 150	200 — 300	20°—30°
3	Допустимо пресная питьевая, плохая хозяйственная (очень жесткая). Там, где есть пресные воды, эта кажется солоноватой	1000 — 1500	150 — 200	300 — 500	30°—40°
4	Допустимая по нужде, отчасти чуть солоноватая, очень плохая хозяйственная	1500 — 2500	200 — 400	500 — 1000	40°—60°
5	Обычно заметно солоноватая, питьевая в крайней нужде	3000 — 4000	400 — 800	1000 — 1500	60°—150°
6	Явно резко-соленая, но жаждущий еще может напиться	5000	800 — 1500	2000	200°
7	Приблизительно предельная, еще годная для скота	5000	3000	3000	300°

Общие требования к питьевой воде могут быть сформулированы следующим образом:

1. Она не должна содержать вредных для организма веществ.
2. Должна быть изолирована от источников загрязнения.
3. Должна быть приятной при употреблении, т. е. без неприятного запаха и вкуса, обладать освежающей температурой и быть прозрачной.
4. Не должна содержать болезнетворных бактерий.

Перейдем теперь к установлению значения отдельных компонентов солевого состава воды с точки зрения санитарной оценки воды.

1. Солевой аммиак. Наблюдения за питьевыми водами показывают, что совершенно чистые с гигиенической точки зрения воды часто содержат довольно большие количества аммиака (до 1 мг/л), наличие которого объясняется процессами восстановления азотнокислых солей при взаимодействии их с гуминовыми веществами. В болотных водах аммиака может быть больше 1 мг/л.

2. Альбуминоидный аммиак в санитарном отношении имеет громадное значение. Он образуется вследствие неполного распада белковых веществ, или за счет особой формы накопления органического азота, как результат биологических процессов.²

Не так давно считалось, что наличие альбуминоидного аммиака является достаточным основанием для браковки воды. Впоследствии

¹ Для сравнения приводим оценку воды по плотному остатку согласно американским данным:

до 600 мг/л плотного остатка — хорошая вода;
 " 1000 " " " — удовлетворительная;
 " 1500 " " " — допустимая;
 " 2000 " " " — употребляемая по необходимости.

² Определение альбуминоидного аммиака технически довольно сложно, поэтому в полевых условиях он не определяется.

же выяснилось, что некоторые артезианские воды, безупречные с гигиенической точки зрения, могут содержать его в количестве, достигающем до 0,2 мг/л, поэтому в таких случаях для решения вопроса необходимо выяснить состав воды района.

3. Азотистая кислота, благодаря ее крайней нестойкости, обычно указывает на связь водоема с каким-нибудь источником загрязнения. Но на основании одной фиксации азотистой кислоты в воде браковать ее без выяснения причин образования азотистой кислоты не следует. Она часто образуется путем восстановительных процессов, встречается в обезжелезненных водах и т. д.

Если же наряду с азотистой кислотой в воде обнаружено присутствие органических веществ, хлоридов и нитратов, то это может служить верным признаком загрязнения воды.

4. Азотная кислота, в случае отсутствия азотистой кислоты и аммиака, указывает на загрязнение воды в прошлом. Если же вода, кроме азотной кислоты, содержит также хлор и серную кислоту и обладает повышенной окисляемостью, то ее нужно считать подозрительной. Попадаются воды, содержащие до 30 мг/л азотной кислоты, и если в других отношениях данная вода или сам источник не вызывают сомнений с гигиенической точки зрения, то такое количество может не возбуждать опасений.

5. Хлор, встречающийся в естественных водах, главным образом в виде хлористого натрия, может быть минерального или животного происхождения. Некоторые естественные воды содержат очень большое количество минерального хлора; так, в отдельных районах Средней Азии встречаются воды с содержанием хлора, измеряемым десятками и даже сотнями тысяч мг на литр.

Присутствие в воде хлора минерального происхождения можно допускать в таких количествах, которые не оказывают влияния на вкус воды, так как в санитарном отношении он значения не имеет. Наличие в воде хлора животного происхождения говорит о загрязнении источника. Характер и значение определяемых количеств хлора может быть установлено выяснением условий местности и сопоставлением с другими результатами анализа (азотной, азотистой кислоты, аммиака и окисляемостью).

6. Окисляемость. Повышенная окисляемость воды указывает на загрязнение источника. Большую окисляемость показывают так же болотные воды — чистые с гигиенической точки зрения. Гуминовые вещества, присутствующие в болотной воде, придают ей неприятный вкус, поэтому лучше ее не употреблять для питья.

7. Жесткость при санитарной оценке воды большого значения не имеет. Нарастание жесткости, сопровождаемое другими показателями загрязнения (аммиак, окисляемость, азотистая кислота и др.), указывает на загрязнение источника. Попытки доказать вредность для человеческого организма высокой жесткости воды не увенчались успехом. Наблюдения устанавливают, что употребление воды с высокой жесткостью (напр., многие районы Туркменской республики) не ведет ни к каким специфическим заболеваниям, поэтому жесткость в 20 немецких градусов, предлагаемую в различных нормах, нужно принять, как пожелание.

8. Большое значение для санитарной оценки воды имеет дефицит кислорода, потому что потеря кислорода возрастает с увеличением загрязнения воды. Содержание кислорода менее 3 см³ на литр указывает на наличие процессов гниения.

Таблица 28

№ п. п.	Название и формула соли	Границы ощущений ¹		
		Граница обнаружения	Граница восприятия	Граница вкусовой пригодности воды
1	Поваренная соль (NaCl)	165	495	660
2	Сернокислый натрий (Na_2SO_4) . . .	150	450	—
3	Хлористый калий (KCl)	420	—	—
4	Сернокислый калий (K_2SO_4) . . .	650	935	1080
5	Хлористый магний (MgCl_2)	135	400	535
6	Сернокислый . . . (MgSO_4)	250	625	750
7	Хлористый кальций (CaCl_2)	470	550	625
8	Сернокислый . . . (CaSO_4)	70	140	—
9	Сернокислое железо (FeSO_4)	1,6	7,8	—

9. Определение температуры грунтовых вод имеет важное значение, так как она часто указывает на происхождение воды. Глубокие воды имеют температуру, мало меняющуюся по временам года. Слишком высокая или низкая температура служит показателем неглубокого залегания воды от поверхности земли, следовательно, она может легко подвергнуться загрязнению. Сильные колебания температуры воды говорят за быстрый приток поверхностной воды. Питьевая вода должна быть не слишком холодной и не теплой ($5-15^\circ\text{C}$).

10. Величина pH также может служить известным критерием при санитарной оценке воды. Вода с pH между 6—7 считается подозрительной, с $\text{pH} < 6$ — негодной.

Наибольшее значение при оценке воды для хозяйственных целей имеет жесткость воды и содержание железа. Жесткие и болотные воды непригодны для стирки: первые вызывают большой перерасход мыла², а вторые придают белью желтую окраску и затхлый запах. При значительных содержаниях железа (более 0,2 мг/л) на белье остаются желтые пятна³. В жесткой воде очень плохо развариваются мясо, овощи и на стенках посуды образуется накипь. Таким образом, для хозяйственных целей наиболее пригодна мягкая вода, не содержащая железа.

При употреблении воды для хлебопечения необходимо учесть требование абсолютного отсутствия органических веществ. Железа должно быть не более 0,1 мг/л; жесткость 20—30 немецких градусов. Остальные требования такие же, какие предъявляются к хорошей питьевой воде.

Вода для ирригации (поливная)

Оценку воды для ирригации можно произвести лишь с учетом большого и сложного комплекса. Влияние на культуры различных вод будет зависеть не только от их химического состава, но и от строения и состава почвы, условий дренажа, работы ирригационной системы, глубины залегания грунтовых вод и т. д. Характерным примером такой зависимости является сравнительно быстрое засоление почв Голодной степи (Узбекская республика), несмотря на то, что минерализация по-

¹ Клют Г.—Исследование воды на месте.

² По данным Гертнера на каждый литр воды с жесткостью в 20 немецких градусов непроизводительно тратится 2,4 гр мыла.

³ Utilization of Alkali Waters. By. W. Cobligh. Journal of the American Water Works Association. 1934 г. №8.

ливной воды довольно незначительная.¹ Нужно оговориться, что действительное состояние голодноостепенской системы в настоящее время явилось следствием не только естественно исторических причин, но и „если в Голодной степи, на Мугане и в других районах идут процессы засоления орошаемых площадей, то и здесь несомненно кроется подрывная работа классового врага“ Все же химический анализ дает возможность в общем характеризовать поливную воду и даже предусмотреть некоторые необходимые мероприятия при пользовании ею. Stabler², основываясь на эмпирических работах о действии различных солей щелочных металлов на обычно потребляемые культуры, предлагает коэффициенты, при помощи которых можно производить оценку поливной воды.

Характеристика ирригационных вод

При значении радикалов	Величина щелочной характеристики
Эквив. Na ⁺ не больше экв. Cl ⁻ или $rNa^+ - rCl^- \leq 0$ или $rNa^+ - 0,65 Cl^- \leq 0$	$K = \frac{288}{5 - rCl^-}$ или $K = \frac{2040}{Cl^-}$
Эквив. Na ⁺ больше эквив. Cl ⁻ $rNa^+ - rCl^- > 0$ и rSO_4^{--} или $Na^+ - 0,65 Cl^- > 0$ и $0,48 SO_4^{--}$	$K = \frac{283}{Na^+ + 4rCl^-}$ или $K = \frac{6620}{Na^+ + 2,6 Cl^-}$
Эквив. Na ⁺ больше эквив. сильн. кислот или $rNa^+ - rCl^- - rSO_4^{--} > 0$ или $Na^+ - 0,65 Cl^- - 0,48 SO_4^{--} > 0$	$K = \frac{288}{10 rNa^+ - 5 rCl^- - 9 rSO_4^{--}}$ или $K = \frac{662}{Na^+ - 0,32 Cl^- - 0,43 SO_4^{--}}$

Воды, характеризующиеся первыми двумя коэффициентами, образуют так называемый „белый солонец“ в почве; воды же, характеризующиеся последней формулой, образуют „черный солонец“ и могут быть исправлены прибавлением гипса.

Пользуясь приведенными коэффициентами, Stabler дает следующую классификацию ирригационных вод:

Щелочная характеристика	К л а с с	Общая характеристика воды
18	В высшей степени удовлетворительная (Good)	Вода успешно применяется много лет без специальных забот о предупреждении накопления щелочей.
18—6	Вполне удовлетворительная (Fair)	Необходимость предупреждать постепенное накопление щелочей было признано для всех почв, за исключением рыхлых со свободным дренажем.
5,9—1,2	Мало удовлетворительная (Poor)	Данная вода может употребляться для орошения специальных почв при искусственном дренаже.
1,2	Плохая (Bad)	Практически негодна для ирригации.

¹ Вода Голодноостепенского канала (пределы взяты из 19 анализов, содержит: Cl⁻ от 12 до 48 мг/л, SO₄⁻⁻ от 52 до 186 мг/л, Na+K > 24 > 68 >, Ca⁺⁺ > 44 > 78 >, Mg⁺⁺ > 12 > 35 >.

² Н. Поскуцкий — Доконца разоблачить и уничтожить врага. Советский хлопок № 8 за 1936 г.

³ Как в этом случае, так и в остальном содержания коэф. взяты из работы П. Н. Славянова — «Эквивалентная форма выражения анализов воды и ее применение».

⁴ «г» здесь и в дальнейшем обозначает, что пон, около которого он стоит, выражен в миллиэквивалентах.

При пользовании Stabler'овской классификацией нужно помнить, что она условна, и применять ее схематично нельзя. По общей минерализации поливные воды можно охарактеризовать следующим образом¹:

1. Вода, содержащая 1000 мг/л растворимых солей, требует к себе осторожного подхода, с учетом всего комплекса условий ее использования.

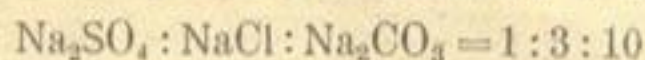
2. Вода, содержащая растворимых солей от 1000 до 3000 мг/л, вообще говоря, уже опасна.

3. Вода, содержащая от 4000 мг/л и выше, засоляет почву.

4. Предельно-допустимая вода, содержащая 6000 мг/л.

По Hilgard'у предел допустимого содержания солей в поливной воде укладывается в таких концентрациях: 1100—1700 мг/л.

Рассматривая вопрос общей минерализации, нельзя забывать того, что различные соли действуют неодинаково на растения, потому весьма важно знать и состав растворимых солей. По степени вредности наиболее часто встречающиеся соли расположатся в такой ряд:



Вода, содержащая гипс, безвредна.

Рассматривая воду с точки зрения ее происхождения, можно привести сообщение проф. А. С. Уклонского о том, что наиболее полезной поливной водой является вода ледникового происхождения².

В заключение следует указать, что вопрос о предельной минерализации поливной воды и содержании отдельных солей исследован далеко еще недостаточно и требует дальнейшей детальной проработки.

Вода для сельскохозяйственных предприятий

1. Вода для молочных заводов

Вода, употребляемая для получения различных молочных продуктов (масла, сыра и т. д.), должна отвечать определенным требованиям. В Германии на основе продолжительного опыта были разработаны нормы для воды, которая может быть употреблена без предварительной очистки, а именно:

Название отдельных компонентов солевого состава	Количество в миллиграммах на литр
Остаток после выпаривания . . .	До 500
Органических веществ	" 40
Жесткость	" 0 немецких градусов
Железа	" 1
Хлора	" 30
Аммиака	Следы
Азотистой кислоты	Следы
Азотной кислоты	До 1,5
Серной кислоты	" 100

¹ Проф. А. Н. Костяков — "Основы мелиораций", изд. 1933 г.

² Проф. А. С. Уклонский — "Геохимическая характеристика Шорсуйского серного района." УЗГИЗ, 1935 г.

³ По нашему мнению, вопрос о влиянии поливных вод различной минерализации и отдельных солей на хлопок должен явиться первоочередным для научных организаций СР. Азии.

Содержание примесей в воде, близкое к немецким, дает и проф. Кочергин¹, который считает удовлетворительной воду, отвечающую следующим требованиям:

1. Сухой остаток—500 мг/л.
2. Органических веществ — 40 мг/л.
3. Азотной кислоты —до 15 мг/л.
4. Азотистой кислоты нет.
5. Аммиака — следы.
6. Хлора — до 25 мг/л.
7. Серной кислоты —до 80 мг/л.
8. Магнезии —до 40 мг/л.
9. Вода должна содержать небольшое количество микроорганизмов.
10. Должна быть совершенно прозрачной (в тонком слое).
11. Должна быть бесцветной.
12. Должна быть без запаха.
13. Должна быть без постороннего вкуса.

Проф. Кочергин не дает указаний на допустимое содержание железа, а значение его в этом случае очень велико, так как вода с большим содержанием железа негодна для молочного производства. Кожарин, в цитированной выше работе, приводит следующие данные, характеризующие результаты степени содержания железа в воде.

Содержание железа в воде	Степень содержания железа
От 0,2 до 0,5 мг/л . .	Низкое
» 0,5 » 1,0 » . .	Среднее
» 1,0 » 3,0 » . .	Высокое
Свыше 3,0 » . .	Очень высокое

Вредное действие железа связывается с образованием особого вида бактерии („колодезной нитки“), которая из железистой воды выделяет железо. При проникновении этой бактерии в сыр или творог на них появляются черноватые пятна (образование сернистого железа), что является большим пороком этих продуктов. Кроме указанной бактерии для молочных продуктов вредными оказываются и другие, например, *Bact. fluorescens*, разлагающая молочный жир (прогоркание масла) и образующая зелено-желтое вещество с запахом разложения, поэтому к воде должны быть предъявлены требования чистоты в смысле содержания бактерий.

Вода для нужд маслоделия должна иметь сравнительно низкую температуру для целей охлаждения (лучше 4—6° С).

II. Вода для питья животных

Вода, предназначенная для питья животных, не должна содержать органических веществ и азотнокислых солей; должна быть прозрачна и не иметь запаха. Оводов² для отдельных видов животных рекомендует брать воду, обладающую жесткостью не свыше:

1. Для крупного рогатого скота 80 немецких градусов
2. „ лошадей 40 „ „
3. „ овец 60 „ „

¹ Кожарин, К. С. Водоснабжение молочных заводов.

² Оводов, П. С., Егоров, П. Е. и Куприянов, В. А. — „Временные технические условия и нормы изысканий и проектирования с.-х. водоснабжения“ (рукопись).

4. Для свиней	80	немецких градусов
5. „ кроликов	40	„ „
6. „ птиц	60	„ „

Питьевая вода для молочного скота (по немецким данным) не должна содержать больших количеств железа, так как присутствие его влияет отрицательно на удои. Большое значение имеет температура воды, она должна быть, по возможности, постоянной, лучше в таких пределах:¹

1. Для крупного рогатого скота	8 — 15°C
2. „ лошадей	8 — 15°C
3. „ овец	10 — 16°C
4. „ свиней	10 — 12°C
5. „ кроликов	8 — 12°C
6. „ птиц	13 — 15°C

По немецким данным, холодная вода отрицательно влияет на удои. Совершенно недопустима для водопоя загнившая вода. Следовательно, вода, употребляемая для питья животных, должна удовлетворять довольно сложным требованиям, пренебрежительное отношение к которым приводит к вредным для производства последствиям.

III. Вода для тракторов

При работе трактора вода употребляется для охлаждения цилиндров двигателя. Температура воды обычно поднимается до 80°, а иногда и до 100°C, что ведет к испарению воды и создает условия для протекания некоторых химических процессов. Происходящие в этих условиях процессы в основном сводятся к разложению бикарбонатов, с получением нерастворимых в воде карбонатов, и выкристаллизованию гипса. В результате этого на охлаждаемых поверхностях образуется накипь, сильно понижающая коэф. теплопередачи.

Особенно опасна накипь, образуемая гипсом и зависящая от испарения воды.

По Будникову¹, при 18°C в литре воды растворяется 2,59 гр гипса (двуhydrата); наибольшая растворимость наблюдается при $t = 38^\circ$ (2,72 гр/л), при дальнейшем же повышении температуры растворимость снова уменьшается, так, при $t = 90^\circ$ C литр воды растворяет уже только 2,22 гр/л, следовательно, повышение температуры также будет способствовать кристаллизации гипса. Исходя из произведения растворимости гипса, можно сделать заключение, что присутствие в воде солей, образующих при диссоциации ионы кальция (Ca^{++}), или радикала серной кислоты (SO_4^{--}), должно способствовать выделению гипса из растворов. По данным проф. Будникова, растворимость гипса увеличивается в присутствии хлористого магния и большинства солей натрия и калия. Насколько велико практическое значение наличия в воде гипса, указывают примеры, приводимые В. Оводовым²: так, продолжительность работы трактора Интернационал 22/30, без выделения твердой накипи в системе охлаждения, при содержании гипса (безводного) в 1000 мг/л,

¹ П. П. Будников — „К исследованию гипса“.

² Например, MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 и др.

³ Инженер В. Оводов — „К вопросу о нормах водоснабжения сельскохозяйственных предприятий“.

выражается, примерно, 35 часами; при содержании же гипса в воде в 100 мг/л — в 900 часов. Расход воды в том же тракторе на замену воды при содержании гипса в 100 мг/л будет менее 0,1 лит/час, при 1000 мг/л соответственно 2,36 лит/час. Процессы образования накипи в условиях работы трактора, с учетом всех особенностей, изучены весьма плохо, поэтому отсутствуют и нормы, при помощи которых можно бы дать оценку воды. На основании же изложенного следует сделать заключение, что главное значение имеет постоянная жесткость воды и чем она меньше, тем лучше вода. Желательна вода с жесткостью не свыше 20°. В подавляющем большинстве вода, идущая для тракторов, не подвергается улучшению, поэтому громадное значение имеет установление времени работы трактора без опасения получить накипь в системе охлаждения. Этот расчет просто произвести, зная данные химического анализа воды, расход воды на испарение, объем системы охлаждения трактора и растворимость гипса при различных температурах. Оводов, в цитированной выше работе, дает следующую формулу:

$$t = \frac{(1500 - m)S}{mq}$$

где t — число часов, в течение которых концентрация гипса (безводного) становится предельной;

m — число мг/л гипса во взятой воде;

q — число литров, испаряющихся в один час;

S — емкость системы охлаждения.

Приводимая в формуле растворимость CaSO_4 (1500 мг/л) имеет некоторое среднее значение.

Для стационарных двигателей внутреннего сгорания при непрерывном токе воды можно допускать жесткость до 60° (немецких); при оборотной — до 40° (немецких).

IV. Вода для котельных установок

Выбор воды для паровых котлов наиболее сложен, т. к. работа котлов производится при повышенных температурах и давлениях, что ведет к активизации многих химических процессов, а также к течению процессов, в обычных условиях не происходящих. В этом случае, кроме солей, приобретают огромное значение и растворенные в воде газы. Обычно оценка воды при применении ее для паровых котлов основывается на следующих свойствах ее: 1) способности вспениваться, 2) способности образовывать накипь и 3) коррозирующей способности. Рассмотрим эти свойства в отдельности.

1. Вспенивание

Вспенивание представляет собой образование пузырьков на поверхности воды; при устойчивости пузырьков образуется высоко поднимающаяся пена. Вспенивание у слабо минерализованных вод бывает незначительно, с увеличением же минерализации воды происходит увеличение и вспенивания. Наиболее важное значение при этом явлении имеют соли натрия и калия. По Stabler'у способность воды вспениваться характеризуется наличием в ней ионов натрия и калия. Он предлагает следующие выражения для коэффициента вспенивания:

$$F = 62g \text{ Na}^+ + 78 g \text{ K}^+ \text{ или } F = 2.7 \text{ Na}^+ + 2 \text{ K}^+$$

где F — коэффициент вспенивания.

¹ Подготовка воды для тех или иных целей является самостоятельным вопросом, который не затрагивается в этом труде. Необходимость выпуска руководства для колхозов, совхозов, строителей и т. п. по подготовке воды очевидна и требует немедленной реализации.

Коэффициент вспенивания дает возможность классифицировать воды следующим образом:

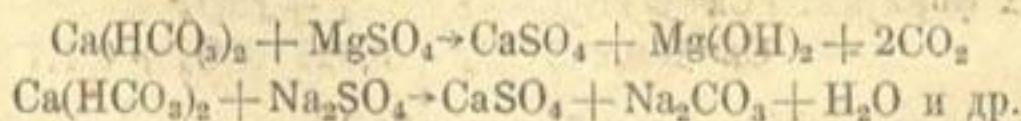
Характеристика воды	Величина F	Продолжительность работы в локомотивном котле
Не вспенивающаяся . . .	Не более 60	В течение недели
Полувспенивающаяся . .	От 60 до 200	Нужно сменять не чаще трех раз в неделю
Вспенивающаяся . . .	Более 200	Менее двух дней.

При классификации воды взяты условия работы локомотивного котла, т. к. он является худшим, в смысле пенообразования, при эксплуатации. В заключение необходимо указать, что процессы вспенивания изучены далеко недостаточно и по приведенной классификации можно лишь в общем охарактеризовать воду и установить необходимость ее улучшения (технической подготовки перед употреблением). Браковать воду на основании одного „коэффициента вспенивания“ ни в каком случае нельзя, т. к. по своим остальным свойствам она может быть вполне годной для питания котлов. Муть способствует пенообразованию, поэтому мутная вода должна быть осветлена.

2. Образование накипи

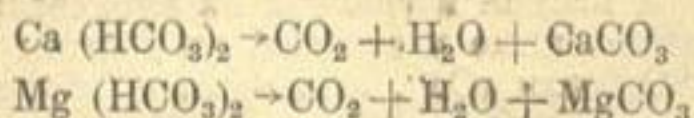
Котельную накипь образуют соли, которые в основном обуславливают жесткость воды, т. е. двууглекислые соли кальция и магния $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ и гипс (CaSO_4) . Изучение котельных накипей показывает, что они всегда в различных количествах содержат железо, кремниекислоту, глинозем и другие примеси.

Легко растворимые соли также могут оказать влияние на количество и характер образующейся накипи, вследствие обменных реакций, происходящих с ними, например:

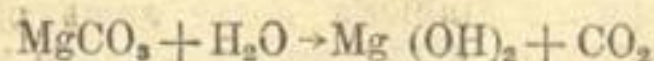


Кроме того, характер и количество накипи зависят от системы котла, давления пара и т. д.

Образование котельной накипи в общем можно представить таким образом: двууглекислые соли кальция и магния вследствие нагрева распадаются с образованием средних солей.



Получающиеся карбонаты кальция и магния образуют обычно мягкую накипь. При продолжительном и сильном кипячении карбонат магния подвергается гидролизу.



В качестве промежуточных соединений образуются основные углекислые магниевые соли.

Выделяющийся из пересыщенных растворов гипс дает твердую накипь. В процессе кристаллизации углекислых солей кальция и маг-

ния, а также гипса, происходит захват взвешенных в воде примесей, органических веществ коллоидного кремнезема и т. п. При чем органические вещества, способствуют образованию мягкой накипи.

В последнее время появились работы, трактующие о том, что и карбонаты и гипс, в зависимости от различных условий, могут образовывать или мягкие накипи, или твердые¹.

Образование накипи является результатом сложных физико-химических процессов, происходящих в котле. Выяснение сущности этих процессов может быть произведено на основе электролитической диссоциации и закона действующих масс. Главную роль в них играют ионы Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , HCO_3' , CO_3^{--} и SiO_2 , при чем последний ион приобретает огромное значение при употреблении мягких вод. Состав накипи и количество ее зависят как от количества указанных ионов, так и от тех комбинаций, которые они образуют, т. е. в условиях работы котла будут протекать ионные реакции, не только ведущие к образованию накипи, но и к растворению уже образовавшейся накипи.

Например: $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{CaCO}_3$

$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--} \rightarrow \text{CaSO}_4$

$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

и др.

Основываясь на происходящих в котле ионных реакциях, Stabler дает ряд формул для оценки воды с точки зрения количества и качества образующейся накипи.

Так, вес котельных осадков в граммах на кубический метр воды определится по следующим формулам:

$$H = S + C + 36 \text{ г } \text{F}^{--} + 17 \text{ г } \text{Al}^{+++} + 20 \text{ г } \text{Mg}^{++} + 59 \text{ г } \text{Ca}^{++}$$

или

$$H = S + C + 1.28 \text{ F}^{--} + 1.88 \text{ Al}^{+++} + 1.66 \text{ Mg}^{++} + 2.95 \text{ Ca}^{++}$$

где H — вес котельной накипи в гр на м^3 ;

S — вес взвешенных частиц;

C — вес коллоидов ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$).

В этих формулах $\text{г } \text{Ca}^{++} > \text{г } \text{CO}_3^{--} + \text{г } \text{HCO}_3' + \text{г } \text{SO}_4^{--}$

$$\text{Ca}^{++} > 0,668 \text{ CO}_3^{--} + 0,328 \text{ HCO}_3' + 0,417 \text{ SO}_4^{--}$$

Количество твердой котельной накипи Stabler предлагает определять по формулам:

$$H_b = \text{SiO}_2 + 20 \text{ г } \text{Mg}^{++} + 68 (\text{г } \text{Cl}' + \text{г } \text{SO}_4^{--} - \text{г } \text{Na}' - \text{г } \text{K}') ,$$

или

$$H_b = \text{SiO}_2 + 1.66 \text{ Mg}^{++} + (1.92 \text{ Cl}' + 1.41 \text{ SO}_4^{--} - 2.95 \text{ Na}' - 4.74 \text{ K}')$$

где H_b — вес твердой накипи в граммах на кубический метр.

Выражения, заключенные в скобках, не должны для первой формулы превышать $\text{г } \text{SO}_4^{--}$ или $\text{г } \text{Ca}^{++}$, а из второй формулы 1.41 SO_4^{--} или 3.39 Ca^{++} (нужно брать меньшую из этих цифр). Если выражения эти получаются отрицательными, то они приравняются нулю.

Основываясь на приведенных формулах, Stabler дает следующую классификацию вод (см. табл. на стр. 103).

Поскольку формулы Stabler'a носят лишь общий характер и не учитывают ряда факторов, оказывающих влияние на образование накипи, его классификацией вод можно пользоваться, как предварительной оценкой.

¹ Подробно этот вопрос рассматривает И. Л. Гордон в своей книге — „Вода в теплосиловом хозяйстве и промышленности“.

Величина Н	Характеристика воды	Величина $K_h = \frac{N_h}{N}$	Характеристика воды
≥ 125	С очень малым количеством накипи	$\geq 0,25$	Дает мягкую накипь
> 125 , но ≥ 250	С малым количеством накипи	$> 0,25$ но $\geq 0,5$	Дает среднюю накипь
> 250 , но ≥ 500	С большим количеством накипи	$> 0,5$	Дает твердую накипь
> 500	С очень большим количеством накипи		

Инж. И. Л. Гордон для котлов различных систем предлагает следующие нормы допустимой максимальной жесткости:

1. Жаротрубные котлы до 10° немецких
2. Трубчатые котлы (локомобильные, паровозные, комбинированные) 6° "
3. Батарейные котлы $5-8^\circ$ "
4. Горизонтально-водотрубные котлы $4-5^\circ$ "
5. Вертикально-водотрубные котлы с прямыми трубами 4° "
6. Те же котлы с изогнутыми трубами 2° "

При высоких давлениях жесткость воды не должна быть выше $0,5-1^\circ$ (немецкого).

3. К о р р о з и я

По мнению проф. Изгарышева¹, под коррозией металла разумеются физико-химические процессы, которые разрушают металлы путем образования из них химических соединений как не растворимых, так и растворимых в воде.

Примером процесса первого типа является ржавление железа, а примером второго — растворение металлов в кислотах. Вопрос о коррозии металлов, в частности железа, имеет чрезвычайно важное практическое значение. В настоящее время из всех теорий, объясняющих коррозию, наиболее широкое распространение получила электрохимическая теория коррозии, основанная на электролитической диссоциации Аррениуса и электроосмотической теории Нернста².

В свете этой теории громадное влияние на коррозию оказывает концентрация в воде ионов водорода. Таким образом, вредными должны быть все вещества, способствующие увеличению концентрации водородных ионов: свободные минеральные кислоты, гуминовые вещества, растительные масла и жиры, которые в условиях работы котла могут образовывать жирные кислоты, и т. д.

При высоких котельных температурах наблюдается гидролиз солей слабых оснований, также ведущих к увеличению концентрации водородных ионов.

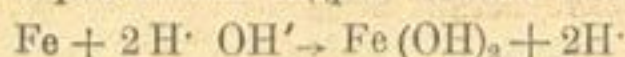
Особенно важное значение для коррозии котлов имеют растворенные в воде газы: кислород, углекислый газ и сероводород.

В общих чертах коррозия железа может быть представлена следующим образом:

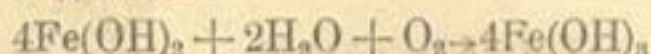
¹ Проф. И. А. Изгарышев — „Коррозия металлов, применяемых в технике водоснабжения“.

² Подробно этот вопрос трактуется в обширной специальной литературе, напр., И. А. Изгарышев — „Электрохимия и ее технические применения“.

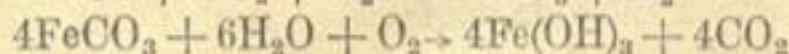
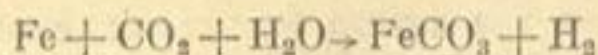
При высоких температурах работы котла вода реагирует с железом, вытесняя водород и образуя гидрат закиси железа.



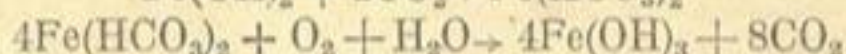
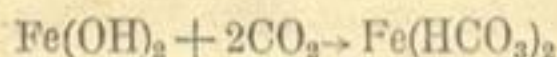
Без доступа кислорода этот процесс быстро прекращается (наступает равновесие), если же вода содержит кислород, то равновесие нарушается, и процесс, сопровождаясь образованием уже гидрата окиси железа, продолжается дальше.



Таким же ускорителем коррозии является и углекислый газ. Реакции, протекающие между ним и железом, можно изобразить такими уравнениями:



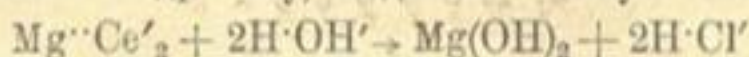
или же



Из уравнений видно, что процесс действия углекислого газа на железо является круговым; прореагировав с железом, углекислый газ освобождается и может снова вступать во взаимодействия.

Действие сероводорода менее значительно, но так же опасно.

Растворенные в воде различные соли активизируют коррозию, из них наиболее вредны хлористый натрий и, особенно, хлористый магний, который подвергается гидролизу, выделяя соляную кислоту.



Соли, наиболее часто встречающиеся в естественных водах, по силе протравляющего действия могут быть расположены в такой ряд:

Название соли	MgCl ₂	NaCl	MgSO ₄	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄ ¹
Коррозирующая способность 1-проц. растворов при 15 атмосферах (за единицу принято действие дистиллированной воды)	51,1	31,1	20,5	19,0	18,8	10,5

Допускаемые содержания различных солей в котловой воде будут зависеть от условий работы котла. По данным Негманн², допускаются такие максимальные количества солей натрия:

Соли	Вертикально-водотрубные котлы			Горизонтально-водотрубные котлы		
	20 ат.	60 ат.	100 ат.	20 ат.	60 ат.	100 ат.
NaCl	21,4	12,7	10,3	7,0	5,5	5,2
Na ₂ SO ₄	13,4	7,3	5,8	4,3	3,2	2,9
Na ₂ CO ₃	15,9	8,0	4,6	5,1	4,5	2,3

¹ И. Л. Гордон — Вода в теплосиловом хозяйстве.

² Петров и Кубер — Справочник по котельным установкам.

Как уже указывалось выше, в котле происходит реакции гидролиза солей слабых оснований, ведущих к увеличению концентрации водородных ионов, но там идут реакции и обратного направления, например, $H^+ + HCO_3' \rightarrow H_2O + CO_2$ и др.

Основываясь на этих противоположных процессах, Stabler выводит коэффициенты, при помощи которых предлагает оценивать воду с точки зрения ее коррозирующей способности. Для определения коэффициентов он дает формулу как для ионного выражения анализа, так и для эквивалентного. Для кислых вод имеем:

$$K_K = 1,008 (rH^+ + rAl^{+++} + rMg^{++} - rCO_3'' - rHCO_3')$$

или

$$K_K = H^+ + 0,1116 Al^{+++} + 0,0361 Fe + 0,0828 Mg^{++} - 0,0336 CO_3'' - 0,0165$$

Для щелочных вод:

$$K_K = 1,008 (rMg^{++} - rHCO_3')$$

Пользуясь этими коэффициентами, Stabler разработал следующую характеристику вод:

1. K_K положительно — вода коррозирующая.
2. K_K отрицательно, но $K_K + 0,0503 Ca^{++}$ положительно — вода полукоррозирующая. Степень коррозирующей способности определяется величиной $K_K + 0,0503 Ca^{++}$, — чем она выше, тем более коррозирующая вода.

3. $K_K + 0,0503 Ca^{++}$ отрицательно — вода некоррозирующая.

Обобщая все изложенное выше, нужно прийти к заключению, что для котлов будет вредной естественная вода:

1. Имеющая кислую реакцию.
2. Содержащая в растворе газы: кислород, углекислый газ и сероводород.
3. Содержащая органические вещества.
4. Содержащая большие количества солей кальция, магния и натрия (особенно $CaSO_4$ и $MgCl_2$).
5. Содержащая масла и жиры¹.
6. Содержащая большое количество кремневой кислоты (особенно для мягких вод).

7. Содержащая взвешенные вещества.

Таким образом, требования, предъявляемые к воде, идущей для питания котлов, должны быть сформулированы следующим образом:

1. Реакция воды должна быть щелочная.
2. Вода не должна содержать агрессивной углекислоты и сероводорода.

Содержание кислорода должно быть ниже 5 мг/л.

3. Окисляемость — ниже 30 мг/л ($KMnO_4$).
4. Содержание гипса, хлористого магния и кремнекислоты (последнее особенно в мягких водах) должно быть незначительно.
5. Вода не должна содержать жира, масла и т. д.
6. Нитратов должно быть менее 50 мг/л.
7. Хлоридов должно быть менее 200 мг/л.
8. Плотный остаток должен быть менее 300 мг/л.
9. В воде не должно быть взвешенных частиц.

Ясно, что для оценки воды можно пользоваться и Пальмеровской классификацией вод, но в этом случае продуктивнее классификация вод

¹ По мнению Клютэ, содержание в воде масла или жира в 5—10 мг/л уже оказывается вредным.

и основанные на ней выводы, предложенные известным германским химиком Stumper'ом. Взяв в основу поведение при кипячении солей, образующих устанимую и постоянную жесткость, Stumper, пользуясь эквивалентной формой выражения анализов, делит все воды на следующие классы:¹

Класс воды по Stumper'у	Соотношение между эквивалент.	Характеристика воды	Поведение воды при кипячении
I	Сумма эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} больше эквивалента HCO_3' $[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] > [\text{HCO}_3']^2$	Вода обладает устанимой и постоян. жесткостью. По Пальмеровской классификац. принадл. к III и IV классам.	Удаляются из раствора концентрации щелочно-земельных металлов эквивалентные содержания иона HCO_3' . Концентрации, остающиеся в растворе, определяются выражением: $[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] - [\text{HCO}_3']$
II	Сумма эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} равна эквиваленту HCO_3' $[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] = [\text{HCO}_3']$	Вода имеет только одну устанимую жесткость. По Пальмеровской классификации принадлежит ко II классу.	Из раствора полностью удаляются ионы Ca^{++} , Mg^{++} и HCO_3'
III	Сумма эквивалентов Ca^{++} и Mg^{++} меньше эквивалента HCO_3' $[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] < [\text{HCO}_3']$	Вода обладает только устанимой жесткостью и содержит двууглекислые соли щелочей. По Пальмеровской классификации принадлежит к I классу ³	Ионы Ca^{++} и Mg^{++} из раствора удаляются полностью. Остаток иона HCO_3' равный $[\text{HCO}_3'] - [\text{Ca}^{++}] - [\text{Mg}^{++}]$, связан со щелочами. Двууглекислые соли щелочей переходят в углекислые, образующие вследствие гидролиза едкие щелочи (напр., NaOH)

Вода III (S)⁴ класса в природе встречается довольно редко. При водоподготовке получается при умягчении пермутитовым способом. Характер накипи будет зависеть от примесей, вообще же она должна образовывать шлам.

Вследствие содержания едких щелочей, опасна с точки зрения появления „каустической хрупкости“. Коррозионность воды зависит от растворенных в ней газов (CO_2 , O , H_2S) и от углекислоты, образующейся разложением бикарбонатов.

Вода II (S) класса в природе встречается редко. В котле дает шлам. При больших содержаниях сульфатов щелочей может образоваться также третичный гипс $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2''$

¹ Русско-германский вестник науки и техники № 5 за 1935 г.

² Квадратные скобки в данном случае, как и вообще при их употреблении, обозначают концентрацию.

³ Вода V класса по Пальмеру в классификацию Stumper'a не вошла, поскольку эти воды кислые, они, безусловно, негодны для питания котлов.

⁴ В отличие от классов воды по Пальмеру, у цифр, обозначающих класс воды по Stumper'у, поставлена в скобках буква S.

Коррозионность зависит от тех же причин, что и для вод III класса.

Воды I (S) класса имеют широкое распространение в природе, с ними чаще всего приходится сталкиваться в практической деятельности, поэтому на их характеристике остановимся несколько подробнее.

Эти воды, как правило, будут давать твердые накипи.

Мягкая накипь, полученная только в том случае, если $[Ca^{++}] = 0$, т. е. при отсутствии в воде ионов кальция и то при условии отсутствия кремнекислоты. При наличии кремневой кислоты и в этом случае образуется твердая накипь, состоящая из силиката магния. Эти воды, независимо от газовых компонентов, будут обладать коррозионной способностью, при чем особенно опасными тогда, когда отсутствуют совершенно ионы HCO_3' , или же когда ионы HCO_3' присутствуют, но концентрация кальция меньше концентрации магния $[Ca^{++}] < [Mg^{++}]$. И это вполне понятно, так как наиболее опасным в смысле коррозионности является хлористый магний, легко подвергающийся при высоких температурах гидролизу. Плотная накипь воды, даваемая водами I класса, образуется главным образом гипсом, поэтому очень важно при оценке их предугадать поведение гипса при различных комбинациях солевого состава. Общее представление о содержании в воде гипса дают определенные анализом ионы Ca^{++} и SO_4'' , но этого еще мало, потому что не всегда указанные ионы связываются между собой целиком. Расчет количества гипса удобнее всего производить при помощи диаграммы Stumper'a (см. рис. 7).

Свою диаграмму Stumper построил, пользуясь большим эмпирическим материалом. Кривая диаграммы дает процентное содержание в накипи $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3$ в зависимости от концентрации HCO_3' . Верхняя часть диаграммы соответствует смеси $Mg(OH)_2 + MgCO_3$, а нижняя $CaCO_3$.

Диаграмма построена следующим образом: на оси абсцисс нанесены концентрации иона HCO_3' в миллиэквивалентах, а на ординате — процентное содержание $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2 + MgCO_3$.

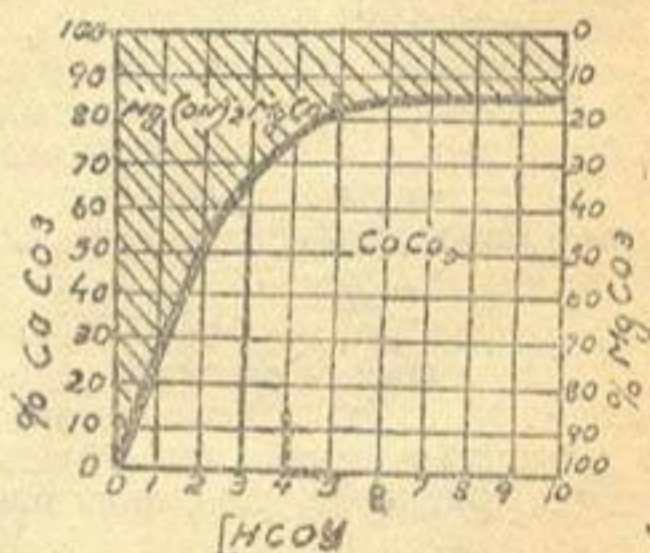


Рис. 7.

Таким образом, определив анализом HCO_3' и выразив его в миллиэквивалентах, мы можем по диаграмме найти, какой процент Ca связан с этим ионом. При связывании остатка может быть два случая:

1. Остаток Ca^{++} (в эквивалентах) равен или меньше концентрации иона SO_4'' . В этом случае весь остаток Ca^{++} свяжется с ионом SO_4'' .
2. Остаток Ca^{++} больше концентрации иона SO_4'' . В этом случае свяжется только часть остатка Ca^{++} , эквивалентная концентрации иона SO_4'' .

Вычисления производятся следующим образом. Анализом получено:

Ca^{++}	— 22,87 мг/л	= 1,1415	милли-экв.
HCO_3'	— 33,55	> = 0,5500	>
SO_4''	— 49,40	> = 1,0178	>

По диаграмме находим, что при миллиэквиваленте HCO_3' , равном 0,55, с ним связывается, а, следовательно, уходит из раствора при кипячении, 14 % содержания Ca^{++} , которое в милли-экв. численно вы-

ражается: $0,55 \times \frac{14}{100} = 0,077^1$ мл.-экв. В растворе остается Ca^{++} , равное $1,1415 - 0,077 = 1,0645$ мл.-экв.

Так как остаток Ca^{++} превышает концентрацию иона SO_4^{--} , то для образования гипса пойдет только часть его, эквивалентная содержанию иона SO_4^{--} , а именно 1,0178 мл.-экв., следовательно, будем иметь в воде гипса в количестве 1,0178 мл.-экв., или 69,21 мг/л.

Установление концентрации гипса в воде дает возможность определить так называемый коэф. упаривания, который имеет большое практическое значение.

Коэф. упаривания показывает, какой об'ем воды должен быть выпарен до единицы об'ем (1 м³) воды, для достижения предела растворимости гипса при данной температуре. Дальнейшее испарение поведет к выпадению гипса из раствора.

Коэффициент упаривания определяется по формуле:

$$E = \frac{L}{P}$$

где E — коэффициент упаривания;

L — растворимость гипса при температуре работы котла в милли-эквивалентах, или мг/л;

P — вычисленное содержание гипса в прокипяченной воде в милл. Произведем расчет.

Предположим, что вода, для которой мы определили выше содержание гипса, питает котел, работающий при $t = 200^\circ$. Растворимость гипса при 200° равна 76 мг/л, или 1,1175 мл.-экв., следовательно, $L = 76 \text{ мг/л} = 1,1175 \text{ мл.-экв.}$

Содержание гипса по нашим вычислениям равно $1,0645 \text{ мл.-экв.} = 69,21 \text{ мг/л}$, т. е. $P = 1,0645 \text{ мл.-экв.} = 69,21 \text{ мг/л}$.

Подставляя в формулу полученные значения в мл.-экв. или мг/л, определим коэффициент упаривания:

$$E = \frac{76}{69,21} = 1,098 \text{ или } E = \frac{1,1175}{1,0645} = 1,098$$

Полученный коэффициент упаривания обозначает, что предел растворимости гипса будет достигнут при упаривании 1,096 м³ до 1 м³ ($t = 200^\circ$). В дальнейшем начнет происходить выпадение гипса из раствора. Величины коэффициента упаривания практически могут быть трех порядков:

$$1. E > 1.$$

$$2. E = 1.$$

$$3. E < 1.$$

резко разграничивающие воды, ими характеризуемые.

Величина E, большая единицы, показывает, какой об'ем воды нужно выпарить до единицы об'ема, чтобы достигнуть предела растворимости гипса.

$E = 1$ говорит за то, что при достижении данной температуры уже получится насыщенный раствор гипса и при малейшем испарении в дальнейшем будет происходить выделение гипса.

При величине $E < 1$ выделение гипса из воды начнется еще до достижения рабочей температуры.

Например, анализ дает:

$\text{Ca}^{++} = 76,6 \text{ мг/л} = 3,82 \text{ милл.-эквивал.}$

$\text{HCO}_3' = 125,2 \text{ } > = 2,05 \text{ } > \text{ } >$

$\text{SO}_4'' = 142,0 \text{ } > = 2,95 \text{ } > \text{ } >$

¹ Вычисление производится по формуле $\frac{a}{100} \cdot (\text{HCO}_3') \text{ милли-экв.}$ Эта формула, ясно, может быть употреблена и для вычисления магния.

По диаграмме находим, что при эквиваленте HCO_3' , равном 2,05, при кипячении в осадок уйдет 57,5% Ca^{++} , т. е. 1,18 мил.-экв. $(2,05 \times \frac{57,5}{100})$, а в растворе останется 2,64 мил.-экв. $(3,82 - 1,18)$. Милл.-экв. остатка Ca^{++} меньше милл.-экв. иона SO_4 , следовательно, содержание в воде гипса равно 2,64 милл.-экв., и для формулы ($t = 200^\circ$) мы получаем данные: $L = 1,1175$; $P = 2,64$.

Для E имеем значение:

$$E = \frac{L}{P} = \frac{1,1175}{2,64} = 0,423,$$

указывающее на то, что выделение гипса начнется уже задолго до достижения температуры в 200° . Нужно отметить, что процесс выпадения гипса при определении коэффициента упаривания несколько схематизирован; в действительности же на него будут оказывать влияние находящиеся в воде другие ионы (Cl' , Na' и т. д.).

Для иллюстрации зависимости величины коэффициента упаривания от температуры и содержания гипса приводим кривые, выражающие эту зависимость (см. рис. 8).

Вода для промышленных целей

Вода, употребляемая для различных технологических процессов промышленности, должна быть прозрачной, бесцветной и не иметь запаха. Кроме того, отдельные отрасли промышленности предъявляют к ней специфические требования, которые коротко ниже перечисляем.

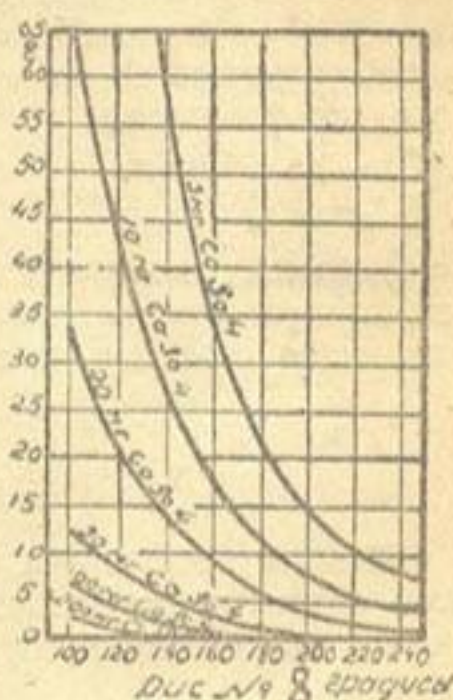
1. Консервная промышленность

Общая характеристика воды выявляется из рассмотрения воздействия отдельных компонентов солевого состава на продукты, подвергающиеся консервированию. Так, уже указывалось, что в жесткой воде плохо развариваются овощи и мясо, приобретая при этом грубый вкус; кальций и магний двууглекислых солей, обуславливающие временную жесткость, при кипячении будут выделяться из раствора и оседать на приготовляемые продукты (овощи и т. д.). Соли, влияющие на вкус, особенно хлористый магний и сернокислый, совершенно нежелательны; на вкус и вид продуктов сильно действуют соединения железа и аммония, которые недопустимы в воде.

Азотистые соединения влияют на окраску мяса, придавая ему неприятный вид.

Приводим примерный состав воды, пригодный для консервного производства без улучшения.¹

1. Плотный остаток — 500 мг/л.
2. Общая щелочность — до 20° (немец.).
3. Временная жесткость — 7—12° (немец.).



Зависимость величины коэффициента упаривания (E) от ее температуры и содержания гипса

¹ Трусев Г. М. «К оценке воды, потребляемой для питьевых, промышленных и хозяйственных целей».

4. CaO — 120 мг/л.
5. MgO — 20 — 30 мг/л.
6. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 0.
7. NH_3 — 0.
8. N_2O_3 — 0.
9. N_2O_5 — 0.
10. Cl^- — 30 мг/л¹.
11. SO_3 — 30 .
12. Окисляемость — 2 мг/л (KMnO_4).
13. Недопустимо присутствие растительных остатков (листьев, травы и т. п.).
14. В бактериологическом отношении безупречна.

Если препятствием для употребления воды является одна лишь высокая временная жесткость, то такую воду можно использовать в производстве после кипячения.

2. Крахмальное производство

К воде, употребляемой для крахмального производства, в основном предъявляются те же требования, как и для консервной промышленности, только содержание некоторых компонентов солевого состава можно несколько увеличить:

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Cl^- — до 60 мг/л. | 3. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — до 0,5 мг/л. |
| 2. SO_3 — " " " | 4. Окисляемость — " 10 " (KMnO_4) |

Из отдельных компонентов, вредно влияющих на технологический процесс, следует отметить: кальций, увеличивающий зольность, железо, окрашивающее крахмал, и хлористый магний, мутящий крахмальный сироп.

3. Сахарное производство

В основном требования те же, необходимо только подчеркнуть абсолютное недопущение гниющих веществ.

Примерный состав пригодной воды следующий:

1. Общая жесткость — до 20° немецких
2. Cl^- — 50 мг/л.
3. SO_3 — 50 мг/л.
4. NH_3 — 0.
5. Азотистая кислота — 0.
6. Азотная кислота — следы.
7. Железо — "
8. Марганец — "
9. Окисляемость — не выше 10 мг/л (KMnO_4)
10. Плотный остаток — 200 — 300 мг/л.
11. В бактериологическом отношении вода должна быть безупречна.

Наиболее опасными нужно считать соединения азотистой кислоты, влияющие на выход сахара. Железо и марганец окрашивают сахар, придавая ему нехороший вид; плохой внешний вид обуславливают и соли щелочных металлов. Из отдельных солей наиболее вредны: гипс (CaSO_4) и хлористый магний (MgCl_2). Желательно присутствие в воде извести и углекислоты.

¹ Для некоторых видов консервов содержание его может быть увеличено;

4. Текстильное производство

Выбор воды для красильного производства необходимо проводить весьма тщательно.

Вредными для технологического процесса являются сернокислые и двууглекислые соли кальция и магния, поэтому воду можно употреблять только очень мягкую (жесткость не выше 4 немецких градусов). Реакция воды должна быть нейтральной, т. к. щелочи действуют на некоторые краски.

Аммиак, азотистой, азотной кислоты и железа не должно быть совершенно.

Не должно быть также красящих органических веществ.

Содержание хлора должно быть незначительным (до 50 мг/л), такие же количества допускаются и для серной кислоты.

Эти же требования предъявляются к воде, употребляемой при изготовлении искусственного шелка.

На шерстомойнях употребляется тоже мягкая вода, так как жесткая вода требует большого перерасхода мыла и оставляет в волокнах известьи или известковые и магниевые мыла.

Для ориентировочной оценки воды с точки зрения мылопоглощающей способности ее можно предложить следующую формулу:

$$S = 264 + 1200 [rFe^{++} + rAl^{+++} + rCa^{++} + rMg^{++} + rH]$$

где: S — мылопоглощающая способность воды, выражающая в граммах вес мыла, идущего на обмыливание кубического метра воды.¹

Поглощают мыло и органические вещества, находящиеся в воде; так, очень мягкая, но содержащая органические вещества, некая вода поглощает значительные количества мыла.

5. Кожевенное производство

Кожевенное производство требует мягкой воды, не имеющей гнилостных загрязнений и большого содержания хлористых солей.

Г. М. Трусов, в цитированной ранее работе, дает такой примерный состав пригодной воды:

1. Плотный остаток — 300—600 мг/л.
2. Общая жесткость — 10—20 нем. град.
3. Постоянная жесткость — 7—15 нем. град.
4. Хлор — 30—40 мг/л.
5. Серная кислота — 60—80 мг/л.
6. Аммиак — 0.
7. Азотистая кислота — 0.
8. Азотная кислота — следы.
9. Железо — следы.
10. Марганец — следы.
11. Окисляемость — 8—10 мг/л ($KMnO_4$).

Хлористый магний весьма вреден. Для мягких кож вода должна употребляться менее жесткая, чем для подошвенных кож.

6. Действие воды на материалы водопроводной сети.

На устройство водопроводной сети чаще всего употребляют п/цемент, железо и свинец. Действие естественных вод на п/цемент нами уже рассмотрено раньше, здесь же установим влияние солей воды на железо и свинец.

¹ К. Н. Славянов — Эквивалентная форма opt cit.

По Ключу разрушающе действовать на железо будет:

1. Кислая вода ($\text{pH} < 6,9$).

2. Вода, содержащая кислород, особенно мягкие воды и воды, обладающие незначительной карбонатной жесткостью (менее 7 немецких градусов).

В мягких водах наличие 4 мг/л кислорода уже оказывается вредным; в водах со значительной карбонатной жесткостью эта цифра может быть повышена до 10 мг/л.

3. Вода, содержащая агрессивную уголекислоту (особенно мягкая).

4. Вода, содержащая сероводород в сколько-нибудь учитываемых количествах.

5. Вода, содержащая гуминовые кислоты.

6. Вода, содержащая большие количества хлоридов или нитратов. У мягких и бедных карбонатами вод уже опасны концентрации хлора (Cl) в 200 мг/л, а нитратов (N_2O_5) — 50 мг/л.

Все указанные примеси наиболее активны в том случае, если карбонатная жесткость воды ниже 7 немецких градусов, потому что такая вода не выделяет защитной пленки, состоящей из карбонатов.

В общем такие же условия выдвигаются и для свинца. Следует только добавить, что все воды, имеющие сильно щелочную реакцию, растворяют свинец¹.

Более активное действие оказывают также хлориды, при условиях, указанных для железа, уже будет вредна концентрация в 100 мг/л.

Для свинца особенно большое значение имеет процесс образования защитной пленки из карбонатов.

¹ Следовательно, свинец будет разрушаться известью и п/цементом.

ГЛАВА IV

Приготовление титрованных растворов

Общие соображения

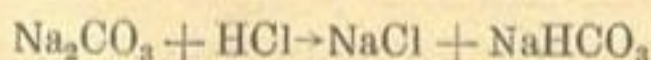
Приготовление титрованных растворов основано на понятии о грамм-эквиваленте. Грамм-эквивалентом называется количество вещества в граммах, соответствующее одному грамм-атому водорода в данном уравнении, следовательно, величина грамм-эквивалента какого-нибудь вещества будет меняться в зависимости от характера уравнения, по которому вещество вступает в реакцию.

Поэтому для нахождения грамм-эквивалента прежде всего нужно написать уравнение, по которому реагирует данное вещество; установить, какому числу грамм-атомов водорода соответствует его граммовое количество, и разделить последнее (граммовое количество вещества) на число грамм-атомов водорода.

Например, при титровании соды в присутствии метилоранжа его окраска меняется после нейтрализации всей соды, согласно уравнению: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, следовательно, для данного случая грамм-эквивалент соды будет равняться:

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ гр.}$$

При титровании же соды в присутствии фенол-фталейна окраска индикатора изменится после нейтрализации половины соды, согласно уравнению:



следовательно, в этом случае грамм-эквивалент соды будет равняться:

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{1} = \frac{106}{2} = 106 \text{ гр.}$$

Титрованные растворы характеризуются так называемым титром — содержанием вещества в граммах в одном кубическом сантиметре раствора. В практике пользуются двумя видами растворов: эмперическими и нормальными. Эмперические растворы готовятся с заранее заданным титром, удобным для вычислений; например, раствор AgNO_3 для определения хлора готовится таким образом, что 1 см³ его соответствует 1 мг хлора. Нормальный раствор получится, если мы грамм-эквивалент вещества растворим в литре воды.

Так, для получения нормального раствора соды для первого разобранного нами случая нужно в одном литре воды растворить 53 гр,

а для второго случая — 106 гр; титр для первого раствора равен 0,053 гр, а для второго — 0,106 гр.

Нормальные растворы условно принято обозначать через N. Растворы, содержащие в литре дробные части грамм-эквивалента, получают соответствующие обозначения: 0,1N (растворена в литре $\frac{1}{10}$ часть грамм-эквивалента), 0,01 N (растворена $\frac{1}{100}$ часть грамм-эквивалента), 0,5 N (растворена половина грамм-эквивалента) и т. д. Так как практически часто получить точные нормальные растворы бывает довольно сложно, кроме того, многие растворы претерпевают при хранении изменение, следовательно, отклоняются от точно нормальных, то лучше готовить и употреблять при анализе приближенные растворы, переводя их перед вычислениями в точно нормальные умножением на поправочный коэффициент.

Поправочный коэффициент определится как отношение объема нормального раствора исходного вещества к объему приближенного, пошедшего при титровании. Предположим, что мы получили приближенный раствор децинормальной (0,1 N) соды, установка точности раствора (титра) ведется при помощи 0,1 N-го раствора соляной кислоты. При титровании 25 см³ 0,1 N-го раствора соляной кислоты пошло 25,75 см³ нашего приближенного раствора соды, следовательно, поправочный коэффициент будет равняться:

$$\frac{25}{25,75} = 0,9708$$

Таким образом, объемы раствора соды, употребляемые при том или ином определении, для перевода их в нормальные нужно умножать на поправочный коэффициент, равный 0,9708.

За исходное вещество при изготовлении растворов кислот и щелочей следует брать призматическую десятиводную буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Обладая всеми качествами, предъявляемыми к исходному веществу¹, она имеет сравнительно малую растворимость (можно получить ее раствор не крепче 0,26 N), но так как в аналитической практике употребляются титрованные растворы обычно не крепче 0,1 N, то этот недостаток никакого значения не имеет.

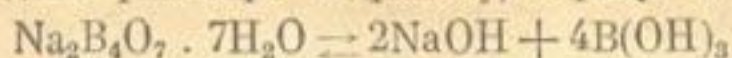
Чистую буру можно получить из чистой борной кислоты и эквивалентного количества чистой соды, или же очистить продажную буру, перекристаллизовав ее несколько раз (три — четыре раза)

Перекристаллизация буры производится следующим образом: в стакане получают насыщенный раствор буры при температуре 50 — 55°², фильтруют его и оставляют охлаждаться в покое до тех пор, пока температура не понизится до 25 — 30°. Дальнейшее охлаждение ведется в холодной воде при непрерывном помешивании. Помешивание должно быть энергичным, иначе получатся крупные кристаллы, что совершенно нежелательно. Затем полученный мелкокристаллический порошок буры промывают на фильтре холодной водой. Таким образом перекристаллизация производится несколько раз. После последней перекристаллизации бура сушится между листами фильтровальной бумаги.

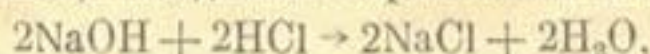
¹ Она легко получается в чистом виде, не притягивает влагу, имеет высокий эквивалентный вес, хорошо сохраняется и проста при установлении растворов кислот.

² Температура должна быть выдержана, т. к. из более нагретых растворов выкристалливается пятиводная бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Возможность употребления буры, как исходного вещества, заключается в том, что она, являясь солью слабой кислоты и сильного основания, подвергается в водном растворе гидролизу, образуя едкий натрий.

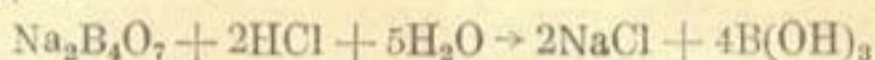


Так как при действии соляной кислоты гидролиз будет протекать количественно до конца, вследствие образования хлористого натрия



то бора может быть употреблена для установки титра растворов соляной кислоты.

Общий вид уравнения взаимодействия буры с соляной кислотой будет следующий:



Следовательно, одной грамм-молекуле буры соответствуют два грамм-атома водорода, т. е. грамм-эквивалент буры будет равен

$$\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{381.28}{2} = 190,64 \text{ гр.}$$

Соответственно 0,1 грамм-эквивалент будет равен 19,064 гр; 0,01 гр.-эквивалент — 1,9064 гр и т. д.

Приготовление 0,1 N-го раствора соляной кислоты

Для указанных выше методов определения различных примесей воды требуются 0,1 N-й и 0,05 N-й растворы соляной кислоты, на получении которых мы и остановимся.

Прежде всего следует приготовить децинормальный раствор буры, по которому будет устанавливаться титр соляной кислоты. Мы уже определили, что для получения децинормального раствора буры нужно 19,064 гр буры растворить в литре дистиллированной воды. Для установления титра достаточно 250 см³ 0,1 N-го раствора буры, поэтому нужно точную навеску в 4,766 гр растворить в 250 см³ дистиллированной воды. Навеска буры берется на часовом стекле, с которого она тщательно смывается (следует предварительно осторожно смочить во избежание распыливания) через воронку в мерную колбу (лучше с притертой пробкой) на 250 см³. Колбу вначале наполняют водой немного больше ее половины объема и путем взбалтывания переводят бору в раствор, после чего дополняют до мерки и тщательно перемешивают.

Децинормальный раствор соляной кислоты должен содержать в литре 3,657 гр газообразного хлористо-водородного газа.

Обычно употребляемая концентрированная соляная кислота (уд. вес 1,19) содержит его около 37%, т. е. для получения децинормального раствора нужно 8,3 см³ концентрированной соляной кислоты добавить дистиллированной водой до литра. Но вследствие летучести кислоты, ошибок измерений и т. д. точного раствора таким образом получить нельзя, поэтому лучше получить раствор заведомо более крепкий, чтобы потом его можно было разбавить соответствующим образом.

Берут 10 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до литра¹ — получается раствор крепче децинормального. Для более близкого приведения его к децинормальному опре-

¹ При получении больших кол. раствора число см³ соляной кислоты соответственно должно быть увеличено.

деляют отношение объема этого раствора и раствора буры. Помещают 25 см³ раствора буры в фарфоровую чашку и титруют соляной кислотой в присутствии метилоранжа до его покраснения. Предположим, что на 25 см³ буры пошло 23,00 см³ раствора соляной кислоты, тогда разбавление раствора кислоты определится из пропорции 2,00 : 23,00 X : Y, где Y — произвольный объем раствора соляной кислоты, а X — количество воды, которое необходимо добавить ко взятому объему. (Y=) раствора кислоты. Таким образом, X будет зависеть от заданного Y=.

Предположим, что берется 900 см³ раствора кислоты (Y=900 см³), тогда X будет равен 88 см³, т. е. для приближения раствора соляной кислоты нужно к 900 см³ его добавить 88 см³ дистиллированной воды. После добавления воды раствор тщательно перемешивают и приступают к установлению титра раствора, для чего производят три титрования 25 см³ децинормального раствора буры полученным раствором соляной кислоты. Допустим, что для нейтрализации 25 см³ буры пошло при первом титровании 24,86 см³, при втором — 24,84 см³ и при третьем — 24,88 см³ раствора соляной кислоты, т. е. в среднем на 25 см³ буры идет 24,86 см³ соляной кислоты.

Теперь можно бы определить и титр раствора соляной кислоты, но, как раньше уже указывалось, лучше ввести поправочный коэффициент и пользоваться титром децинормального раствора.

В этом случае поправочный коэффициент будет равен $1,0056 \left(\frac{25}{24,86} \right)$. на каковой и нужно умножать число см³ соляной кислоты, пошедшее на то или иное определение. Титр 0,1 N-го раствора соляной кислоты равен 0,003648 гр.

Приготовление 0,05 N-го раствора соляной кислоты

Прежде всего готовится 0,05 N-й раствор буры, для чего 9,532 гр ее растворяют в литре воды, соблюдая все условия, указанные при описании приготовления 0,1 N-го раствора. Затем 5 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют в литре воды (при изготовлении большего объема раствора количество соляной кислоты соответственно увеличивается), при чем получается раствор заведомо крепче 0,05 N-го. В дальнейшем поступают так же, как было описано при приготовлении 0,1 N-го раствора.

Приготовление 0,1 N-го раствора едкого натра (NaOH)

Грамм-эквивалент едкого натра равен 40,61 гр, а 0,1 гр.-экв. будет равняться 4,001 гр, следовательно, при растворении в литре дистиллированной воды 4,001 едкого натра получается 0,1 N-й раствор его. Обычно едкий натр, а также и едкий кали, всегда содержат углекислые щелочи, так как они жадно поглощают из воздуха углекислый газ, поэтому приготовить точный раствор взятием определенной навески невозможно. Титр растворов едкого натра определяется при помощи установленных растворов соляной кислоты. Изготовление 0,1 N-го раствора ведется следующим образом: отвешивают грубо 4,6 гр едкого натра, споласкивают в стаканчике дистиллированной водой для удаления верхнего слоя и растворяют в литре воды. Затем, определив соотношение между объемами растворов соляной кислоты и едкого натра, находят количество воды, необходимое для разбавления. После разбавления тремя титрованиями определяют число см³ раствора едкого

натра, идущее для нейтрализации 25 см³ децинормального раствора соляной кислоты, и устанавливают поправочный коэффициент. Все это делается точно так же, как было уже описано при установлении титра децинормального раствора соляной кислоты. При изготовлении 0,05 N-го раствора едкого натра берется 2,3 гр на литр. В дальнейшем поступают таким же образом, как при приготовлении 0,1 N-го раствора.¹ Приготовление раствора едкого кали ведется совершенно аналогично, его гр.-экв. равен 46,11 гр.

Приготовление 0,1 N-го раствора щавелевой кислоты (C₂O₄H₂2H₂O)

Продажная щавелевая кислота (C₂O₄H₂2H₂O) обычно загрязнена различными солями, главным образом, K и Ca. По Винклер'у, очистка щавелевой кислоты производится следующим образом: 500 гр щавелевой кислоты растворяют в таком же количестве чистой кипящей 14-проц. соляной кислоты (уд. вес 1,07); после охлаждения кристаллическая мука переносится в воронку, закрытую стеклянной ватой, дают жидкости стечь и несколько раз промывают соляной кислотой. Таким образом перекристаллизация производится два раза. Затем производят перекристаллизацию из воды до тех пор, пока продукт не перестанет давать реакцию на хлор. Сушение можно производить при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги. При долгом хранении кристаллы щавелевой кислоты постепенно теряют воду, следовательно, она не обладает большим постоянством. Довольно непостоянны и ее растворы. Хранение растворов щавелевой кислоты нужно производить в склянках с притертой пробкой и лучше темного стекла. Кислота эта ядовита.

Щавелевая кислота двухосновная, молекулярный вес ее равен 126,04, следовательно, грамм-эквив. равен 63,02 гр $\left(\frac{C_2O_4H_22H_2O}{2} = \frac{126,04}{2} = 63,02 \right)$, а 0,1 гр.-экв. равна 6,302 гр. Таким образом, для приготовления 0,1 N-го раствора щавелевой кислоты нужно растворить в литре воды 6,302 гр ее. Навеску можно брать открыто (напр., на часовом стекле и т. п.). Так как слабые растворы щавелевой кислоты легко портятся, то их следует готовить разбавлением 0,1 N-го раствора перед самым определением. Титр 0,1 N-го раствора щавелевой кислоты равен 0,00603 гр.

Приготовление 0,1 N-го раствора перманганата (KMnO₄)

В тех случаях, когда перманганат действует как окислитель в нейтральной или щелочной среде, он раскисляется лишь до образования двуокиси марганца, вследствие чего его гр.-экв. будет равен

$$52,6767 \text{ гр} \left(\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,6767 \right).$$

Когда же перманганат действует как окислитель в кислой среде, то он восстанавливается до двухвалентного состояния, т. е. в этом случае гр.-экв. его будет равен 31,606 гр $\left(\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,606 \right)$.

¹ 0,05 N-й раствор едкого натра можно приготовить путем разбавления вдвое 0,1 N-го раствора.

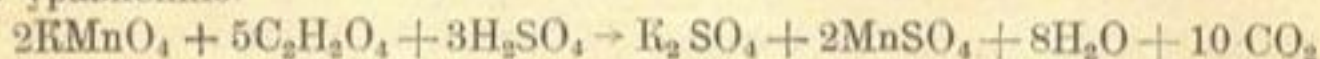
В разбираемых нами случаях употребления перманганата он действует в кислой среде, поэтому гр.-экв. его будет 31,606 гр, а 0,1 гр.-экв. — 3,1606 гр. Для получения 0,1 N-го раствора перманганата отвешивают около 3,2 гр и растворяют в литре воды. Перманганат растворяется медленно, поэтому нужно раствор продолжительное время взбалтывать, а еще лучше, поместив навеску в стакан, растворять ее, наливая туда дистиллированную воду отдельными порциями (по 25,0 см³), которые сливаются в общий сосуд.

При растворении перманганата в сосуде необходимо убеждаться в полном его растворении приведением сосуда в опрокинутое состояние — отсутствие кристаллов на стенках служит признаком полного растворения перманганата.

Так как перманганат представляет собой нестойкую соль, то полученный раствор не будет строго децинормальным и титр его необходимо установить по какому-нибудь исходному веществу. В первые дни после приготовления раствор перманганата сильно меняет свою концентрацию, поэтому установку титра нужно производить через 10—15 дней, когда раствор сделается постоянным. Если необходимо употребить раствор сейчас же после его изготовления, то параллельно с анализом определяется и его титр.

За исходное вещество при установлении титра перманганата можно взять щавелевую кислоту¹.

Взаимодействие перманганата со щавелевой кислотой происходит по уравнению:



Практически эта реакция производится следующим образом: в эрленмейеровскую колбу помещают 25 см³ 0,1 N-го раствора щавелевой кислоты и 10 см³ разбавленной H₂SO₄ (1 об'ем концентрированной серной кислоты и 4 об'ема воды), затем разбавляют равным об'емом кипящей воды и титруют до появления слабо розовой окраски. В начале титрования перманганат нужно добавлять медленно, так как первые капли обесцвечиваются спустя некоторый промежуток времени. Розовое окрашивание отчетливо заметно на белом фоне, поэтому под стаканчик нужно подкладывать лист бумаги. Первое титрование проводится грубо, а затем делают три точных титрования, из которых берут среднее. Предположим, что на титрование 25 см³ щавелевой кислоты пошло 25,5 см³ раствора перманганата, следовательно, поправочный коэффициент будет равен $\frac{25,00}{25,50} = 0,9803$.

Таким образом, для перевода различных количеств см³ этого раствора перманганата, употребленных при том или другом определении, в число см³ 0,1 N-го раствора необходимо их умножать на коэффициент 0,9803.

Титр 0,1 N-го раствора перманганата равен 0,003161 гр. Для получения 0,05 N-го раствора перманганата нужно 0,1 N-го раствора его разбавить водой в два раза.

Все растворы перманганата должны содержаться в склянках темного стекла.

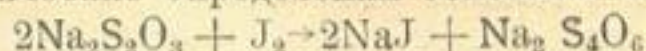
При работе с ним нужно пользоваться бюреткой со стеклянным краном.

¹ Наиболее точным методом установки титра перманганата нужно считать нодометрический, который может быть проведен при наличии титрованного раствора гипосульфита. Очень хорошим исходным веществом является щавелево-кислый натр (Na₂C₂O₄), обладающий всеми качествами исходного вещества, поэтому при наличии его щавелевую кислоту следует заменять им. Техника работы с ним та же, что и со щавелевой кислотой.

Грамм-эквивалент его равен 67 гр.

Приготовление 0,1 N-го раствора гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

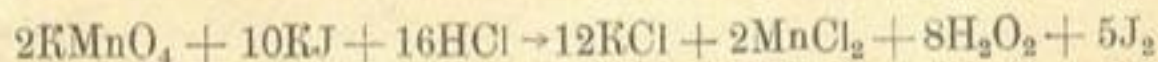
Так как раствор гипосульфита первое время претерпевает изменение, то удобнее и проще приготовить приблизительный раствор, а затем установить его титр, основываясь на каком-нибудь исходном веществе. Иодометрические определения основаны на реакции:



Из этого уравнения видно, что грамм-мол. гипосульфита = грамм-атому иода = грамм-атому водорода, следовательно, грамм-эквив. гипосульфита будет: $\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1} = \frac{248,24}{1} = 248,24 \text{ гр}; 0,1 \text{ гр.-эквив. } 24,824 \text{ гр.}$

При приготовлении приблизительно 0,1 N-го раствора гипосульфита отвешивают грубо 25 гр и растворяют в литре воды (при больших объемах количество гипосульфита пропорционально увеличивается). Так как в первое время после приготовления раствор сильно меняется¹, то установка титра производится через 10—14 дней (в дальнейшем раствор сохраняется долгое время без изменения).

Титр раствора гипосульфита можно установить при помощи титрованного раствора перманганата. Это основано на том, что перманганат в кислой среде в присутствии иодистого калия количественно восстанавливается в соль закиси марганца, выделяя эквивалентное количество иода.

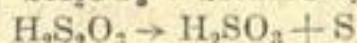
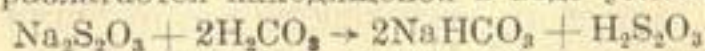


Установка титра гипосульфита при помощи перманганата производится следующим образом: в эрленмейеровскую колбу помещают 1—2 гр чистого иодистого калия, растворяют его в возможно меньшем количестве воды, вливают 5 см³ разбавленной соляной кислоты (1:5) и наливают 25 см³ 0,1 N-го раствора перманганата. При этом происходит выделение иода в количестве, эквивалентном перманганату. После разбавления раствора дистиллированной водой до 150—200 см³ производится титрование его гипосульфитом. Гипосульфит добавляется до тех пор, пока раствор не приобретет слабо-темную окраску, после чего вносят 2—3 см³ раствора крахмала и осторожно дотитровывают до обесцвечивания раствора. Титрование ведется при тщательном перемешивании. Таким образом, проводится три титрования, из коих берут среднее. Предположим, что в среднем на титрование 25 см³ 0,1 N-го раствора перманганата затрачивается 24,75 см³ раствора гипосульфита, тогда поправочный коэффициент будет равен $\frac{25}{24,75} = 1,0101$, на который и должен быть умножен каждый см³ раствора гипосульфита для перевода его в см³ 0,1 N-го раствора.

Титр 0,1 N-го раствора гипосульфита равен 0,024824 гр. 0,05 N-й и 0,01 N-й растворы готовятся соответственным разбавлением 0,1 N-го раствора.

Вследствие разложения гипосульфита под влиянием воздуха, необходимо соблюдать некоторые условия хранения раствора и проведения самого титрования, как то:

¹ Гипосульфит разлагается находящейся в воде углекислотой



Получаемая сернистая кислота потребляет иода больше, чем серноватистая т. е. титр будет выше.

1. Установлено, что слабые растворы гипосульфита разлагаются быстрее, поэтому готовить растворы слабее 0,1 N-го нельзя — их нужно получать путем соответствующего разбавления 0,1 N-го перед самым определением.

2. Растворы должны готовиться и содержаться в очень чистой посуде, должны храниться в темноте или на рассеянном свете в хорошо закрытых склянках темного стекла.

3. Для предупреждения от разложения нужно в раствор гипосульфита добавлять 0,02% соды.

4. Нельзя проводить титрование гипосульфитом на прямом свете.

Kolthoff отрицает влияние уголекислоты, растворенной в дистиллированной воде, на разложение гипосульфита. По его мнению, уголекислота может разлагать гипосульфит лишь при содержании ее большем, чем соответствует ее равновесию с воздухом, поэтому он предлагает готовить сразу точный 0,1 N-й раствор гипосульфита по следующей прописи: «24,805 г чистого тиосульфата натрия (гипосульфита) растворяют в литровой колбе и хорошей дистиллированной воде, в которой содержащаяся угольная кислота находится в равновесии с воздухом. После того, как температура в колбе сравняется с комнатной температурой, колбу наполняют водой до метки. Раствором можно пользоваться непосредственно»¹.

Чистый препарат состава $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, по мнению Кольтгофа, получается путем двойной перекристаллизации продажного химически чистого препарата. Дважды перекристаллизированный гипосульфит сушится сначала на воздухе, затем мелко растирается и сушится в эксикаторе над плавленым хлористым кальцием до постоянного веса.

Приготовление 0,1 N-го раствора пальмитиновокислого калия

25,6 гр химически чистой пальмитиновой кислоты помещают в литровую колбу и растворяют в 400 см³ этилового спирта (96°), нагревают на водяной бане и прибавляют 400 см³ чистого нейтрального глицерина и 0,1 гр фенол-фталейна, после чего горячий раствор титруется 10-проц. спиртовым раствором едкого калия до появления розового окрашивания и оставляется в покое на 24 часа. После этого срока к обесцвечившемуся раствору прибавляют едкого калия до появления розовой окраски и дополняют спиртом до литра.

Установка титра пальмитиновокислого калия проще всего производится при помощи 0,1 N-го раствора хлористого бария.

0,1 N-й раствор хлористого бария готовится следующим образом: продажный химически чистый хлористый барий два — три раза перекристаллизовывается и сушится на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Затем берется точная навеска в 12,2158 гр его (обязательно свежеперекристаллизованного) и растворяется в литре дистиллированной воды. Приготовив раствор хлористого бария, приступают к установке титра пальмитиновокислого калия, для чего в мерную колбу емкостью 200 см³ помещают 25 см³ раствора хлористого бария и доливают до метки дистиллированной водой. Затем, после перемешивания раствора, переливают его в эрленмейеровскую колбу на 400 см³, мерная колба трижды споласкивается небольшими порциями воды, которые сливаются туда же. Раствор, находящийся в эрленмейеровской колбе, осторожно нейтрализуется 0,1 N-м едким натром в присутствии 2 см³ 1-проц. фенол-фталейна и титруется пальмитиновокислым калием до по-

¹ Кольтгоф. Объемный анализ, т. II. Практика объемного анализа стр. 361.

явления устойчивого розового окрашивания. Таким образом проводится три титрования, из коих берется среднее, и определяется поправочный коэффициент раствора пальмитиновокислого калия. Например, если на титрование пошло 26,0 см³ пальмитиновокислого калия, то поправочный коэффициент будет равен:

$$\frac{25}{26} = 0,9615.$$

Приготовление 0,1 N-го раствора щавелевокислого аммония

Грамм-эквивалент щавелевокислого аммония равен 71,05

$$\left[\frac{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{142,10}{2} \right]$$

следовательно, для приготовления 0,1 N-го раствора нужно взять на литр 7,11 гр.

Установка титра раствора производится так, как это описано для щавелевой кислоты.

Чистый щавелевокислый аммоний готовится следующим образом: полученный при нагревании раствор химически чистой щавелевой кислоты насыщается концентрированным раствором аммиака до ясно щелочной реакции, после чего жидкость ставится в холодное место для кристаллизации. Кристаллы сушатся между листами фильтровальной бумаги.

Приготовление 0,1 N-го раствора соды

В предлагаемой методике сода титруется в присутствии метилоранжа, поэтому ее грамм-эквивалент будет равен 53 гр.

$$\left[\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106}{2} \right]$$

Для приготовления 0,1 N-го раствора берется 5,3 гр химически чистой соды и растворяется в одном литре дистиллированной воды.

Если нет уверенности в чистоте соды, то лучше установить ее титр по соляной кислоте. Установка титра производится так же, как это описано для едкого натра.

ГЛАВА V

Рабочий журнал и оборудование лаборатории

Рабочий журнал и карточка

Большое значение при полевых химических исследованиях воды имеет удобное и правильное ведение записей. Расположение их должно способствовать: концентрации необходимых сведений об источнике воды, наиболее легкому определению вычислений и последовательности записи всех операций, дающей возможность произвести проверку в дальнейшем.

Химическое изучение воды всякого источника сопровождается подробным описанием местных условий, общей характеристики источника и сведений об условиях взятия отдельной пробы воды. Все эти вопросы нами подробно освещались в первой части руководства¹, поэтому на них здесь останавливаться не будем, а перейдем к описанию полевого рабочего журнала и карточки, которую мы предлагаем заполнять при камеральной обработке материалов. Отметим только лишь то, что параллельно с рабочим журналом должен вестись дневник, в котором помещается описание местных условий, заносятся характеристики источников и т. д.

Полевой рабочий журнал, представляющий собой спитую тетрадь, включает целый ряд граф общих сведений по физической характеристике воды и запись всех отдельных операций, проводимых при химическом исследовании воды.

Лицевая сторона журнала (см. форму 1 стр. 123) содержит название учреждения, ведущего исследования, номер тетради, название республики (края, области) и района, в которых производятся исследования воды, число проб воды, начало и окончание тетради и подпись аналитика.

На первой странице записывается местонахождение источника (город, село, кишлак и т. д.), название источника (река, колодец и т. д.), условия взятия пробы (состояние погоды, глубина взятия пробы и т. д.), дата и физическая характеристика воды (цвет, вкус, температура и т. д.).

На второй странице выписываются полученные результаты отдельных определений. В дальнейшем страницы берутся по две, при чем на левой указаны определения и порядок записей, остающаяся часть левой страницы и вся правая заняты рабочими номерами исследуемых проб.

¹ Е. Д. Рождественский. Полевой химический анализ *опт. cit.*

Для определения серной кислоты приведена запись хроматного способа определения, при употреблении другого метода запись должна быть соответственно изменена.

Такое же замечание нужно сделать и для приводимых записей определений кальция и магния. Для определения дефицита кислорода проводится только одно следующее титрование; в случае увеличения числа титрований придется соответственно добавить и число записей.

Журнал (тетради) лучше всего заготовить типографским путем. Для точного учета материала начальник экспедиции пронумеровывает тетради и выдает их аналитикам.

Форма № 1

Лицевая сторона рабочего журнала.

название учреждения

Химические исследования воды.

ПОЛЕВАЯ ТЕТРАДЬ №.....

Республика (край, область).....

Район

Число проб воды

Начата на 193 г.

Окончена 193 г.

№№ проб, отосланных на контрольный анализ в лабораторию.

Аналитик

Страница 1 журнала

[illegible]

Компоненты	Рабоч. №№				
	1	2	3	и т. д. до 15	
Ca..					
Mg..					
Cl'					
SO ₄ ''					
HCO ₃ '					
CO ₃ ''					
NO ₂ '					
NO ₃ '					
Общая жестк.					
Карбон.					
NH ₃					
Fe ₂ O ₃					
O					
CO ₂					
Агрессивн CO ₂					
H ₂ S					
Дефицит. O.					
pH					
Окисляемость (в кислороде)					

О п р е д е л.		Р а б о ч. №№				
		1	2	3	и т. д. до 15	
pH						
H ₂ S						
NH ₃						
NO ₂						
NO ₃						
Fe ₂ O ₃						
Свободн. CO ₂	№№ склянки					
	Объем пробы					
	II показ. бюр.					
	I					
	Израсх. см ³ соды					
Связан. CO ₂ (CO ₃ '')	CO ₂ на литр (вычисл. по формуле)					
	Объем пробы					
	II показ. бюр.					
	I					
	Израсх. см ³ HCl					
Кислород	В CO ₂ на литр (вычисл. по форм.)					
	В CO ₃ '' на литр (вычисл. по форм.)					
	№№ склянки					
	Объем пробы					
	II показ. бюрет.					
	I					
	Пошло см ³ Na ₂ S ₂ O ₃					
	O на литр (вычис. по форм.)					

О п р е д е л.		Р а б о ч и е л и с т ы			
		1	2	3	и т. д. до 15
Бикарбонатная углекисл.	Объем пробы II показ. бюрет. I Израсх. см ³ HCl В HCO ₃ ' на литр (вычис. по форм.) В CO ₂ на литр (вычис. по форм.)				
Хлор (Cl')	Объем пробы II показ. бюрет. I Израсх. см ³ AgNO ₃ Cl' на литр (вычисл. по формуле).				
Карбонатная жестк.	Объем пробы II показ. бюр. I Израсх. см ³ HCl Израсх. см ³ 0,1 N HCl ¹ Жестк. в нем. градус.				
Общая жесткость	Объем пробы II показ. бюрет I Израсх. см ³ пальм.-кис. калия Израсх. см ³ N пальм ¹ кисл. калия Жесткость в нем. град.				
Серная и-та SO ₄ '')	Объем пробы II показ. бюрет. I Пошло см ³ Na ₂ S ₂ O ₃ SO ₄ '' на литр (вычисл. по форм.)				
Кальций (Ca'')	Объем пробы II показ. бюр. I Пошло см ³ олеинов.-кис. калия. Ca'' на литр (вычис. по формуле) Немец. град. жест. (вы- чис. по форм.)				
Магний (Mg.)	Объем пробы II показ. бюрет. I Пошло см ³ HCl Mg'' на литр (вычис. по формуле)				

¹ Получается умножением на поправочный коэффициент.

Определения		Рабочие №№			
		1	2	3	и т. д. до 15
Дефицит кислород (2-е титров.)	Объем пробы				
	II показ. бюрет.				
	I Пошло см ³ Na ₂ S ₂ O ₃				
	O на литр (вычис. по формуле)				
	Дефицит O в л/г.				
Окисляемость	Объем пробы				
	Прибавлено см ³ перманганата				
	Прибавлено см ³ щавелевой кислоты				
	II показание бюретки				
	I Пошло см ³ перманганата				
	O на литр (вычисл. по формуле)				

Для камеральной обработки нужно рекомендовать заводить картотеку, так как при систематизации и проработке полевых материалов журналы очень неудобны. Опыт лаборатории Санири показал, что картотека чрезвычайно продуктивна, особенно в тех случаях, когда имеется большой аналитический материал по многим районам. Ее же можно рекомендовать и для составления кадастра источников. Ниже приводится карточка, принятая в лаборатории Санири, но несколько измененная автором¹.

Оборотная сторона карточки

Рагр.....

μ (ионная насыщенность)

K (щелочной коэффициент)

F (коэффициент вспенивания)

K_к (коэффициент коррозии)

H (вес котельной накипи)

K_н (отношение твердой накипи к общему количеству)

E (коэффициент упаривания)

A (насыщение кислородом в ‰)

Лицевая сторона карточки, кроме данных, полученных при анализе, и общих сведений об источнике, содержит пересчет анализа в эквивалентную форму и определение класса воды по Пальмеру. Заполнение ее не требует подробных объяснений, а пересчет в эквивалентную форму нами детально рассматривался раньше. Следует только сделать такие замечания: тип источника (шурф, река и т. д.) на карточке только подчеркивается, при чем для различных видов источников берутся карточки разных цветов. Нами употребляются карточки четырех цветов: для

¹ В основу ее взята форма, предложенная С. А. Уклонским—Материалы для геохимической opt. cit.

Лицевая сторона карточки

Анализ №

Республика (край, область) _____ Район _____
 Местонахождение _____ Условия взятия пробы _____
 Шурф, скважина, колодец, родник, река, канал, озеро _____
 Время взятия пробы _____ 193 _____ г. Время производства анализа _____ 193 _____ г.

Ани- оны	Мг	Милл- эквив.	Милл- эквив.	Мг	Кати- оны	Мг	Милл- эквив.	%/о	С. кис. Сл. кис. Попр.	Щелочей Щел.-зем. Попр.	Г а з ы		Жесткость в нем. гр.
											название	мг/л	
Cl'					Na'						O		Общая
SO ₄ "					K'						CO ₂ (своб.)		Времен (карбон.)
CO ₃ "					Ca"						CO ₂ (агрес.)		Постоян.
HCO ₃ '					Mg'						H ₂ S		
NO ₃ '					NH ₄ '								Окисляемость (в кислороде)
NO ₂ '					Fe"								Реакция (pH)
SiO ₃ "					Al"								Плотн. остат.
S ₂					S ₂								Аналитик

Коллоиды { SiO₂ _____ Fe₂O₃ _____
 Fe₂O₃ + Al₂O₃ _____
 t°C воздуха _____ t°C воды _____ Цвет _____
 Запах _____ Прозрачность _____

шурфов, скважин и колодцев—один цвет, рек и каналов—другой, родников—третий, озер, болот—четвертый. При выборе цветов следует учесть необходимость контраста в такой степени, чтобы они легко замечались при вечернем освещении.

На оборотной стороне карточки помещены коэффициенты (ионной насыщенности, щелочн. коэффициент и т. д.), дающие возможность определять пригодность ее для различных целей.

Лабораторное оборудование

Для выполнения анализа воды по предлагаемой методике необходимо иметь следующее общее оборудование, кроме указанного при отдельных определениях:

1. Прибор для отбора проб воды	1 шт.	
2. Термометров воздушных	2	„ (1 запасн.)
3. „ водяных	2	„ „
4. Спиртовых лампочек	1	„ „
5. Деревянных держалок для пробир.	2	„ „
6. Штативов для пробирок	2	„ „
7. Штативов для бюреток (складных)	2	„ „
8. Таган складной	1	„ „
9. Примусов	1	„ „
10. Весов аптекарских с разновесами от 0,01 до 10 гр.	1	„ „
11. Прибор для определ. рН	1	„ „
12. Аппарат для перегонки воды (колба с холодильн.)	1	„ „
13. Асбестовых сеток	2	„ „
14. Зажимов Мора	5	„ „
15. „ Гофмана	4	„ „
16. Каучуковых груш с хлор.-кальц. труб.	1	„ „
17. Щеток для мытья посуды разных размеров	4	„ „
18. Ящичков для упаковки снаряж.	3	„ „

Сверх указанных при описании методики посуды и материалов нужно добавить следующее:

1. Воронки стеклян. диам. 7 см	2 шт.	
2. „ „ „ 12 см	2	„
3. Палочек стеклянных	5	„
4. Фарфоровых чашек	2	„
5. Слянок на 1 литр с прит. проб. для проб воды	2	„
6. Слянок в 1 литр с прит. проб. для дистиллированной воды	2	„
7. Пробок резиновых разных	20	„
8. „ корковых „	20	„
9. Лакмусовой бумаги синей	В зависимости от числа анализов	
10. „ „ „ красной	То же	
11. Фильтров диам. 9 см (бел. обвязки)	„	
12. Фильтровальной бумаги	20	лист.
13. Мази для смазки кранов.		

Для смазывания кранов лучше вместо часто употребляемого вазелина брать мазь, изготовленную по одному из приводимых ниже рецептов:

2 ч. ланолина и 1 часть белого воска сплавляются в фарфоровой чашке на небольшом огне. Или же: 7 частей каучука, 3 части вазелина и 1 часть парафина расплавляются в фарфоровой чашке при легком нагревании.

Проверка мерной посуды

Всю мерную посуду, предназначенную для работ, следует подвергнуть проверке, так как опыт показывает, что она не всегда достаточно тщательно калибруется. Это особенно важно при потреблении пипеток малых размеров, небольшая неточность которых при пересчете на литр может привести к большим ошибкам в определении. Операция проверки производится при помощи таблицы поправок Schösser'a (см. табл. 29). Таблица дает прибавку в миллиграммах для 1000 см³ при температуре в 15° и среднем барометрическом давлении в 760 мм (кубический коэффициент расширения стекла взят равным 0,000027 на каждый градус C). Поправки таблицы показывают число миллиграм-

Таблица 29.

t°	Десятые доли градуса									
	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239

мов, которые нужно отнять от 1000 гр воды, чтобы получить истинный литр при данной температуре. Для 0,5, 0,25 и т. д. литра поправки делятся соответственно на 2, 4 и т. д. Поправкой на температуру воздуха и изменение барометрического давления можно пренебречь, потому что величина ее ($< 0,02\%$) лежит в пределах точности аналитических определений.

Рассмотрим несколько конкретных примеров проверки калиброванной посуды:

1. Проверяется объем мерной колбы в 500 см³. Чистая сухая колба взвешивается, наполняется до метки дистиллированной водой, имеющей определенную температуру (предположим, 25°C), и снова взвешивается. Таким образом, определяется вес воды при данной температуре. Допустим, что вес оказался равным 497,5 гр. По таблице находим, что при 25°C 0,5 литра весит $500,0 - 1862 = 498,138$ гр.,¹ а один см³ 0,996276 (498,138 : 500). Следовательно, истинный объем колбы определится делением полученного веса воды на вычисленный вес одного см³ и будет равен 499,36 см³ ($497,5 : 0,996276$).

Таким образом, истинный объем проверенной колбы довольно близок к объему, указанному при калибровке.

2. Проверяется объем пипетки в 25 см³ при $t = 25^\circ\text{C}$.

В три стаканчика с пришлифованными крышками, предварительно высушенные и взвешенные, наливаются из проверяемой пипетки точные ее объемы дистиллированной воды, температура которой равна 25°C.

Выливание воды производится по стенке стаканчика, при чем после стечения всей воды нужно подождать 2—3 секунды, после этого в пипетке должно остаться небольшое количество воды, потому что она рассчитана на выливание. Взяв среднее из трех взвешиваний, определим вес объема воды; предположим, что он равен 24,5 гр. При разборе первого примера указывалось, что вес 1 см³ воды при $t = 25^\circ$ по таблице равен 0,996276 гр, следовательно, истинный объем пипетки определится: $24,5 : 0,996276 = 24,59$ см³.

Проверяется объем бюретки.

3. Бюретку удобнее всего проверить с помощью пипетки Оствальда. Пипетка каучуковой трубкой соединяется с бюреткой, к нижнему же концу ее тоже каучуковой трубкой присоединяется стеклянная трубка с оттянутым концом. Обе каучуковые трубки зажимаются зажимами. Устройство пипетки Оствальда и схема ее присоединения к бюретке видны из рисунка (см. рис. 9).

Операция проверки бюретки разбивается на две части:

1. Установление истинного объема пипетки Оствальда.

2. Проверка делений бюретки.



Рис. 9

¹ По таблице поправка равна 3,724 гр, но т. к. у нас колба в 0,5 литра, то эту поправку нужно разделить на два, следовательно, получим $3,724 : 2 = 1,862$ гр.

Истинный объем пипетки Оствальда (между делениями «а» и «b»), который колеблется около 2 см^3 , определяется путем взвешивания дистиллированной воды определенной температуры, занимающей этот объем.

Для этого наполняют бюретку водой известной температуры (предположим, $t=25^\circ$), открывают зажим «d», а если бюретка с краном, то сначала кран, и наполняют пипетку до метки «а», затем, открывая зажим «с», сливают воды до отметки «b» в стаканчик с притертой крышкой, уже заранее взвешенный. Стаканчик закрывается крышкой и взвешивается. Прделав такую операцию три раза, берут среднее арифметическое (напр., $A \text{ гр.}$) — это и будет вес воды объема пипетки¹. Так как один см^3 воды при $t=25^\circ$ весит $0,996276 \text{ гр.}$, то, деля полученный вес ($A \text{ гр.}$) на $0,996276$, получим истинный объем пипетки Оствальда. Предположим, что объем ее будет равен $1,99 \text{ см}^3$ ($A : 0,996276 = 1,99 \text{ см}^3$).

Проверка бюретки производится следующим образом: пипетка из бюретки наполняется водой до отметки «b», затем бюретка наполняется водой до нулевой черты. В дальнейшем помощью зажима «d» пипетка наполняется водой до черты «а», наконец, вода из пипетки выливается до отметки «b» в какой-нибудь стаканчик. После выпуска воды нужно подождать одну минуту и выпустить воду, собравшуюся выше «b». После этого берут отсчет по бюретке. Такие же наблюдения ведутся до тех пор, пока не опорожнится вся бюретка. В результате наблюдений получаются числа, при помощи которых выводятся поправки.

Показание бюретки	Истинный объем	Разность (поправка)
1,99	1,99	0
3,99	3,98	— 0,01 см^3
5,98	5,97	— 0,01 »
7,98	7,96	— 0,02 »
9,93	9,95	+ 0,03
		и т. д.

Для практического пользования поправками составляется таблица поправок:

Показание бюретки	Поправка
	0
2,0	— 0,01
4,00	— 0,01
6,00	— 0,02
8,00	+ 0,03
10,00	и т. д.

Поправки для нечетных показаний бюретки определяются интерполированием. Напр., если имеем показание бюретки $5,20$, то истинный объем будет отвечать:

$$5,20 - \frac{0,01 + 0,01}{2} = 5,20 - 0,01 = 5,19 \text{ см}^3$$

¹ Расхождение между отдельными взвешиваниями не должно быть более $0,001 \text{ гр.}$

Приложение 1

Интернациональные атомные веса наиболее распространенных химических элементов (установлены в 1931 г.)

Название	Условное обозначен.	Атомный вес	Название	Условное обозначен.	Атомный вес	Название	Условное обозначен.	Атомный вес
Азот	N	14,008	Кобальт	Co	58,97	Свинец	Pb	207,20
Алюминий	Al	26,97	Кремний	Si	28,06	Селен	Se	79,2
Аргон	A	39,88	Криптон	Kr	82,9	Сера	S	32,07
Барий	Ba	137,4	Ксенон	Xe	130,2	Серебро	Ag	107,88
Бериллий	Be	9,02	Литий	Li	6,94	Стронций	Sr	87,6
Бор	B	10,82	Магний	Mg	24,32	Сурьма	Sb	121,8
Бром	Br	79,92	Марганец	Mn	54,93	Теллур	Te	127,5
Ванадий	V	51,0	Медь	Cu	63,57	Титан	Ti	48,1
Висмут	Bi	209,0	Молибден	Mo	96,0	Углерод	C	12,0
Водород	H	1,0078	Мышьяк	As	74,96	Уран	U	238,2
Вольфрам	W	184,0	Натрий	Na	23,00	Фосфор	P	31,04
Гелий	He	4,00	Неон	Ne	20,2	Фтор	F	19,00
Железо	Fe	55,84	Никель	Ni	58,68	Хлор	Cl	35,46
Золото	Au	197,2	Олово	Sn	118,7	Хром	Cr	52,01
Иод	I	126,92	Осмий	Os	190,9	Цезий	Cs	132,8
Иридий	Ir	193,1	Палладий	Pd	106,7	Церий	Ce	140,2
Кадмий	Cd	112,4	Платина	Pt	195,2	Цинк	Zn	65,37
Калий	K	39,10	Радий	Ra	226,0	Цирконий	Zr	91,2
Кальций	Ca	40,07	Ртуть	Hg	200,6			
Кислород	O	16,00	Рубидий	Rb	85,5			

Приложение 2

Таблица коэффициентов для перехода от ангидритной формы выражения анализа в ионную форму

Ищут	Имеется	K	lg
Al ⁺⁺⁺	Al ₂ O ₃	0,5291	1,72357
CO ₃ ^{''}	CO ₂ связан.	1,3636	0,13470
Ca ⁺⁺	CaO	0,7146	1,85409
Fe ⁺⁺⁺	Fe ₂ O ₃	0,6994	1,84473
HCO ₃ [']	CO ₂ связан.	1,3865	0,14192
HCO ₃ [']	CO ₂ полусв.	1,3865	0,14192
HCO ₃ [']	CO ₃ ^{''}	1,0168	0,00723
K ⁺	K ₂ O	0,8302	1,91916
Mg ⁺⁺	MgO	0,6032	1,78044
NH ₄ [']	NH ₃	1,0588	0,02482
NO ₂ [']	N ₂ O ₃	1,2105	0,08296
NO ₂ [']	N ₂ O ₅	1,1481	0,05998
Na ⁺	Na ₂ O	0,7419	1,87035
SO ₄ ^{''}	SO ₃	1,1998	0,07912
SiO ₃ ^{''}	SiO ₂	1,2664	0,10257

Таблица

коэффициентов для перехода от солевой формы выражения анализа в ионную

Ищут	Имеется	К	lg	Ищут	Имеется	К	lg
CO ₃ ''	Ca CO ₃	0,5996	1,77786	K'	K Cl	0,5245	1,71971
CO ₃ ''	Fe CO ₃	0,5180	1,71433	K'	KH CO ₃	0,3906	1,59173
CO ₃ ''	Mg CO ₃	0,7116	1,85224	K.	K NO ₃	0,3867	1,58737
CO ₃ ''	K ₂ CO ₃	0,4341	1,63759	K'	K ₂ SO ₄	0,4488	1,65205
CO ₃ ''	Na ₂ CO ₃	0,4340	1,63749	Mg''	Mg Cl ₂	0,2884	1,46000
Ca''	Ca SO ₄	0,2944	1,46887	Mg''	Mg Cl ₂	0,2554	1,40722
Ca''	CaH PO ₄	0,2944	1,46894	Mg'	Mg(HCO ₃) ₂	0,0874	1,94151
Ca''	Ca (HCO ₃) ₂	0,2472	1,39305	Mg''	Mg SO ₄	0,2020	1,30541
Ca''	CaCl ₂	0,3610	1,55757	Na'	Na Cl	0,3934	1,59486
Ca''	Ca CO ₃	0,4004	1,60249	Na'	Na ₂ SO ₃	0,4340	1,63749
Fe''	Fe CO ₃	0,4820	1,68305	Na'	NaHCO ₃	0,2738	1,43743
Fe''	Fe (HCO ₃) ₂	0,3140	1,49693	Na'	Na NO ₂	0,3333	1,52284
Fe''	Fe SO ₄	0,3676	1,56538	Na'	Na NO ₃	0,2705	1,43217
HCO ₃ '	Ca (HCO ₃) ₂	0,7528	1,87668	Na'	Na ₂ SO ₄	0,3238	1,51026
HCO ₃ '	Fe (HCO ₃) ₂	0,6860	1,83632	SO ₄ '	Fe SO ₄	0,6324	1,80090
HCO ₃ '	KH CO ₃	0,6094	1,78490	SO ₄ '	K ₂ SO ₄	0,5512	1,74131
HCO ₃ '	Mg(HCO ₃) ₂	0,8338	1,92106	SO ₄ '	Mg SO ₄	0,7980	1,90200
HCO ₃ '	NaHCO ₃	0,7262	1,86106	SO ₄ '	Na ₂ SO ₄	0,6762	1,83008
K'	K ₂ CO ₃	0,5659	1,75274	SO ₄ '	Ca SO ₄	0,7056	1,84856

Приложение 4

Коэффициенты

для определения жесткости в нем. градусах

Соединение	К	Соединение	К	Соединение	К	Соединение	К
Ca Cl ₂	0,0505	Cl	0,0787	Mg CO ₃	0,0632	Mn O	0,0787
Ca CO ₃	0,0560	SO ₃	0,0699	Mg (HCO ₃) ₂	0,0386	Fe O	0,0781
Ca (HCO ₃) ₂	0,0344	SO ₄	0,0583	Mg SO ₄	0,0466	Fe ₂ O ₃	0,0526
Ca SO ₄	0,0412	SiO ₂	0,0935	CO ₂	0,1272		
Mg Cl ₂	0,0588	Mg O	0,1401				

Пример вычислений

Из солей, образующих жесткость, в анализе даны: Ca (HCO₃)₂ — 100,0 мг/л. и CaSO₄ — 50 мг/л. Жесткость (общая) воды равна: $(0,0344 \times 100,0) + (0,0412 \times 50,0) = 3,44 + 2,06 = 5,50$ нем. град; при этом постоянная жесткость — 206 нем. град., а временная — 3,44 нем. град.

Автор

Приложение 5

Грамм-эквиваленты некоторых веществ

Название вещества	Химическая формула	Часть, отвечающ. гр.-эквиваленту	Молекулярный вес	Эквивалентный вес
Аммиак	NH_3	1	17,03	17,03
Аммоний щавелево-кислый	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	142,10	71,05
Калий марганцево-кислый	KMnO_4	$\frac{1}{5}$	158,03	31,61
Кальций щавелево-кислый	CaC_2O_4	$\frac{1}{2}$	128,07	64,04
Натрий серноватисто-кислый	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	248,05	248,05
Натрий углекислый	Na_2CO_3	$\frac{1}{2}$	106,00	53,00
" двууглекислый	NaHCO_3	$\frac{1}{2}$	84,01	42,005
Б у р а	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	381,22	190,61
Натрий щавелево-кисл.	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\frac{1}{2}$	133,96	66,98
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$	126,05	63,03

Приложение 6

Растворимость

при комнатной температуре некоторых часто встречающихся в воде солей¹

Формула	t°C	Грамм безводного вещества в 100 гр раствора
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	42,7
CaCO_3	25	0,0014
Ca(OH)_2	20	0,123
CaSO_4	18	0,202
KCl	20	25,5
K_2CO_3	"	52,8
KHCO_3	"	24,9
K_2SO_4	"	10,03
MgCl_2	"	35,3
MgSO_4	"	26,2
MgCO_3	"	0,0094
NaCl	"	26,39
Na_2CO_3	"	17,8
NaHCO_3	"	8,76
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	16,1
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	30,9
Na_2SO_4 (ромбический)	19	34,7

¹ Спутник химика по „Chemiker-Kalender“. Том II, 1932 г.

Таблица

пределных величин для минеральных вод по Гинтц'у и Грюнхут'у.

1. Общее количество растворенных веществ	1000 м/г
2. Свободный ангидрид угольной кислоты (CO ₂)	250 "
3. Лития (Li ⁺)	1 "
4. Стронция (Sr ⁺⁺)	10 "
5. Бария (Ba ⁺⁺)	5 "
6. Железа (Fe ⁺⁺ или Fe ⁺⁺⁺)	10 "
7. Брома (Br ⁻)	5 "
8. Иода (I ⁻)	1 "
9. Фтора (F ⁻)	2 "
10. Мышьяковой кислоты (HAsO ₄ ⁻)	1,3 "
11. Мышьяковистой кислоты (HAsO ₃ ⁻)	1 "
12. Серы (гидросульфидный ион+тиосульфатный+сероводород) . .	1 "
13. Температура	+20°C

Если одна из этих величин будет превзойдена, то данная вода может рассматриваться как минеральная.

Приложение 8

Константы диссоциации
некоторых кислот и оснований при комнатной темпера-
туре (около 20°C)

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

Название	Фаза диссоциаций	K _a
Азотистая кислота	—	4.10 ⁻⁴
Борная "	—	6.10 ⁻¹⁰
Мышьяковая "	Первая	5.10 ⁻³
" "	Вторая	8.3.10 ⁻⁸
Мышьяковистая "	—	6.10 ⁻¹⁰
Серная "	Вторая	1,7.10 ⁻²
Сероводород	Первая	5,7.10 ⁻⁸
"	Вторая	1,2.10 ⁻¹⁵
Угольная кислота	Первая	3.10 ⁻⁷
" "	Вторая	4,5.10 ⁻¹¹
Фосфорная "	Первая	8.10 ⁻³
" "	Вторая	7,5.10 ⁻⁸
" "	Третья	5.10 ⁻¹³
Щавелевая "	Первая	5,7.10 ⁻²
" "	Вторая	6,1.10 ⁻⁵
Янтарная "	Первая	6,5.10 ⁻⁵
" "	Вторая	2,7.10 ⁻⁶
Аммиака	—	1,75.10 ⁻⁵

¹ Кольтгоф. Объемный анализ. Теоретические основы.

Приложение 9

Веса и объемы

некоторых газов при 0° и давлении 760 мм

Название газа	1 см ³ весит мг	1 мг имеет объем в см ³
Кислород	1,429	0,700
Водород	0,0899	11,124
Азот	1,251	0,799
Сероводород	1,539	0,650
Аммиак	0,771	1,297
Углекислота	1,977	0,506
Воздух	1,293	0,774

Приложение 10

Относительная плотность воды¹

Масса 1 см³ воды при 4° принята за единицу

t°	Плотность	t°	Плотность	t°	Плотность
0	0,99987	19	0,99843	37	0,99336
1	0,99993	20	0,99823	38	0,99299
2	0,99997	21	0,99802	39	0,99262
3	0,99999	22	0,99780	40	0,99224
4	1,00000	23	0,99756	41	0,99186
5	0,99999	24	0,99732	42	0,99147
6	0,99997	25	0,99707	43	0,99107
7	0,99993	26	0,99681	44	0,99066
8	0,99988	27	0,99654	45	0,99025
9	0,99981	28	0,99626	46	0,98982
10	0,99973	29	0,99597	47	0,98940
11	0,99963	30	0,99567	48	0,98896
12	0,99952	31	0,99537	49	0,98852
13	0,99940	32	0,99505	50	0,98807
14	0,99927	33	0,99473	51	0,98762
15	0,99913	34	0,99440	52	0,98715
16	0,99897	35	0,99406	53	0,98669
17	0,99880	36	0,99371	54	0,98621
18	0,99862			55	0,98573

¹ Д. Гамильтон и С. Симпсон. Вычисление по количественному химическому анализу.

Таблицы

растворов кислот и щелочей

d — удельный вес;

a — количество см³ концентрированного раствора (или гр КОН, NaOH), которые должны быть добавлены к 100 см³ воды;

б — объем конечного раствора;

N — нормальность;

г — количество граммов безводного вещества в 100 гр раствора.

 H_2SO_4 d=1,84; 96%;

прибл. 36,8 N

d	a	б	N	г	d	a	б	N	г
1,05	4,4	103,0	1,6	7,4	1,40	56,7	146,0	14,3	50,1
1,10	9,3	106,7	3,2	14,4	1,45	69,5	157,0	16,3	55,0
1,15	14,7	110,7	4,9	20,9	1,50	85,5	171,0	18,3	59,8
1,20	21,0	115,5	6,7	27,3	1,55	104,0	188,0	20,4	64,3
1,25	27,9	121,2	8,5	33,4	1,60	128,0	209,0	22,4	68,7
1,30	36,2	128,2	10,4	39,2	1,65	159,0	238,0	24,6	73,0
1,35	45,6	135,6	12,4	44,8	1,70	202,0	277,0	26,8	77,2

 HNO_3 d=1,42; 69,8% (прибл. 15,7 N) HCl d=1,19; 37%;

прибл. 12 N

d	a	б	N	г
1,05	10,4	109,5	1,5	9,0
1,10	22,9	120,5	3,0	17,1
1,15	38,9	135,0	4,5	24,8
1,20	61,0	155,5	6,2	32,3
1,25	93,5	186,0	7,9	39,8
1,30	150,0	241,0	9,8	47,5
1,35	281,0	369,0	12,0	55,8

d	a	N	г
1,02	10,55	1,15	4,13
1,04	23,8	2,3	8,16
1,06	41,3	3,5	12,2
1,08	65,0	4,8	16,2
1,10	99,0	6,0	20,0
1,12	151,0	7,3	23,8
1,14	250,0	8,6	27,7
NH_3 d=0,88; 35%; прибл. 18 N			
0,98	18	2,8	4,8
0,96	45	5,6	9,9
0,94	92	8,6	15,6
0,92	187	11,8	21,8
0,90	483	15,0	28,3

NaOH (98%)

KOH (86%)

d	a	б	N	Г	a	б	N	Г
1,05	4,75	99,7	1,15	4,4	6,85	102	1,04	5,5
1,10	10,0	99,9	2,45	8,9	14,5	104	2,13	10,9
1,15	15,85	100,6	3,85	13,4	23,0	107	3,30	16,1
1,20	22,4	101,8	5,4	17,9	32,7	111	4,53	21,2
1,25	29,7	103,6	7,0	22,5	43,6	115	5,81	26,1
1,30	38,1	106,0	8,8	27,0	56,2	120	7,16	30,9
1,35	48,0	109,5	10,7	31,8	70,7	126	8,56	35,6
1,40	60,0	114,2	12,8	36,7	87,0	134	10,0	40,0
1,45	74,0	120,0	15,1	41,7	107,0	143	11,5	44,5
1,50	90,5	127,8	17,6	47,0	131,0	154	13,1	48,8

Проект норм состава природных вод, применяемых для за- творения бетона и служащих средой для бетона

Настоящие нормы относятся только к природным водам. Для сточных вод (промышленных и бытовых), действующих на бетонные и железобетонные сооружения, должны быть разработаны специальные нормы.

Нормы распространяются на бетонные и железобетонные сооружения.

А. Вода как среда для бетона

1. Для плотных бетонов на портланд-цементе устанавливаются следующие допустимые нормы примесей, при отклонении от которых вода должна считаться агрессивной:

а) агрессивной должна считаться вода при временной жесткости до 24 немецких градусов с РН меньше 7,0 и при жесткости свыше 24 градусов с РН меньше 6,7 (при больших водородных показателях оценка воды производится в соответствии с нормами, указанными ниже);

б) агрессивной должна считаться вода, имеющая временную жесткость менее 6 немецких градусов;

в) агрессивной должна считаться вода, содержащая сравнительно чистые растворы гипса, с содержанием SO_4 более 250 мг/л и $\text{Na}+\text{Mg}$ менее 60 мг/л;

г) агрессивной должна считаться вода, содержащая свободную углекислоту (определенную методом титрования воды раствором едкого натра и фенол-фталейном в качестве индикатора) в количестве, большем приведенного в таблице.

Предельная цифра таблицы (свободной CO_2 в мг/л) берется с учетом временной жесткости воды и содержания в ней сульфатов и хлоридов.

Содержание последних берется как сумма имеющегося количества SO_4 и Cl .

Предельное содержание свободной CO_2 (в мг/л)

Жесткость в немецких гра- дусах	Сумма SO_4+Cl		
	Менее 300 мг/л	От 300 до 600 мг/л	От 600 до 1000 мг/л
6—12	20	18	15
12—16	40	39	34
16—20	70	62	55
20—24	110	90	80
24—30	150	120	100

Примечания:

1. При содержании в воде MgO в количестве, большем половины содержания CaO (MgO 0,5 CaO), предельные цифры для свободной CO_2 берутся в том же столбце, но строчкой выше той, которая соответствует данной жесткости воды.

2. Под плотным бетоном понимается бетон с водоцементным отношением не более 0,65, с расходом цемента на 1 м³ бетона не менее 250 кг при ручной укладке и не менее 220 кг при вибрировании. Подбор

материалов, расчет состава и укладка бетона должны обеспечить полную плотность свежееуложенной бетонной смеси, проверяемую по сумме абсолютных объемов материалов и объемному весу бетона после укладки.

II. Оценка количества воды, содержащей сульфаты и хлориды в количестве, большем указанного в таблице, а также для всех случаев загрязнения, не предусмотренных § 1, производится соответствующими институтами и лабораториями на основании данных химического анализа для каждого данного случая в индивидуальном порядке.

III. Для плотных бетонов на пуццолановом портланд-цементе (цемента заводского приготовления) нормы допустимых примесей, приведенные в § 1 п. «в», увеличиваются, а в п. «б» уменьшаются в три раза, а для пуццолановых портланд-цементов построечного изготовления в 1,5 раза.

Нормы § 1 п.п. «а» и «г» остаются без изменения.

Примечание. Нормы допустимых примесей для воды при шлако-портланд-цементе марки <150—200> принимаются те же, что и для портланд-цемента. Шлако-портланд-цемент марки <250> и выше приравнивается к пуццолановому портланд-цементу.

IV. Если агрессивность воды не позволяет применить ни портланд-цемента, ни другого более стойкого цемента, для обеспечения долговечности сооружения следует принять меры к защите поверхности бетона от действия воды (путем штукатурки, покраски, битуминозной изоляции поверхности и т. п.), согласно особой инструкции, учитывая скорость течения воды и колебания ее уровня.

V. Для бетонных сооружений в морской воде желательно применять пуццолановые портланд-цементы, содержащие менее 4% Al_2O_3 в клинкере.

В. Вода для затворения бетона

Для затворения бетона может применяться водопроводная питьевая вода, а также любая природная вода, имеющая водородный показатель РН не менее 4, т. е. не дающая покраснения лакмусовой бумаги и не содержащая сульфатов свыше 1500 мг/л в расчете на SO_4 .

Сточные воды, содержащие жиры, растительные масла, сахар, кислоты и др., не допускаются для затворения бетона. Природные воды должны браться для затворения бетона из мест, достаточно удаленных от мест попадания сточных вод.

В сомнительных случаях пригодность воды для затворения бетона может проверяться путем сравнительных испытаний образцов на данной воде и на питьевой, допуская к применению воду, не вызывающую снижения прочности более чем на 10 % за срок твердения не менее 60 дней во влажной среде.

На болотную воду распространяются все вышеуказанные условия.

Морская вода и другие соленые воды допускаются для растворения бетона, за исключением бетона, идущего на возведение жилых зданий, и за исключением железобетона в особых климатических условиях (жаркий сухой климат).

Бетон на глиноземистом цементе не может затворяться соленой водой.

Для поливки бетона следует применять ту же воду, что и для затворения бетона.¹

¹ Резолюция расширенного совещания по коррозии бетона. Москва. 3—5 марта 1936 г. Академия наук Союза ССР.

Содержание

	тр.
Предисловие проф. А. С. Уклонского	3
Введение	6
Глава I. Методы производства анализа	
Общие замечания к анализу	9
Порядок выполнения анализа	10
Качественные определения	—
Количественные определения	13
Определение концентрации водородных ионов	—
Определение органических веществ (окисляемости)	25
Газы, растворенные в воде	27
1. Кислород	—
а) определение кислорода по Винклеру	—
б)	—
видоизмененному Риделем и Стюартом	31
в) Определение потери кислорода	32
2. Углекислота	—
а) определение общего количества свободной углекислоты титрованием щелочью	34
б) определение общего количества свободной углекислоты при помощи номограммы	35
в) определение агрессивной углекислоты по Гейеру	36
г) определение агрессивной углекислоты вычислением	37
д) определение карбонатной углекислоты	39
е) бикарбонатной	—
3. Определение сероводорода	41
аммиака	42
4. Определение азотистой кислоты	44
азотной	46
железа	47
хлора по Мору	49
5. Серная кислота	51
а) определение серной кислоты с хлористым барием	—
б) иодометрическим методом	52
в) бензидиновым	54
г) с пальмитатом калия	56
д) измерением объема осадка сернокислого бария	—
6. Жесткость воды	58
а) определение жесткости по Бляхеру	59
б) Варта-Пфейферу	61
7. Кальций%	62
а) определение кальция по Винклеру	—
б) титрованием перманганатом	63
8. Магний	66
а) Определение магния вычислением	66
б) объемным методом	66
Глава II. Способы выражения результатов анализа воды	
Выражение результатов анализа воды	69

Пересчеты данных анализа	80
Проверка точности анализа	82

Глава III. Оценка воды для различных целей

Вода, как среда для бетона	84
" для затворения бетона	89
" для питья и хозяйственных целей	90
" ирригации	95
Вода для молочных заводов	97
Вода для питья животных	98
" тракторов	99
" котельных установок	100
" промышленных целей	109

Глава IV. Приготовление титрованных растворов

Общие соображения	113
Приготовление растворов соляной кислоты	115
" " щелочей	116
" " щавелевой кислоты	117
" " перманганата	117
" " гипосульфита	119
" " пальмитата калия	120
" " щавелево-кислого аммония	121
" " соды	121

Глава V. Рабочий журнал и оборудование лаборатории

Рабочий журнал и карточка	122
Лабораторное оборудование	128
Проверка мерной посуды	129
Приложения	132

Ответственный редактор Г. И. Антокольский.
Технический редактор Е. П. Глаголева.

Сдано в производство 2/X 1936 г. Подписано к печати 29/1 37 г. Тираж 2000+52 экз
Узлит 1522 Размер Б₃. 9 печ. лист. Заказ 2367.

Типография Узполиграфкомбината [REDACTED] Ташкент—1937 г. *