

Е.В.АЛЕКСЕЕВСКИЙ  
Р.К.ГОЛЬЦ·А.П.МУСАКИН

---

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГОСХИМИЗДАТ  
1953

Е. В. АЛЕКСЕЕВСКИЙ, Р. К. ГОЛЬЦ, А. П. МУСАКИН

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ДОЦ. А. П. МУСАКИНЫМ

*Допущено Министерством высшего образования СССР в качестве  
учебника для химико-технологических вузов и факультетов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ЛЕНИНГРАД

1953

МОСКВА

<http://chemistry-chemists.com>

Книга составлена применительно к учебной программе химико-технологических ВУЗов и факультетов и может также служить учебным пособием для студентов нехимических высших учебных заведений и химических техникумов.

### К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:  
Ленинград, Невский, 28, Ленгосхимиздат*

Редактор *З. И. Грива*

Техн. редактор *Е. Я. Эрлих*

Сдано в производство 5/II 1953 г.

М-15630

Уч.-издат. листов 44,11

Тираж 25 000

Подписано к печати 18/IV 1953 г.

Количество печ. зн. в 1 печ. л. 44110

Заказ № 142

Цена 14 руб. 25 коп.

Бумага  $60 \times 92 \frac{1}{16} = 20$  бум. л. = 40 печ. л.

4-я типография им. Евг. Соколовой Союзполиграфпрома Главиздата Министерства Культуры СССР.  
Ленинград, Измайловский пр., 29.

<http://chemistry-chemists.com>

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   | Стр. |
|---|------|
| Предисловие к первому изданию . . . . .                                 | 9    |
| Предисловие к четвертому изданию . . . . .                              | 9    |
| <b>Введение.</b> I. Общий обзор методов количественного анализа . . . . | 11   |
| II. Точность количественного анализа . . . . .                          | 19   |

### I. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

*Доц. Р. К. Гольц, доц. А. П. Мусакин*

|   |            |
|---|------------|
| <b>Глава I. Методы весового анализа . . . . .</b>   | <b>29</b>  |
| § 1. Предмет весового анализа — 29. § 2. Реакции и реактивы, применяемые в весовом анализе — 33. § 3. Методы весового определения различных элементов — 40. § 4. Методы анализа сложных веществ — 43.   |            |
| <b>Глава II. Теория весового анализа . . . . .</b>  | <b>48</b>  |
| § 1. Средняя проба и навеска — 48. § 2. Растворение навески — 51. § 3. Осаждение — 54. § 4. Фильтрование и промывание осадков — 76. § 5. Прокаливание осадков — 81.   |            |
| <b>Глава III. Общие приемы весового анализа . . . . .</b>   | <b>82</b>  |
| § 1. Весы и взвешивание — 82. § 2. Посуда — 115. § 3. Приемы анализа — 125.   |            |
| <b>Глава IV. Примеры весовых определений . . . . .</b>  | <b>145</b> |
| § 1. Определение $Ba^{++}$ — 145. § 2. Определение $Al^{+++}$ — 148. § 3. Определение $Ca^{++}$ — 155. § 4. Определение $Mg^{++}$ — 160. § 5. Определение $PO_4^{'''}$ — 168. § 6. Определение $Ca^{++}$ и $Mg^{++}$ при совместном их присутствии — 168. § 7. Определение $Cl'$ — 173. § 8. Определение $Ag'$ — 176. § 9. Определение серы в пирите — 176. § 10. Определение серы в угле — 181. § 11. Определение $SiO_2$ в силикате — 183. § 12. Полный анализ силиката — 191. § 13. Вода в силикатах и других веществах — 198. § 14. Анализ известняков — 199. |            |
| <b>Глава V. Расчеты по весовому анализу . . . . .</b>   | <b>201</b> |
| § 1. Общие указания — 201. § 2. Задачи — 202.   |            |



## II. ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Доц. А. П. Мусакин

### А. МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

#### Глава I. Методы объемного анализа . . . . . 211

§ 1. Предмет объемного анализа — 211. § 2. Объемно-аналитические методы — 215. § 3. Методы объемного определения различных элементов — 218.

#### Глава II. Общие приемы объемного анализа . . . . . 223

§ 1. Рабочий раствор и его концентрация (титр) — 224. § 2. Реакции титрования и точка эквивалентности — 227. § 3. Измерение объемов — 231. § 4. Ошибки объемно-аналитических определений — 245.

#### Глава III. Расчеты по объемному анализу . . . . . 247

§ 1. Общие указания — 247. § 2. Титр по рабочему веществу — 248. § 3. Титр по определяемому веществу — 250. § 4. Молярность — 251. § 5. Нормальность — 253. § 6. Выбор метода расчета и расчеты косвенных титрований — 258. § 7. Приготовление и разбавление растворов — 260. § 8. Задачи — 261.

### Б. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

#### Глава IV. Теория метода нейтрализации . . . . . 268

§ 1. Общие сведения — 268. § 2. Титрование сильной кислоты сильной щелочью — 268. § 3. Титрование слабой кислоты сильной щелочью — 276. § 4. Титрование слабой щелочи сильной кислотой — 286. § 5. Титрование многоосновных кислот (или многокислотных оснований) — 289. § 6. Уравнения кривых титрования — 293. § 7. Индикаторы — 298. § 8. Ошибки титрования — 308. § 9. Задачи — 313.

#### Глава V. Применение метода нейтрализации . . . . . 315

§ 1. Приготовление рабочих растворов — 315. § 2. Определение концентраций рабочих растворов — 316. § 3. Определение сильных кислот и сильных оснований — 323. § 4. Определение слабых кислот и слабых оснований — 324. § 5. Определение многоосновных кислот и многокислотных оснований — 325. § 6. Анализ смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 326. § 7. Анализ смеси  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 328. § 8. Определение жесткости воды — 329. § 9. Определение  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{PO}_4^{'''}$  — 330. § 10. Определение соединений азота — 332. § 11. Другие случаи применения метода нейтрализации — 334.

*В. МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ***Глава VI. Теория метода окисления-восстановления . . . . . 335**

§ 1. Общие сведения — 335. § 2. Ионно-электронные уравнения — 336. § 3. Последовательный ход реакций окисления-восстановления — 339. § 4. Скорость реакций — 340. § 5. Влияние ионов водорода — 343. § 6. Обратимость реакций — 344. § 7. Окислительно-восстановительный потенциал — 345. § 8. Кривые титрования и ошибки титрования — 348. § 9. Индикаторы — 355.

**Глава VII. Перманганатометрия . . . . . 356**

§ 1. Приготовление рабочего раствора — 356. § 2. Определение титра раствора  $\text{KMnO}_4$  — 357. § 3. Определение щавелевой кислоты — 358. § 4. Определение железа — 359. § 5. Определение нитритов — 364. § 6. Определение хлоратов (обратное титрование окислителей) — 365. § 7. Определение кальция — 367.

**Глава VIII. Иодометрия . . . . . 369**

§ 1. Приготовление рабочих растворов — 369. § 2. Определение титра растворов тиосульфата и иода — 371. § 3. Определение бихромата. Определение свинца и сульфатов — 373. § 4. Определение мышьяка — 374. § 5. Определение меди — 376. § 6. Определение окислителей по хлору — 377.

**Глава IX. Другие методы окисления-восстановления . . . . . 378**

§ 1. Титрование бихроматом калия. Определение железа — 379. § 2. Применение нескольких окислителей и восстановителей. Определение марганца, хрома и ванадия — 380. § 3. Применение бромата калия — 384.

*Г. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ***Глава X. Теория метода осаждения и комплексобразования 387**

§ 1. Общие сведения — 387. § 2. Обратимость реакций осаждения. Кривые титрования — 389. § 3. Индикаторы — 394. § 4. Образование коллоидных растворов — 396. § 5. Загрязнение осадков вследствие адсорбции — 397. § 6. Метод комплексобразования — 398.

**Глава XI. Аргентометрия . . . . . 400**

§ 1. Приготовление рабочего раствора  $\text{AgNO}_3$  — 400. § 2. Титр азотнокислого серебра — 401. § 3. Определение галогенидов — 404.

**Глава XII. Меркуриметрия . . . . . 404**

§ 1. Рабочий раствор и индикатор — 404. § 2. Определение титра рабочего раствора. Определение хлоридов — 405. § 3. Применение других ртутных солей — 405.

### III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### А. ЭЛЕКТРОВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

Доц. Р. К. Гольц

#### Глава I. Теория электровесового анализа . . . . . 407

§ 1. Процесс электролиза — 407. § 2. Законы электролиза — 409.  
§ 3. Коэффициент полезного действия тока — 410. § 4. Напряжение — 411. § 5. Электродный потенциал — 411. § 6. Нормальный потенциал — 415. § 7. Перенапряжение — 417. § 8. Требуемое напряжение источника тока — 418. § 9. Сила и плотность тока — 419. § 10. Основы ускоренного электролиза — 421. § 11. Разделение элементов и влияние водородных ионов — 422.

#### Глава II. Примеры электроаналитических определений . . . . 425

§ 1. Приборы для электроанализа — 425. § 2. Определение меди — 429. § 3. Определение никеля — 432. § 4. Определение свинца — 434. § 5. Разделение меди и никеля — 436. § 6. Задачи — 436.

#### Глава III. Метод внутреннего электролиза. Доц. С. П. Шайкин 437

#### Б. ЭЛЕКТРООБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Проф. Е. В. Алексеевский

#### Глава IV. Потенциометрическое измерение концентраций ионов 440

§ 1. Общие сведения — 440. § 2. Измерение электродвижущей силы — 441. § 3. Определение pH водородным электродом — 443. § 4. Хингидронный метод определения pH — 444. § 5. Стекланный электрод — 445.

#### Глава V. Потенциометрическое титрование . . . . . 446

§ 1. Общие сведения — 446. § 2. Общий метод потенциометрического титрования — 446. § 3. Другие методы потенциометрического титрования — 448.

#### Глава VI. Кондуктометрическое титрование . . . . . 450

§ 1. Общие сведения — 450. § 2. Определение электропроводности раствора — 451.

#### В. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Доц. С. П. Шайкин

§ 1. Общие сведения — 454. § 2. Устройство и принцип действия полярографа — 456. § 3. Теоретические основы полярографического метода анализа — 459. § 4. Условия полярографического анализа — 462. § 5. Примеры полярографических определений — 465. § 6. Пример полярографического анализа — 466. § 7. Амперометрическое или полярометрическое титрование — 466.

## IV. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## А. КОЛОРИМЕТРИЯ

Проф. Е. В. Алексеевский

|   |     |
|---|-----|
| Глава I. Теория и методы колориметрии . . . . . | 470 |
|---|-----|

§ 1. Введение — 470. § 2. Теоретические основы колориметрии — 473. § 3. Влияние различных факторов — 477. § 4. Колориметры — 481. § 5. Фотоколориметры — 485. § 6. Вычисления при колориметрировании — 492.

|   |     |
|---|-----|
| Глава II. Примеры колориметрических определений . . . . . | 494 |
|---|-----|

§ 1. Определение титана — 494. § 2. Определение марганца — 495. § 3. Определение алюминия — 496. § 4. Определение меди — 497. § 5. Определение железа — 498. § 6. Определение свинца — 501. § 7. Определение ртути — 502. § 8. Определение висмута — 502. § 9. Определение ванадия — 502. § 10. Определение аммиака — 503. § 11. Определение азотистой кислоты — 504. § 12. Определение фосфорной и кремневой кислот — 505. § 13. Определение мышьяка — 507.

|   |     |
|---|-----|
| Глава III. Колориметрическое определение pH . . . . . | 508 |
|---|-----|

§ 1. Общие сведения — 508. § 2. Индикаторные методы определения pH — 510.

## Б. НЕФЕЛОМЕТРИЯ

512

Проф. Е. В. Алексеевский

## В. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

514

Доц. А. П. Мусакин

## V. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Проф. Е. В. Алексеевский

|  |     |
|--|-----|
| Глава I. Теория газового анализа . . . . . | 518 |
|--|-----|

§ 1. Общие сведения — 518. § 2. Основные положения и газовые законы — 520.

|  |     |
|--|-----|
| Глава II. Приборы газового анализа . . . . . | 524 |
|--|-----|

§ 1. Приборы для отбора проб газа — 524. § 2. Приборы для измерения объемов газов — 527. § 3. Сосуды с поглотителями — 533. § 4. Приборы для сжигания газов — 535. § 5. Аппараты для газового анализа — 538.

|  |     |
|--|-----|
| Глава III. Методика газового анализа . . . . . | 548 |
|--|-----|

§ 1. Совместимые и несовместимые в смесях газы — 548. § 2. Методы определения — 548. § 3. Определение  $\text{CO}_2$  — 549. § 4. Определение  $\text{O}_2$  — 550. § 5. Определение  $\text{CO}$  — 551. § 6. Определение  $\text{H}_2$  — 552. § 7. Определение непредельных (тяжелых) углеводородов — 554. § 8. Определение  $\text{CH}_4$  и прочих предельных углеводородов — 557. § 9. Определение азота и других недействительных газов — 558. § 10. Определение содержания вредных примесей в воздухе — 560. § 11. Систематический ход анализа газовых смесей — 563. § 12. Примеры газообъемных определений — 574. § 12. Задачи и вопросы — 581.

# VI. ОБЩИЙ ОБЗОР

Доц. А. П. Мусакин

Стр.

583

Методы определения элементов — 588. Методы разделения элементов — 597. Схемы некоторых анализов — 613.

Приложение (таблицы) . . . . .

Множители (факторы) весового анализа — 620. Эквиваленты объемного анализа — 621. Плотность сильных кислот — 622. Плотность растворов едких кали и натрия — 624. Плотность раствора аммиака — 624. Константы диссоциации некоторых слабых кислот и оснований — 625. Произведения растворимости некоторых солей — 626. Приближенные значения коэффициентов активности — 626. Логарифмы и антилогарифмы — 627.

Предметный указатель . . . . . 633

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Среди химических дисциплин, преподаваемых в высшей химической школе, количественный анализ является заключительной главой курса общей (неорганической) химии. Поэтому приступающий к изучению количественного анализа должен иметь достаточный запас сведений из курса общей химии и навыки, приобретенные в лаборатории качественного анализа.

При составлении книги мы руководствовались необходимостью достаточного ознакомления учащихся со всеми отделами современного количественного анализа. Помимо классических методов количественного анализа — весового и объемного, в книге отведено место некоторым другим методам, получившим большое значение в аналитической химии (электроанализ, колориметрия и нефелометрия, газовый анализ).

Книга составлена применительно к программе Ленинградского химико-технологического института имени Ленинградского Совета.

Обязательные главы и параграфы напечатаны обычным шрифтом, необязательные — петитом.

Так как отдельные части книги составлялись разными лицами, они по форме изложения несколько отличаются одна от другой.

*Е. Алексеевский*

Ленинград, 20 апреля 1935 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Четвертое издание „Количественного анализа“, по сравнению с третьим изданием, вышедшим в 1948 г., значительно дополнено и переработано.

*Введение.* Даны краткие сведения по истории развития количественного анализа; подробнее изложен вопрос о точности анализа.

*Весовой анализ.* Добавлен общий обзор разнообразных методов весового анализа, в котором дана краткая характеристика реакций и реактивов, применяемых в анализе, методов весового определения различных элементов (по группам периодической системы) и методов анализа сложных веществ.

Теория весового анализа выделена в специальную главу, и материал значительно расширен.

Добавлено описание различных типов весов: автоматических АДВ-200, микроаналитических — ВМ-20 и технических Т-1-1.

Дано краткое описание методов полумикровесового анализа. Внесены некоторые исправления в описание методов определения  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ .

*Объемный анализ.* Так же как и в весовом анализе дан общий обзор методов определения различных элементов по группам периодической системы.

Введено краткое описание полумикрообъемного метода анализа.

В главах по теории объемного анализа (гл. IV, VI и X) даны (опубликовываемые впервые) общие уравнения кривых титрования и уравнения ошибок титрования для любых случаев в том числе и для случая титрования смеси различных веществ. Внесен ряд исправлений в раздел теории метода окисления и восстановления. Приведены некоторые сведения по теории метода комплексообразования.

Добавлен метод меркуриметрии.

*Электроанализ.* Сделаны некоторые исправления при изложении теории электроанализа. Дана методика электроанализа с неплатиновыми катодами (в частности впервые предложено применение омедненных стальных катодов).

*Полярографический анализ.* Введено описание визуального полярографа, который может быть собран из обычных лабораторных приборов, а также добавлены примеры применения амперометрического титрования.

*Колориметрия.* Подробнее изложена теория метода, а также расширен раздел фотоколориметрии.

*Газовый анализ.* Кратко описаны приборы для полумикрогазового анализа и прибора ВТИ для полного анализа газов.

*Общий обзор.* Расширен раздел касающийся схем разделения элементов. Общая характеристика методов анализа связывается с периодическим законом Д. И. Менделеева.

А. Мусакин

Ленинград, январь, 1953 г.

## ВВЕДЕНИЕ

### ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Задачей количественного анализа является точное определение количественных соотношений составных частей в веществе: например, определение процентного состава вещества, концентрации раствора (количества вещества в единице объема раствора) и т. п.

Обычно, в результате предварительного качественного анализа, или из других предварительных данных, перед выполнением количественного анализа бывает известен качественный состав вещества, т. е. наличие элементов, а иногда соединений, находящихся в веществе. При этом бывает известно и приблизительное содержание составных частей: например, находится ли составная часть в большом, среднем, или малом количестве, или в виде следов; будет ли содержание определяемой составной части  $\sim 90\%$ ,  $\sim 50\%$ ,  $\sim 10\%$  или меньше  $1\%$  и т. п.

Ориентировочные анализы, с определением приблизительного содержания составных частей, производились давно.

Так, в России уже в XVI—XVII вв. производились анализы руд, порохов, солей, красок и т. п. Однако эти анализы имели случайный характер, и определения не могли быть сделаны точно.

При количественном анализе содержание составных частей точно измеряют теми или иными приборами, с использованием тех или иных реакций. Это стало возможным, когда были открыты законы, устанавливающие количественные соотношения при химических реакциях.

В середине XVIII в. Ломоносов впервые применил весы и взвешивание для контроля количественной стороны химических превращений и экспериментально доказал, сформулированный им ранее, закон сохранения массы. Таким образом, была заложена важнейшая основа количественного химического анализа.

Позже Лавуазье определил количественный состав ряда веществ, например, воды, углекислого газа и некоторых органических веществ. Он подтвердил экспериментально закон сохранения массы и установил, что горение является соединением вещества с кислородом.

Применение различных измерений при изучении химических превращений привело к возникновению как химических, так и физико-химических методов анализа. Например, Ломоносов описал принципы и приемы анализа руд и нерудных ископаемых и т. п.



С самого начала XIX в., на основании многочисленных опытных данных химического анализа, был установлен Прустом, предвиденный за 60 лет до этого Ломоносовым, закон постоянства состава. Вскоре Дальтон ввел в химию понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных *эквивалентами*, и установил закон кратных отношений — основное доказательство молекулярно-атомистической теории.

Все это, естественно, явилось основами развивающегося количественного анализа. В частности, эквивалентный вес — важнейшая величина, необходимая для вычисления любого количественного анализа.

В связи с ростом промышленности, особенно металлургии, к началу XIX в. было проведено уже большое количество разнообразных анализов и выпущены руководства по анализу. Например, уже в 1801 г. в России В. М. Севергин, работавший в Петербургском Горном институте, опубликовал одно из первых в мировой литературе руководств по химическому анализу „Пробирное искусство к химическому испытанию руд и других ископаемых“.

В начале XIX в. шведский химик Берцелиус проанализировал свыше 2000 соединений и определил процентный состав их. В результате этого было дано новое доказательство закона кратных отношений и в 1814—1818 гг. была опубликована таблица атомных весов 16 элементов и введены символы для них. Все это, естественно, было связано с разработкой методов анализа.

Уже в самом начале появления количественного анализа были применены при анализе не только взвешивание, т. е. определение массы, но и определение объема вещества. Особенно широко стали применять методы анализа, основанные на измерении объема газов и жидкостей в начале XIX в.

Удобство измерений объемов жидкостей и газов по сравнению с измерением их массы с помощью взвешивания, содействовало возникновению и разработке методов объемного анализа растворов и газов. Большое значение в создании этих методов имеют работы Гей-Люссака. Открытые им газовые законы являются основой газового анализа. В 1824—1832 гг. он ввел в практику методы анализа, основанные на измерении объема раствора реактива, требуемого для реакции, т. е. положил начало объемному анализу.

Развитие техники и теории анализа шло параллельно с развитием различных областей науки и особенно с развитием химии и физики. Постепенно появились новые методы анализа, основанные на измерении различных физических или физико-химических величин.

Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса и гидратная теория растворов Д. И. Менделеева, созданные в конце XIX в., позволили объяснить многие стороны методов количественного анализа.

Особенно большую роль в развитии аналитической химии имеет периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым, обобщающий

разнообразные химические свойства веществ. На основании периодического закона были уточнены атомные веса элементов. Особенно же важно, что теперь при выборе химических реакций, пригодных для количественного анализа, можно подходить не вслепую, а на основе единого, объединяющего разнообразие свойств веществ, периодического закона.

На основании периодического закона свойства и методы определения каждого элемента рассматриваются не изолированно, а во взаимной связи со свойствами и методами определения других элементов. Таким образом количественный анализ является не случайным скоплением различных методов изолированных и независимых друг от друга, а единым целым, в котором разнообразные методы анализа органически связаны друг с другом.

Так, расположение элементов в группах периодической системы показывает, в частности, и расположение элементов в ряду растворимости их осадков или в ряду изменения окислительно-восстановительных свойств элементов. То и другое широко используется для целей количественного анализа: например, различная растворимость гидроксидов используется при разделении ряда элементов.

В 1871 г. Н. А. Меншуткин создал классическое руководство „Аналитическая химия“, в котором систематически излагаются методы и приемы качественного и количественного анализов.

Над разнообразными вопросами аналитической химии работали и работают многочисленные химики-аналитики. Количество работ по разработке различных методов анализа громадно.

Большая роль в развитии методов анализа принадлежит ученым нашей страны. Особенно широкое развитие получила аналитическая химия в нашей стране после Октябрьской революции. Многочисленные химики различных институтов и заводских лабораторий разрабатывают новые методы анализа, более точные и быстрые. При Академии Наук СССР создан специальный институт геохимии и аналитической химии.

Результаты работ публикуются в специальных журналах по аналитической химии, а также в других химических журналах. Кроме того, результаты работ обсуждаются на специальных конференциях по аналитической химии при Академии Наук и т. п.

Прежде чем приступить к более подробному изучению различных методов количественного анализа сделаем краткий обзор их.

Почти любой метод количественного анализа связан со взвешиванием, т. е. с определением массы. Первое время применяемые для анализа весы имели по сравнению с современными аналитическими весами небольшую точность.

Малая точность и, в особенности, незначительная чувствительность весов, применявшихся в конце XVIII и начале XIX в., заставляла химиков работать при анализе со значительными весовыми количествами анализируемых веществ.

Очень часто исследователям приходилось отказываться от анализа какого-нибудь нового соединения или природного минерала только потому, что имевшегося вещества было недостаточно для производства достоверного и тщательного количественного анализа.

Развитие экспериментальной физики и точной механики позволило уже в последней четверти XIX века сконструировать весьма совершенные *аналитические весы*, на которых можно производить взвешивание с точностью до 0,1 мг. Это в значительной степени расширило область применения количественного анализа и упростило отдельные операции анализа, дав возможность пользоваться при экспериментировании меньшими объемами растворов и аппаратуры. В результате дальнейшего усовершенствования аналитических весов в первой четверти XX столетия появились *микровесы* и *ультрамикровесы*, позволяющие производить взвешивание с точностью до 0,001 и 0,0001 мг.

В основе методов химического количественного анализа лежат те же химические реакции, которые применяются при качественном анализе, необходимо лишь, чтобы измеряемая величина была строго количественно связана с количеством определяемого вещества. Техника же приемов количественного анализа должна быть более точной, чем при качественном анализе.

Методы количественного анализа разнообразны.

Наиболее старый — „классический“ точный метод — *весовой метод анализа*, применяемый чаще других и теперь, основан на том, что из определенного взвешенного количества вещества — или, как говорят, из „навески“ — выделяют составную часть посредством соответствующих химических реакций в виде осадка. Этот осадок отфильтровывают из раствора и, после прокаливании или высушивания, взвешивают. Например, количество серы в веществе определяют по весу осадка сернокислого бария ( $\text{BaSO}_4$ ), получаемого в результате ряда последовательно проводимых реакций.

Другим, также старым классическим методом, применяемым очень часто в разнообразных анализах, является *объемный метод анализа*. При этом методе анализа проводят реакцию между определяемой составной частью вещества и раствором специального реактива. Этот раствор приливают осторожно, понемногу, наблюдая за тем моментом, когда прореагирует все определяемое вещество (этот момент определяют либо по изменению окраски раствора, либо по другим признакам). Затем точно измеряют объем израсходованного на реакцию раствора, и, зная концентрацию этого раствора, вычисляют количество определяемого вещества.

В отличие от весового анализа, при объемном анализе можно применять любые реакции, а не только реакции, связанные с образованием осадка. Особенно большое значение получил объемный анализ для реакций нейтрализации и реакций окисления-восстановления. Развитие этого метода в большой степени связано с развитием теории

этих реакций, — в частности, теории „индикаторов“, т. е. веществ, добавляемых к анализируемому раствору и позволяющих обнаружить момент, когда к анализируемому веществу прибавлено достаточное (соответственно уравнению реакции) количество раствора реактива и когда следует закончить приливание этого раствора. Применять для реакций нейтрализации лакмус в большинстве случаев нельзя (см. стр. 268).

Измерение объемов реагирующих веществ, кроме объемного анализа, применяется и в *газовом анализе*. При анализе газов определяют изменение объема исследуемого газа после тех или иных реакций, либо с твердыми поглотителями либо вследствие сжигания и т. п. В другом виде газового анализа измеряют объем газа, получаемого в результате химической реакции.

Дальнейшее усовершенствование в XX в. аппаратуры для измерения объемов газов и жидкостей привело к возникновению *микро-объемного* и *микрогазового* анализов. Применение аналитических весов, на котором полностью базируется весовой анализ, и введение в практику объемного и газового анализов измерения объемов жидкостей и газов целиком обеспечили производство любых аналитических исследований, кроме тех случаев, когда приходится определять ничтожные примеси какого-нибудь компонента смеси в присутствии больших количеств других компонентов или определять ничтожные количества растворенного вещества.

Кроме массы или объема, в количественном анализе используются также и другие физические величины. Особенное значение имеют оптические и электрические свойства вещества (окраска, электропроводность, излучаемый спектр и т. п.).

В связи с тем, что между интенсивностью окраски раствора какого-либо окрашенного вещества и его концентрацией существует простая математическая зависимость, можно очень простым методом, путем сравнения интенсивности окрасок исследуемого раствора окрашенного вещества и раствора того же вещества известной концентрации (стандартного), определить концентрацию вещества в исследуемом растворе. Этот метод количественного анализа — *колориметрический* — является в настоящее время основным методом определения малых концентраций веществ.

Разнообразие реакций, в результате которых образуются окрашенные соединения, позволяет применять колориметрический анализ для определения почти любых веществ. За последние годы измерение окраски раствора производят не только на-глаз (визуально), но также и с помощью фотоэлементов.

Для определения малых концентраций вещества можно пользоваться не только реакциями образования окрашенных соединений, но и реакциями образования осадков. Определение в этом случае производят по степени помутнения исследуемого раствора при добавлении к нему соответствующего реактива. Степень помутнения опреде-

ляется сравнением с помутнением раствора известной концентрации и таким образом судят о количестве определяемого вещества в исследуемом растворе. Этот метод носит название *нефелометрического*.

За последние годы, особенно в металлургии, широко применяют спектральный количественный анализ, основанный на наблюдении интенсивности характерных для данного элемента спектральных линий.\*

Основные законы электрохимии, сформулированные Фарадеем в первой половине XIX в., дали возможность применить в химическом анализе энергию электрического тока. Особенно удобным оказалось применение электрического тока при количественном анализе различных цветных металлов и их сплавов и соединений. В этом методе анализа — *электроанализе* — электрический ток является как бы «реактивом», осаждающим определяемый компонент в виде простого вещества или его кислородного соединения на одном из электродов, погруженном в анализируемый раствор.

Электрод взвешивают до начала анализа, а затем, по окончании его, вместе с выделенным веществом. Этот вид электроанализа называют *электровесовым методом анализа*.

Электрический ток используют и в другом методе, аналогичном объемному методу анализа, и поэтому называемом *электрообъемным методом анализа*. Так же как в объемном анализе, к исследуемому раствору постепенно приливают раствор соответствующего реактива; однако, в отличие от обычного объемного анализа, момент, когда прилито достаточное для реакции количество раствора реактива наблюдают не по изменению внешнего вида исследуемого раствора, а по изменению электрических свойств раствора: в *кондуктометрическом методе анализа* измеряют электропроводность раствора, в *потенциометрическом методе анализа* — потенциал электрода, опущенного в исследуемый раствор.

Как при кондуктометрии, так и при потенциометрии объемы реагирующих растворов измеряются с помощью аппаратуры объемного анализа.

Таким образом, количественный анализ включает в себя ряд разнообразных методов, отличающихся друг от друга по конструкциям аппаратов, применяемых для измерения количеств реагирующих веществ, и по способам измерения изменений свойств веществ при химическом взаимодействии между ними.

Оптические и электроаналитические методы являются типичными *физико-химическими методами* анализа, тогда как весовой, объем-

---

\* Однако простой зависимости найти до сих пор не удалось, и на данном этапе развития количественной спектроскопии «соответствие между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элемента в пробе имеет, в конечном счете, эмпирический характер» (акад. Т. Ландсберг).

ный и газовый методы могут быть отнесены к *чисто химическим методам* анализа.

Таким образом мы приходим к следующей классификации методов количественного анализа.

I. Весовой анализ. Метод основан на *измерении веса* нерастворимого соединения, появляющегося при взаимодействии определяемого компонента со вспомогательным реактивом. Полученный осадок имеет известный состав. Измерение производится путем взвешивания на аналитических весах.

II. Объемный анализ. Метод основан на *измерении объема* раствора реактива, требующегося для реакции с определяемым веществом. В зависимости от природы определяемого вещества (кислота, щелочь, окислитель, восстановитель и т. д.), различают две главные разновидности объемного анализа: методы, основанные на *соединении ионов* без изменения валентности входящих в их состав элементов, и методы *окисления-восстановления*.

III. Электрохимические методы анализа. Методы основаны на применении электрической энергии либо для количественного выделения из раствора определяемого компонента на взвешенном электроде (*электровесовой анализ*), либо для фиксирования конца реакции между раствором, содержащим определяемый компонент, и раствором, содержащим известное вещество определенной концентрации (*электрообъемный анализ*). Если в качестве измерительного прибора при этом пользуются электрометром или потенциометром, метод называется *потенциометрическим*; если же за ходом превращения наблюдают по изменению электропроводности, метод называется *кондуктометрическим*.

IV. Газовый анализ. Различают абсорбциометрический и объемный (волюмометрический) методы газового анализа.

V. Оптические методы анализа:

- а) колориметрический и фотокolorиметрический,
- б) нефелометрический,
- в) спектральный.

VI. Методы, основанные на использовании различных других физических и химических свойств вещества (плотности, вязкости, радиоактивных свойств, температурных изменений и т. п.).

Следует отметить, что иногда возможно определить состав вещества простым измерением того или иного свойства вещества. Например, по удельному весу растворов (плотность), можно в ряде случаев по специальным таблицам определить концентрацию раствора; также можно установить состав некоторых растворов по коэффициенту преломления, температуре кипения и т. п. Такие методы определения состава вещества возможны лишь в том случае, если заранее известна зависимость между свойством вещества и его составом. Изучение этих зависимостей является предметом большого раздела химии



„физико-химического анализа“, созданного Н. С. Курнаковым (1860—1941 гг.) и широко используемого в настоящее время.\*

Количественный анализ может производиться с различными количествами анализируемого вещества. В зависимости от этого различают следующие методы определения:

1. Макрохимические определения производят с количествами вещества более 100 мг.

2. Полумикрохимические определения применяют для количеств вещества от 10 до 100 мг.

3. Микрохимические определения для 0,01—10 мг.

4. Ультрамикрохимические — менее 0,01 мг.

Разница между этими методами состоит не только в том, какое количество вещества анализируется, но и в приемах и приборах при анализе.

Обычные анализы производят макрохимическим методом и реже полумикрометодом.\*\* Микроанализ и ультрамикроанализ применяют лишь в специальных случаях, если имеющееся в распоряжении количество анализируемого вещества очень мало. Проведение таких анализов требует особых навыков.

Следует помнить, что количественный анализ сложных веществ производят обычно не одним, а несколькими методами.

Большая часть элементов сложного вещества определяется весовыми или объемными методами, другие — при помощи электроанализа, колориметрически и т. д.

Так, при анализе силикатов весовым методом определяют:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , объемным методом —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а колориметрическим —  $\text{TiO}_2$ .

Во многих случаях при анализе приходится применять разделение составных частей вещества. Реакции и методы, применяемые при этом, аналогичны реакциям и методам качественного анализа. Например, в рассматриваемом случае, после переведения силиката в растворимое состояние (сплавлением с содой),  $\text{SiO}_2$  выделяется соляной кислотой, затем в фильтрате от  $\text{SiO}_2$  осаждают  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Ti}^{++++}$  аммиаком; в фильтрате от осадка осаждают  $\text{Ca}^{++}$  щавелевокислым аммонием, а затем в фильтрате от оксалата кальция осаждают  $\text{Mg}^{++}$  фосфатом натрия. При этом получаемые осадки либо прокаливают и взвешивают, либо растворяют и определяют другими методами. Осадок гидроокисей алюминия, железа и титана прокаливают и взвешивают в виде суммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , затем взвешенный осадок

---

\* Термин „физико-химический анализ“ близок по названию термину „физико-химические методы анализа“, однако, как видно, эти термины относятся к совершенно разным понятиям.

\*\* Во многих случаях полумикроанализ может заменить макроанализ. Это позволяет экономить реактивы, а часто и время для анализа, но полумикроанализ требует большей тщательности и навыков в работе, чем обычный макроанализ.

вновь переводят в раствор, и в этом растворе определяют железо объемным методом, а титан — колориметрическим. Зная содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , вычисляют содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по разности между суммой всех трех окислов и суммой окислов железа и титана.

Таким образом разнообразные методы количественного анализа составляют единое целое.

## ТОЧНОСТЬ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методы количественного анализа тем точнее, чем меньше ошибки измерений при анализе.

*Ошибка измерения называется разницей между результатом измерения и истинным (точным) значением измеряемой величины.* Практически известными являются измеренная величина и возможные ошибки измерения (или пределы, в которых могут быть эти ошибки). Истинная величина равна разности между измеренной величиной и вероятной ошибкой измерения.\*

Обычная ошибка взвешивания при анализе равна  $\pm 0,0001$  г. Если при взвешивании был найден вес вещества, например 0,2175 г, то истинный вес его равен  $0,2175 - (\pm 0,0001)$  г, т. е. лежит в пределах от 0,2174 до 0,2176 г.

Развитие теории и техники эксперимента приводит к уменьшению ошибок измерений и, следовательно, к более точному определению истинной величины.

Для многих целей важно знать ошибку измерения не в абсолютных единицах, а в относительных. *Относительная ошибка* равна отношению абсолютной ошибки к истинному значению измеряемой величины. При умножении на 100 получают относительную ошибку в процентах. В приведенном примере относительная ошибка составляет:  $\pm \frac{0,0001}{0,2175} \times 100 = \pm 0,05\%$ .\*\*

Результат анализа обычно выражается в процентах к исходному веществу. Разница между найденным и истинным значением результата составляет ошибку метода, выраженную по отношению к 100 весовым частям исходного вещества.

Хотя эта величина получается в процентах, она, как разность между результатом измерения и истинным значением измеряемой величины,

---

\* В некоторых случаях применяют так называемые *поправки* к измеряемой величине, которые по существу являются ошибкой измерения, взятой с обратным знаком. Очевидно, в этом случае истинная величина определяется не как разность, а как сумма измеренной величины и поправки к ней.

\*\* Так как истинное значение измеряемой величины обычно неизвестно и ошибка измерения ее по сравнению с самой измеряемой величиной невелика, можно, для того, чтобы получить относительную ошибку, брать отношение абсолютной ошибки не к истинному значению измеряемой величины, а просто к измеряемой величине. В вышеприведенном примере взято отношение величины 0,0001 не к 0,2175 —  $(\pm 0,0001)$ , а к 0,2175.



также называется абсолютной ошибкой анализа. Если же взять отношение этой ошибки к истинному значению измеряемой величины и умножить на 100, т. е. пересчитать ошибку на 100 вес. ч. не всего исследуемого вещества, а анализируемой составной части его, то получится относительная погрешность анализа. Так, например: при анализе вместо 2,5%  $\text{SiO}_2$  найдено 2,4%; абсолютная ошибка анализа составляет  $2,4 - 2,5 = -0,1\%$ , а относительная ошибка равна  $-\frac{0,1}{2,5} \times 100 = -4,0\%$ .

При количественном анализе содержание составной части определяется не одним измерением, а рядом операций и измерений, каждое из которых имеет свои ошибки: например, ошибки при отборе и подготовке средней пробы, при взятии навески для анализа, при осаждении, фильтровании, промывании осадка, при взвешивании его и т. д. Все эти ошибки войдут в результат анализа.

Ошибки разделяются на две группы: они могут быть систематическими (постоянными) и случайными.

*Систематические ошибки* возникают в результате *постоянных* причин, связанных с методом измерений. Основные источники ошибок: 1) применяемые приборы (весы, разновес, измерительные сосуды и т. п.) и методика измерения имеют постоянные ошибки; 2) в реактивах могут содержаться примеси; 3) в методе анализа, как бы тщательно он ни проводился, заключены постоянные ошибки, например, некоторая растворимость осадка, не вполне количественное течение реакции (побочные реакции и побочные физико-химические явления — адсорбция, гигроскопичность и т. п.); 4) неизбежные потери и загрязнения (при работе можно и необходимо сводить эти ошибки до минимума, но совершенно уничтожить их нельзя).

К систематическим (постоянным) ошибкам могут быть отнесены и некоторые субъективные ошибки, например неправильная оценка окраски раствора. Следует избегать ошибок предубеждения, когда работающий, зная результат предыдущего измерения, при повторном измерении невольно стремится подойти к нему как можно ближе.

Не следует думать, что совпадающие результаты нескольких анализов свидетельствуют об отсутствии ошибок.

Сколько бы раз ни повторять измерение, систематические ошибки постоянно повторяются, будут всегда одного и того же знака и приблизительно одинаковой величины.

Систематические ошибки можно предвидеть, и они могут быть уменьшены соответствующими мероприятиями (например, проверкой разновеса, измерительных сосудов) или введением поправок (например на растворимость осадков).

*Случайные ошибки* вызываются не постоянными причинами, а *переменными*, и поэтому при повторном измерении могут изменяться как по величине, так и по знаку. Причины таких ошибок: случайные погрешности разных гирек разновеса, изменение температуры во время

измерения, ослабление внимания при работе, случайные потери, загрязнения и т. п. Из-за случайных ошибок не совпадают результаты при повторении анализа. Чтобы уменьшить влияние случайных ошибок, анализ повторяют несколько раз и берут среднее арифметическое из отдельных результатов. Грубые, явные промахи при анализе не рассматриваются как случайные ошибки, а просто отбрасываются.

Чем аккуратнее проводят анализ, чем точнее методы измерений, тем меньше величина случайных ошибок и тем ближе друг к другу полученные результаты.

О размере случайных ошибок в применяемом анализе можно судить по величине расхождений между отдельными определениями или, как говорят, по величине погрешности анализа; удобнее брать разницу между каждым отдельным результатом и средним арифметическим из всех результатов. Эту величину называют *отклонением от среднего значения*.

Погрешности или отклонения от среднего значения характеризуют, как говорят, *воспроизводимостью* (сходимостью) анализа.

При выражении результатов анализа, кроме среднего арифметического, следует вычислять также пределы погрешностей отдельных определений. Например, при анализе пяти навесок силиката найдены следующие проценты  $\text{SiO}_2$ : 37,4; 37,2; 37,3; 37,5; 37,3. Средний результат — 37,34%. Отклонения от среднего значения равны: +0,06; —0,14; —0,04; +0,16 и —0,04. Среднее отклонение отдельного измерения, характеризующее воспроизводимость анализа, равно (без знаков  $\pm$ ) 0,09. \*

\* Более точно среднее вероятное значение ошибки отдельного измерения  $r$  вычисляется по формуле

$$r = \pm 0,6745 \sqrt{\frac{\sum \epsilon^2}{n-1}},$$

где  $\epsilon$  — отклонение результатов отдельных измерений от их среднего арифметического, а  $n$  — число повторных измерений.

В данном примере

$$r = \pm 0,6745 \sqrt{\frac{0,06^2 + 0,14^2 + 0,04^2 + 0,16^2 + 0,04^2}{5-1}} = 0,08,$$

что мало отличается от найденного средне-арифметического значения — 0,09.

В формуле квадратный корень представляет среднюю (квадратичную) погрешность отдельного определения ( $s$ ). Из теории вероятности случайных погрешностей вытекает, что случайные ошибки (погрешности) располагаются следующим образом; между  $s$  и  $2s$  расположатся 32% всех случайных ошибок, между  $2s$  и  $3s$  — 5% их, и ошибки по величине больше  $3s$  составляют лишь 0,3% от общего числа всех ошибок. Ширина границ, в которых предполагаются допускаемые ошибки анализа, обозначается термином „надежность“; таким образом для допускаемых ошибок анализа до  $2s$  надежность составляет 0,68, до  $3s$  — 0,95 и свыше  $3s$  — 0,99. Пользуясь этими данными, можно вычислять величину возможной наибольшей ошибки даже при небольшом числе повторных анализов (см. Журн. аналит. химии, VII, вып. 1, стр. 48, 1952).

Математическим путем можно вывести, что среднее отклонение результата равно среднему отклонению отдельного измерения, деленному на корень квадратный из числа измерений. В рассматриваемом случае среднее отклонение результата равно  $0,09 : \sqrt{5} = 0,04$ , и таким образом полученный результат может быть выражен числом  $37,34 \pm 0,04\%$ .

Очевидно, чем больше проведено повторных анализов, тем точнее получится средний результат. Однако следует помнить, что как бы точно ни был получен средний результат, систематические ошибки не исключаются. Поэтому при анализе надо учитывать и точность метода, характеризующую возможными систематическими ошибками, и его воспроизводимость, зависящую от случайных ошибок.

Разные методы анализа имеют различную точность и воспроизводимость.

На рис. 1 приведен пример четырех методов анализа с различными значениями этих величин. Во всех случаях анализируемое вещество содержало  $10,00\%$  определяемой составной части. Каждым методом проведено 6 повторных анализов.

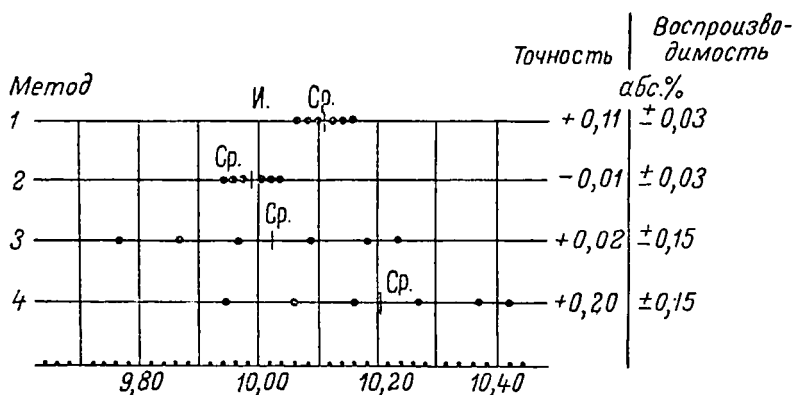


Рис. 1. Точность методов анализа

И. — истинный результат (10,00); Ср. — средний результат; • — отдельные измерения.

Как видно из рис. 1, в методе 1 повторные анализы дают довольно хорошо сходимые результаты и воспроизводимость анализа  $\pm 0,03\%$  абс., т. е.  $\pm \frac{0,03 \cdot 100}{10,00} = 0,3\%$  относ. Однако, все эти результаты анализов имеют довольно высокую систематическую ошибку, так как во всех случаях получены повышенные значения, по сравнению с истинным. Ошибка среднего результата равна  $+0,11\%$  абс., что соответствует  $1,1\%$  относ.

Метод 2 отличается большой точностью и хорошей воспроизводимостью анализа, так как результаты повторных анализов хорошо сходятся друг с другом и близки к истинному значению.

Воспроизводимость этого метода равна  $\pm 0,03\%$  абс., т. е.  $\pm 0,3\%$  относ., а точность среднего результата —  $0,01\%$  абс., т. е.  $0,1\%$  относ.

Воспроизводимость 3-го метода анализа очень плохая: результаты анализов сильно отличаются друг от друга; например, между крайними результатами разница  $10,23 - 9,76 = 0,47\%$  абс., т. е.  $4,7\%$  относ. Средний результат, вследствие большого числа повторных анализов, случайно получился удовлетворительным, — ошибка  $0,02\%$  абс., т. е.  $0,2\%$  относ. Если в методах 1 и 2 можно ограничиться 2—3 повторными анализами без значительного увеличения ошибки, то в методе 3 это может привести к значительному увеличению ошибки. Если взять 3 левых значения, то для каждого из методов средний результат будет меньшим: в 1 методе на  $0,04\%$  ( $10,08$  вместо  $10,12\%$ ), во 2-м на  $0,03$  ( $9,96$  вместо  $9,99\%$ ), а в 3-ем на  $0,16$  ( $9,86$  вместо  $10,02\%$ ).

В 4-ом случае метода анализа и воспроизводимость метода мала и средний результат даже при большом числе повторных анализов значительно отличается от истинного.

Такой метод имеет большие ошибки как систематические, так и случайные.

При полном анализе вещества некоторым критерием точности анализа может служить близость к 100 суммы процентов всех компонентов вещества. Это довольно обычная оценка результата анализа. Она до некоторой степени условна, так как, если некоторая часть одного компонента ошибочно перейдет к другому, то на сумме это не отразится.

Кроме ошибки самого измерения, в измеряемую величину войдут ошибки предшествующих операций; например, из-за потерь, сопровождавших фильтрование, промывание и озоление осадка, его вес может оказаться меньше истинного.

При анализе обычно производят несколько измерений, и вычисляют результат по тем или иным формулам, связывающим эти измеряемые величины. Так, при весовом анализе измеряют вес взятого для анализа вещества („навеску“) и затем вес полученного в результате анализа осадка; в объемном анализе измеряют навеску вещества для анализа и объем реактива, требуемого для реакции с определяемым веществом.

Каждое из этих измерений имеет свою ошибку, и, таким образом, в вычисление результата анализа войдут все ошибки измерений; производимых при анализе. В зависимости от того, как вычисляется результат анализа, эти ошибки складываются по-разному и различно влияют на ошибку результата. В том случае, если ошибки каждого измерения выражены в относительных единицах (например в процен-

тах)  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ , относительная ошибка результата  $\Delta r$  выражается простыми формулами:

$$\begin{aligned} r &= n \cdot x \cdot y, & \Delta r &= \Delta x + \Delta y, \\ r &= n \cdot \frac{x}{y}, & \Delta r &= \Delta x - \Delta y, \\ r &= n \cdot (x \pm y), & \Delta r &= \frac{n}{r} (x \Delta x + y \Delta y) \\ r &= n \cdot x^a \cdot y^b, & \Delta r &= a \Delta x + b \Delta y, \end{aligned}$$

где  $n$  — свободные от ошибок факторы (например молекулярные веса, так как обычно ошибки их по сравнению с другими ничтожны). \*

Как видно из формул, относительные ошибки различных измерений, производимых при анализе, довольно просто суммируются в рассчитываемом результате (для величин, входящих в знаменатель расчетной формулы, ошибки суммируются с обратным знаком). \*\*

Значение формул видно из следующего простого примера.

Предположим, что при анализе 0,1500 г вещества, содержащего серу, химическими реакциями было получено 0,5471 г химически чистого сернокислого бария ( $\text{BaSO}_4$ ). Процентное содержание серы в веществе вычисляется по формуле

$$r = 13,73 \cdot \frac{0,5471}{0,1500} = 50,10\%$$

где 13,73 — отношение атомного веса S к молекулярному весу  $\text{BaSO}_4$ , умноженное на 100, т. е. процент S в  $\text{BaSO}_4$ .

\* Формулы выводятся из формул полного дифференциала. Нетрудно их вывести и непосредственно. Если относительная погрешность истинной величины  $x$  равна  $\Delta x\%$ , то измеренная величина равна

$$\left(x + \frac{\Delta x}{100} \cdot x\right) = x \cdot \left(1 + \frac{\Delta x}{100}\right);$$

аналогичные выражения получаются для  $y$  и для  $r$ . Тогда, например, если  $r = n \cdot x \cdot y$ , получим для измеряемых величин:

$$r \cdot \left(1 + \frac{\Delta r}{100}\right) = n \cdot x \cdot \left(1 + \frac{\Delta x}{100}\right) \cdot y \cdot \left(1 + \frac{\Delta y}{100}\right)$$

или, так как  $r = n \cdot x \cdot y$ , то

$$1 + \frac{\Delta r}{100} = 1 + \frac{\Delta x}{100} + \frac{\Delta y}{100} + \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{10\,000}.$$

Пренебрегая последним членом, как очень малым, получим

$$\Delta r = \Delta x + \Delta y.$$

\*\* В том случае, когда знак ошибки неизвестен (как это имеет место для случайных ошибок), во всех случаях (как для произведения, так и для частного) ошибки суммируют с положительными знаками и таким образом определяют ошибку наименее благоприятного случая суммирования.

Число  $50,10^0/0$  имеет ошибку, связанную с ошибками измерения веса навески и веса осадка. Погрешность взвешивания навески составляет  $\pm 0,0001$  г, т. е.  $\frac{\pm 0,0001}{0,1500} \cdot 100 = \pm 0,07^0/0$ . Вследствие ряда потерь при анализе, количество осадка было получено на  $0,0010$  г меньше истинного, т. е. с ошибкой  $\frac{-0,0010 \cdot 100}{0,5471} = -0,18^0/0$ . Так же как и при взвешивании навески, ошибка взвешивания осадка составляла  $\pm 0,0001$  г, т. е.  $\frac{\pm 0,0001 \cdot 100}{0,5471} = \pm 0,02^0/0$ . Таким образом вес осадка был определен с ошибкой  $-0,18 \pm 0,02^0/0$ .

По формуле для вычисления процентного содержания серы

$$r = n \cdot \frac{x}{y}$$

относительную ошибку найденного процентного содержания вычисляют следующим образом:

$$\Delta r = \Delta x - \Delta y = (-0,18 \pm 0,02) - (\pm 0,07) = -0,18 \pm 0,09^0/0, *$$

т. е.  $\Delta r$  находится между  $-0,27^0/0$  и  $-0,09^0/0$  относ. или в абсолютных процентах между  $-\frac{0,27}{100} \cdot 50,10 = -0,14^0/0$  абс. и  $-\frac{0,09}{100} \cdot 50,10 = -0,05^0/0$  абс.

Таким образом истинный результат анализа лежит между  $50,10 - (-0,14) = 50,24^0/0$  и  $50,10 - (-0,05) = 50,15^0/0$ .

Во многих случаях ошибки отдельных измерений ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) могут полностью или частично компенсировать друг друга, и результат получится точнее, чем отдельные измерения.

Эта компенсация ошибок имеет большое значение в количественном анализе и во многих случаях позволяет пренебрегать некоторыми ошибками измерений. Например, в большинстве случаев при взвешивании пренебрегают ошибками на потерю веса в воздухе или небольшими ошибками в разновесах: результат весового анализа ( $r$ ) определяется из отношения веса осадка ( $x$ ) к весу исходного вещества ( $y$ ); поэтому  $\Delta r = \Delta x - \Delta y$  и, если  $\Delta x = \Delta y$ , то  $\Delta r = 0$ .

В объемном анализе количество вещества определяется произведением концентрации раствора на его объем  $q = C \cdot V$ , поэтому  $\Delta q = \Delta C + \Delta V$ , и так как обычно  $\Delta C \simeq -\Delta V$ , то  $\Delta q \simeq 0$ , т. е. небольшие ошибки при определении концентрации раствора, с помощью которого производят определение, компенсируют ошибку самого определения (см. стр. 245).

Пренебрегать ошибками измерений можно лишь в том случае, если они невелики и при этом одни ошибки компенсируют другие.

\* Ошибка  $0,07$  суммируется с ошибкой  $0,02^0/0$  с одинаковыми знаками, т. е. берется  $\pm 0,09$ , а не  $\pm 0,05$  (ср. примечание на стр. 24).

При каждом анализе работающий должен отдавать себе отчет о точности применяемого им метода и отдельных измерений. Относительная точность всех различных измерений при анализе должна быть приблизительно одинакова. Так, если относительная погрешность метода, вследствие различных осложнений при проведении анализа, составляет  $1\%$ , то взвешивание пробы для анализа и взвешивание осадка, получаемого при анализе, достаточно проводить тоже с точностью в  $1\%$ ; если для анализа берется  $\sim 1$  г вещества, то взвешивание этого количества вещества можно производить с точностью в  $1 \cdot \frac{1}{100} = 0,01$  г.

Соответственно точности данного метода должна быть и точность вычисления результата анализа. Численное выражение результата анализа должно показывать не только содержание составной части, но и точность, с какой определялась эта величина при анализе.

Например, результат определения содержания серы в веществе, выраженный числом  $50,10\%$ , показывает кроме содержания серы, также и то, что анализ проводился с точностью до сотых долей абс. процента.

Как правило, в полученном результате нужно сохранять столько значащих цифр, чтобы сомнительным был только один последний знак. Например, при колориметрическом определении титана в силикате, содержащем  $1\% \text{TiO}_2$ , и при допускаемой ошибке анализа в 5 относительных процентов сомнительными являются  $\frac{5}{100} \cdot 1 = 0,05\%$ . В этом случае вычисления ведут с точностью до  $0,01\%$ , т. е. до третьей значащей цифры.

Естественно, что и все промежуточные вычисления нет необходимости делать с большей точностью, чем это соответствует точности анализа. Излишняя точность вычисления является обычно признаком недостаточного представления о точности применяемого метода.

Точность рассматриваемых ниже методов количественного анализа различна и зависит как от метода, так и от относительного содержания определяемого компонента. Методы весового и объемного анализов при среднем содержании определяемого вещества дают точность около 0,1 относительного процента. Если же содержание определяемого вещества менее  $1\%$ , то эти методы недостаточно точны и дают ошибки в несколько относительных процентов.

Колориметрические и спектральные методы определения применяются при малых содержаниях составной части. Хотя точность этих методов составляет 5—10 относительных процентов, для малых количеств это хороший результат. Так, например, при содержании составной части в  $0,1\%$  погрешность определения в 10 относительных процентов составит лишь  $0,1 \cdot \frac{10}{100} = 0,01\%$  абсолютных. При



навеске в 12 весовое определение таких количеств, т. е.  $1 \cdot \frac{0,01}{100} = 0,0001$  г, было бы невозможно.

Для выяснения и исключения возможных систематических ошибок в методике того или иного анализа применяют различные приемы. Так, для определения возможных ошибок, вносимых реактивами, проводят так называемый *нулевой* или *холостой опыт*, который заключается в том, что параллельно с анализом проводят все операции с применением всех реактивов, но без анализируемого вещества. При этом, благодаря некоторым примесям в реактивах, влиянию растворов на материал сосудов, в результате такого опыта иногда находят небольшое количество искомого компонента; эту поправку вносят в результат анализа вещества неизвестного состава.

В целях проверки точности метода определения также полезно проводить *контрольное определение*. Для этого берут вещество, содержащее точно известное количество определяемого компонента, и производят его анализ таким же методом, каким производится анализ пробы неизвестного состава. Разница между взятым количеством и найденным в контрольном анализе покажет точность метода. Если оба анализа проводились тщательно и в одинаковых условиях, то эта разница может служить поправкой к результату анализа пробы.

Для контрольного анализа могут служить различные химически чистые вещества, в которых количество компонента соответствует формуле вещества (чтобы условия были одинаковы, надо к такому веществу при анализе добавить и другие вещества, присутствующие в пробе неизвестного состава). Особенно удобны для контрольного анализа так называемые *стандартные образцы* (С. О.) или *нормали* с точно определенным содержанием компонентов. Таковы, например, образцы сплавов и руд, изготавливаемые Уральским институтом металлов в Свердловске (состав этих образцов устанавливается многократными анализами, проводимыми различными аналитиками, в нескольких лабораториях и различными наиболее надежными методами).

### Журнал

При анализах необходимо обращать особое внимание на аккуратную запись результатов всех измерений. Для этого надо иметь журнал — тетрадь с перенумерованными страницами. Запись в журнале ведется чернилами. Не допускается вырывание страниц, подчистка и вымарывание написанного (неправильно написанное можно аккуратно перечеркнуть).

Каждый анализ записывается в следующем порядке: 1) название анализа; 2) краткое описание хода анализа; 3) данные измерений, различные наблюдения и замечания; 4) расчет и результат анализа; 5) дата и подпись.

Данные заносятся в журнал непосредственно после измерения.



Следует взять за правило: ни одной записи не производить на клочках бумаги; не следует также помимо журнала пользоваться черновой тетрадью.

При неаккуратной записи результатов измерений легко перепутать записи или даже потерять их.

На заводах лабораторный журнал аналитика является официальным документом, как и другие формы учета, так как на основании результатов анализа подбирают рецептуру производства, учитывают потери и оценивают качество различных промежуточных веществ и выпускаемой продукции.

Не меньшее внимание уделяется аккуратной записи результатов исследований в научной работе, так как при подведении итогов необходимо пользоваться измерениями, сделанными в течение всей работы.

В учебной работе аккуратной записи результатов анализа следует уделять большое внимание.

Чтобы легче можно было разбираться в записях результатов анализа, не следует вычисления (логарифмирование) и второстепенные записи вести вместе с записями основных данных; для этой цели надо отводить в журнале отдельные страницы.

Вычисления должны быть сделаны с точностью, соответствующей точности анализа. Не следует забывать, что ошибка в расчете равносильна ошибке в анализе. Проверку вычислений можно вести с помощью счетной логарифмической линейки. При массовых вычислениях, например в заводских лабораториях, рекомендуется пользоваться готовыми таблицами, номограммами и т. п. \*

---

\* 1. Справочник химика, тт. I — III. Госхимиздат, 1952.

2. Ю. Ю. Л у р ь е. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.

# 1. ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

## Глава I

### МЕТОДЫ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

#### § 1. Предмет весового анализа

Для определения состава какого-либо химического соединения или смеси необходимо установить, во-первых, из *каких составных частей* состоит данное соединение или смесь, и, во-вторых, — *количественное содержание* в данном соединении или смеси *каждой составной части*. Первый вопрос решается *качественным анализом*, второй — *количественным*.

Если необходимо, например, определить состав какого-либо сплава, то прежде всего следует подвергнуть часть образца качественному анализу. Установив, например, что сплав состоит из золота и меди, нужно определить, сколько именно золота и меди содержится в данном сплаве.

Для определения содержания золота взвешивают кусочек сплава, на точных *аналитических* весах, допускающих возможность взвешивания, как уже указывалось выше, с точностью до одной десяти-тысячной доли грамма.

Предположим, что вес этого кусочка оказался равным 0,2142 г. Растворив взвешенный кусочек в царской водке, приливают к раствору перекись водорода. Золото выделяется при этом в виде очень мелкого черного порошка, который при кипячении раствора превращается в красно-бурые комочки.

Отделив комочки золота от раствора, т. е. отфильтровав и промыв их слабым раствором соляной кислоты, их переносят вместе с фильтром в предварительно взвешенный тигель; для сжигания бумажного фильтра и для удаления остатков прокаливают тигель, а затем после охлаждения взвешивают его вместе с золотом.

Пусть взвешивание дало следующие результаты:

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Вес тигля пустого . . . . .   | 5,4738 г |
| Вес тигля с золотом . . . . . | 5,5989 г |
| Вес золота . . . . .          | 0,1251 г |

Таким образом, если все указанное сделано достаточно тщательно, то можно утверждать, что на 0,2142 г сплава приходится 0,1251 г чистого золота.

Но подобное определение содержания золота в случайном количестве 0,2142 г не показательное, и потому обычно результат принято



в растворе в виде хлоридов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т. д.) вместе с  $\text{NaCl}$ , образовавшимся из соды.

Отфильтровав и промыв полученный осадок кремневой кислоты, его прокалывают во взвешенном предварительно тигле для удаления воды и сжигания фильтра и после охлаждения снова взвешивают.

Если:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Вес тигля пустого . . . . .   | 4,3286 г  |
| Вес тигля с осадком . . . . . | 4,4595 "  |
| <hr/>                         |           |
| Вес $\text{SiO}_2$ . . . . .  | 0,1309 г, |

то содержание кремнезема в весовых процентах вычисляют следующим образом:

$$\begin{array}{l} 0,1309 \text{ г } \text{SiO}_2 \text{ содержится в } 0,1842 \text{ г шпата} \\ x \text{ " } \text{SiO}_2 \text{ " " " } 100 \text{ " "} \end{array}$$

отсюда:

$$x = \frac{0,1309 \cdot 100}{0,1842} = 71,07\% \text{ SiO}_2.$$

Рассмотрим еще один пример количественного определения, например содержание гигроскопической воды в глине.

Часть образца глины отсыпают в предварительно взвешенный специальный стаканчик для взвешивания с крышкой (бюкс) и, взвесив его вторично, определяют из разности количество взятой для определения глины:

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| Вес бюкса пустого . . . . .  | 27,6314 г |
| Вес бюкса с глиной . . . . . | 30,1241 " |
| <hr/>                        |           |
| Вес глины . . . . .          | 2,4927 г. |

Высушив затем образец при  $110^\circ$ , снова взвешивают стаканчик:

|  |           |
|--|-----------|
| Вес бюкса перед высушиванием . . . . . | 30,1241 г |
| Вес бюкса после высушивания . . . . .  | 30,0438 " |
| <hr/>                                  |           |
| Потеря в весе (= весу воды) . . . . .  | 0,0803 г. |

Вычислим содержание воды в глине:

$$\begin{array}{l} 0,0803 \text{ г воды содержится в } 2,4927 \text{ г глины} \\ x \text{ " " " " " } 100 \text{ " "} \end{array}$$

откуда

$$x = \frac{0,0803 \cdot 100}{2,4927} = 3,22\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Только в редких случаях удается выделить составную часть в свободном виде, чтобы можно было затем взвесить ее или определить потерю в весе.

Обычно приходится выделять определяемую составную часть в виде какого-нибудь нерастворимого в воде соединения и, найдя вес этого последнего, вычислять вес самой составной части.

Предположим, например, что нужно определить содержание бария в хлористом барии и что взятое для анализа количество хлористого бария весит 0,2632 г.

Растворив хлористый барий в воде, осаждают барий серной кислотой в виде  $\text{BaSO}_4$ . Полученный осадок отфильтровывают от раствора, промывают, затем прокалывают во взвешенном тигле и, наконец, взвешивают тигель с осадком:

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Вес тигля пустого . . . . .           | 4,3285 г  |
| Вес тигля с $\text{BaSO}_4$ . . . . . | 4,5799 „  |
| <hr/>                                 |           |
| Вес $\text{BaSO}_4$ . . . . .         | 0,2514 г. |

Известно, что в 1 грамм-молекуле  $\text{BaSO}_4$  (233,42 г) содержится 1 грамм-атом бария (137,36 г).

Отсюда содержание бария в 0,2514 г  $\text{BaSO}_4$ :

|  |
|--|
| 137,4 г бария содержится в 233,4 г $\text{BaSO}_4$ |
| x „ „ „ 0,2514 г $\text{BaSO}_4$                   |

откуда

$$x = \frac{0,2514 \cdot 137,4}{233,4} = 0,1480 \text{ г Ba.}$$

Следовательно, по произведенному анализу содержание бария в хлористом барии определяется следующим расчетом:

|  |
|--|
| 0,1480 г Ba содержится в 0,2632 г соли |
| y „ Ba „ „ 100 „ „                     |

откуда

$$y = \frac{0,1480 \cdot 100}{0,2632} = 56,23\% \text{ Ba.}^*$$

Основываясь на приведенных примерах, можно сказать следующее. Результат анализа принято указывать в весовых процентах.

При весовом анализе интересующая нас составная часть либо выделяется непосредственно в виде нерастворимого осадка (например,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), либо в виде какого-нибудь нерастворимого соединения определенного состава (например  $\text{BaSO}_4$ ), которое после соответствующей обработки (отфильтровывание, промывание, высушивание, прокалывание) взвешивается; затем вычисляется процентный состав.

Фильтрование осадка производится либо через бумажный фильтр, либо через специальный пористый, обычно стеклянный фильтр. В первом случае, осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый

\* Это содержание бария отвечает формуле химически чистого хлористого бария —  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (мол. вес 244,3)

|   |
|---|
| 137,4 г Ba содержится в 244,3 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| x „ Ba „ „ 100 „ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                |

$$x = \frac{137,4 \cdot 100}{244,3} = 56,23\%.$$

тигель, фильтр сжигают, осадок прокаливают и взвешивают вместе с тиглем (бумажные фильтры при этом применяют так называемые „беззолые“, чтобы можно было пренебречь весом золы бумаги). Во втором случае фильтр должен быть взвешен до отфильтровывания осадка, а затем вместе с осадком после высушивания.

Иногда при весовом анализе определяют не вес осадка, а уменьшение веса вещества. Таким образом определяют, например, содержание гигроскопической воды путем высушивания; потерей веса от прокаливания определяют содержание углекислоты в карбонатах. Иногда же определяют увеличение веса приборов, способных поглощать углекислоту, пары воды и т. п., так поступают, например, при элементарном органическом анализе, когда содержание углерода и водорода определяют, сжигая вещество и пропуская продукты горения через приборы, из которых одни поглощают пары воды, а другие — углекислоту. При анализе стали углерод окисляют в  $\text{CO}_2$  и по приресту поглощающих  $\text{CO}_2$  приборов определяют содержание углерода в стали.

Кроме прямого определения количества составных частей иногда применяют непрямые или косвенные определения.

Например, количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в силикате определяют по разности между общим весом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  и весом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , определенным отдельно; или например количество  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в силикате определяют двумя взвешиваниями: сперва взвешивают их в виде суммы  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , а затем в виде суммы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (хлориды переводят в сульфаты выпариванием с серной кислотой); содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  вычисляется из системы двух уравнений с двумя неизвестными (см. стр. 194).

## § 2. Реакции и реактивы, применяемые в весовом анализе

Реакции и реактивы, а также приемы, применяемые в весовом анализе по существу те же, которые применяются и в качественном анализе. Так, например, для разделения элементов применяют групповые реактивы:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и т. п. и так же, как в качественном анализе, полученные осадки отфильтровывают и промывают; кроме этого, при весовом анализе осадок прокаливают или высушивают и взвешивают.

Весовой анализ должен выполняться более тщательно, чем качественный анализ:

1) при анализе должны быть устранены все потери определяемого вещества;

2) выделяемое вещество перед взвешиванием должно быть получено химически чистым; из осадка должны быть удалены промыванием и последующим высушиванием или прокаливанием осадка все примеси так, чтобы взвешиваемый осадок имел точно известный состав, выражаемый формулой.

Для весового анализа (так же, как и для других методов анализа) необходимо предварительно получить раствор исследуемого вещества. Методы растворения анализируемого вещества довольно разнообразны и в основном те же, что и для качественного анализа. Многие вещества растворяются в воде; для растворения значительного количества других веществ, содержащих соли слабых кислот, приходится применять сильные кислоты: соляную (если необходимо для растворения окислить составную часть вещества), азотную, хлорную кислоту или царскую водку.

В ряде случаев растворение улучшается, если происходит образование комплексных соединений: например, при растворении стали применяют серную, фосфорную кислоты и их смеси, так как железо дает при этом прочные комплексные ионы с анионами этих кислот.

Очень многие минералы, например силикаты, не растворимы в кислотах (кроме плавиковой). Для того, чтобы перевести их в растворимое состояние производят сплавление навески вещества (в платиновом тигле) с содой или со смесью соды и поташа. Полученный при этом плав легко разлагается соляной кислотой. Реже применяется сплавление вещества с едким натром, с перекисью натрия, со смесью соды и селитры и т. п.

Получив раствор, при весовом анализе производят выделение составных частей теми или иными реакциями. Не всякие реакции, связанные с образованием осадков, применяются в весовом анализе: некоторые осадки заметно растворимы, и, несмотря на все меры предосторожности, нельзя избежать заметных потерь осадка при анализе ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ); другие осадки трудно получить химически чистыми, определенного состава, соответствующего той или иной формуле (берлинская лазурь). \* Несмотря на некоторые ограничения в выборе для весового анализа, в основном используют те же реакции, которые применяются и в качественном анализе. Рассмотрим основные реактивы и реакции, применяемые в весовом анализе.

1. Кислоты. При разложении исследуемого вещества кислотами или при действии кислот на раствор во многих случаях происходит выделение осадка.

Наиболее важным случаем в весовом анализе является выделение кремневой кислоты соляной кислотой из раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или из плава, получаемого при сплавлении силиката с содой. Для полного выделения кремневой кислоты раствор с осадком выпаривают и остаток высушивают и вновь обрабатывают соляной кислотой. При этом все составные части силиката, кроме кремневой кислоты, переходят

---

\* В ряде случаев пользуются осадками, состав которых несколько отличается от состава соответствующего формуле. В этом случае заранее определяют эмпирически, т. е. опытным путем, содержание определяемого элемента в получаемых осадках и этой величиной — „эмпирическим фактором“ пользуются для вычисления анализов.

в раствор. Выделенная кремневая кислота отфильтровывается, прокаливается и взвешивается в виде  $\text{SiO}_2$ .

Аналогичным образом, действием азотной кислоты, выделяют  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Соляная кислота применяется также для выделения ряда катионов:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ , ( $\text{Pb}^{++}$ ); серная для выделения  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ .

2. Сероводород. Как и в качественном анализе, сероводород применяют в количественном анализе для осаждения из кислого раствора  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ , а также As, Sb, Sn и др. Выделенные осадки в редких случаях могут быть высушены и взвешены в виде сульфида (сюда относится  $\text{HgS}$ ). В большинстве же случаев осадки прокаливают; при этом осадок переходит либо в окись ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), либо в сульфат ( $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ).

3. Аммиак. Осаждение аммиаком из горячего раствора и в присутствии аммонийных солей довольно часто применяется в весовом анализе. Как известно, в таких условиях осаждаются главным образом трехвалентные и четырехвалентные катионы, т. е. главным образом катионы элементов III и IV групп периодической системы. Таким методом осаждаются, например,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{++++}$ ,  $\text{Zr}^{++++}$ ,  $\text{Be}^{++}$ , редкоземельные элементы и др.

Полученный осадок обычно не имеет определенного состава, так как является коллоидным и содержит в своем составе неопределенно большое количество воды. Обычное обозначение осадка формулами  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и т. п. является до некоторой степени условным, так как следовало бы в формулы добавить еще  $n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  — неопределенно большая величина. Однако все эти осадки при достаточно сильном прокаливании ( $\sim 1000^\circ$ ) теряют всю воду и переходят из гидроксидов в окисы определенного состава, соответствующие определенным формулам:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$  и т. п.

Осаждение аммиаком в присутствии солей аммиака позволяет отделять многие элементы друг от друга. Обычно двухвалентные катионы  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  и т. п. не осаждаются в этих условиях. Следует однако иметь в виду, что получаемые осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др. частично „захватывают“ эти двухвалентные катионы, которые не могут быть отмыты при этом. В этом случае разделению помогает так называемое „переосаждение“, для этого осадок отфильтровывают, растворяют в кислоте и вновь осаждают аммиаком.

Кроме аммиака для осаждения гидроксидов применяют и другие реактивы (см. стр. 37). Осаждение едкими щелочами в весовом анализе применяется редко, так как осадки получаются более загрязненными и кроме того амфотерные катионы не осаждаются при этом.

4. Оксалат аммония —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Этот реактив применяется чаще всего для осаждения  $\text{Ca}^{++}$  и отделения его от  $\text{Mg}^{++}$ . Полученный осадок имеет состав, соответствующий формуле  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и может



быть в таком виде взвешен, после высушивания (на стеклянном фильтре). Чаще осадок прокаливают; при этом он переходит сперва в  $\text{CaCO}_3$ , а затем в  $\text{CaO}$ . Прокаленную окись кальция взвешивают (следует при этом иметь в виду, что  $\text{CaO}$  очень гигроскопична и это затрудняет взвешивание). Кальций может быть этим методом отделен даже от  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  и  $\text{PO}_4^{+++}$ ; в этом случае осаждение ведут из слабokислого раствора;  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Al}^{+++}$  дают при этом с  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  растворимые комплексные анионы.

5. Фосфат натрия. Осаждение фосфатом натрия в присутствии аммиака часто применяется для осаждения  $\text{Mg}^{++}$  (после отделения его от  $\text{Ca}^{++}$ ) в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осадок обычно прокаливают до  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (при этом удаляются  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ).

6. Карбонат аммония, соду или поташ применяют в весовом анализе значительно реже, чем в качественном анализе, так как осаждение идет недостаточно количественно.

7. Осадители для анионов. Для выделения из раствора  $\text{SO}_4^{--}$  применяют раствор  $\text{BaCl}_2$ ; эту реакцию применяют обычно при определении и других видов серы в веществе, окисляя ее предварительно до сульфата. Для определения  $\text{Cl}^-$  применяют  $\text{AgNO}_3$ ; для выделения  $\text{PO}_4^{+++}$  —  $\text{MgCl}_2$ . \* Для  $\text{NO}_3^-$  нет достаточно хорошего, простого метода весового определения, и обычно  $\text{NO}_3^-$  определяют объемным методом анализа.

8. Органические реактивы. Органические реактивы играют большую роль в количественном анализе. Здесь имеют в виду не такие обычные реактивы, как щавелевая, уксусная, винная кислоты или некоторые спирты, а разнообразные, часто весьма сложные, реактивы, которые дают с неорганическими ионами характерные осадки. По сравнению с неорганическими реактивами, органические во многих случаях имеют ряд преимуществ: 1) они являются более специальными, т. е. реагируют с очень небольшим числом неорганических ионов и таким образом эти ионы определяются в присутствии большинства других; 2) получаемые осадки обычно очень хорошо фильтруются; во многих случаях значительно легче, чем осадки тех же ионов с неорганическими реактивами; 3) благодаря большому молекулярному весу осадков, точность анализа возрастает; 4) возможно синтезировать органические реактивы самых разнообразных свойств; это позволяет легче подбирать реактив для различных случаев анализа. Вследствие всего этого органические реактивы за последнее время стали широко применяться и изучаться подробнее.

Практическое применение органические реактивы получили с 1905 г., когда Л. А. Чугаев предложил в качестве реактива для количествен-

---

\* Часто предварительно  $\text{PO}_4^{+++}$  осаждают молибдатом аммония в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , который затем переводят в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{MgCl}_2$ ).

ного определения никеля диметилглиоксим. Этот реактив обладает почти всеми, упомянутыми выше, достоинствами: специфичность этого реактива весьма высока (кроме  $Ni^{++}$  реагирует лишь  $Fe^{++}$  и  $Pd^{++}$ ), осадок мелкокристаллический, легко фильтруется, промывается и имеет большой молекулярный вес.

В 1885 г. М. А. Ильинским был предложен в качестве реактива  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, применяемый для определения  $Co^{++}$ ,  $Fe^{++}$  и  $Pd^{++}$ . Затем большое значение стал иметь купферон и особенно 1,8-оксихинолин, предложенный в 1923 г. Р. Бергом. Предложено также много других органических реактивов. В настоящее время изучением применения органических реактивов в анализе занимаются в нашей стране В. И. Кузнецов, Л. М. Кульберг, А. К. Бабко и др.

В органических реактивах имеются так называемые функциональные группы, которыми по существу и реагирует реактив с неорганическими ионами. Действие этих групп часто напоминает действие неорганических реактивов.

Органические кислоты RH содержат сложный органический анион (радикал — R), образующий с неорганическими катионами соли (водородный ион замещается катионом). Органические основания содержат, например, аминогруппы:  $NH_2$  —; —NH— и —N=, способные присоединить кислоты и вследствие этого осаждать, подобно аммиаку, гидроокиси многих катионов. Кроме того, такие основания способны к образованию комплексных соединений, что также аналогично действию аммиака.

Способность давать комплексные соединения свойственна и многим другим органическим реактивам. Например  $Fe^{+++}$ ,  $Al^{+++}$  и др. дают комплексные соединения с щавелевой, винной, лимонной кислотами и др., что служит для удерживания этих катионов в растворе, т. е. для их „маскировки“ при осаждении других катионов.

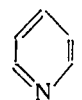
Особенно большое значение в анализе имеют органические реактивы, содержащие одновременно группы, водородные ионы которых способны замещаться катионами с образованием соли, а также группы, реагирующие с образованием комплексных соединений.

В этом случае с катионами могут реагировать одновременно и те и другие группы, в результате чего получаются, так называемые *внутрикомплексные соединения*, обладающие обычно очень малой растворимостью, кристаллической формой и большим молекулярным весом. К таким соединениям относится никельдиметилглиоксим.

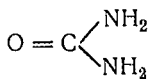
Рассмотрим кратко некоторые, важные для количественного анализа, органические реактивы.

Как уже указывалось, гидроокиси осаждаются аммиаком не достаточно хорошо. Значительно лучше осаждение и разделение катионов происходит при применении органических оснований. Так, например,

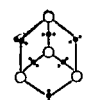
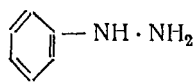
часто рекомендуют заменять аммиак пиридином, мочевиной, уротропином (гексаметилентетрамин) или фенилгидразином.



Пиридин

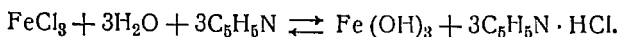


Мочевина


 $\text{O}-\text{N};$   
 $\cdots-\text{CH}_3$   
 Уротропин


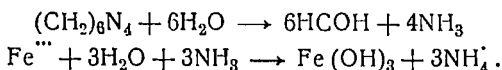
Фенилгидразин

Например, при осаждении пиридином трехвалентного железа происходит реакция:



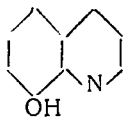
Мочевина при кипячении раствора разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , — последний осаждает гидроокись.

Уротропин также подвергается гидролизу с выделением формалина и аммиака, который осаждает гидроокись:

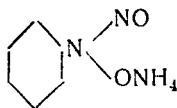


При осаждении этими органическими основаниями гидроокисей железа, алюминия и т. п. почти не захватываются  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ , как это часто имеет место при осаждении аммиаком.

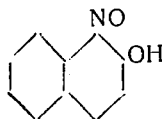
К реактивам, осаждающим катионы в виде внутрикомплексных соединений, относятся: *оксин* (1,8-оксихинолин), *купферон* (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина), *α-нитрозо-β-нафтол*, *диметилглюксим* и др.



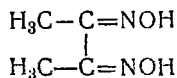
Оксин



Купферон



α-Нитрозо-β-нафтол



Диметилглюксим

1,8-Оксихинолин или орто-оксихинолин ведет себя, как амфотерное соединение. С основаниями он дает соли, в которых обыкновенно является одноосновной кислотой.

При этом катион замещает ион  $\text{H}^+$  группы  $\text{OH}$  и одновременно образуется внутрикомплексная связь с атомами азота. Оксихинолинаты большинства металлов могут быть применены для количественных определений: они очень мало растворимы, точно отвечают своей формуле и хорошо кристаллизуются, а потому могут быть хорошо отфильтрованы и промыты. Большой молекулярный вес осадков дает возможность достигнуть большой точности при определении путем непосредственного взвешивания промытого и высушенного оксихинолината.

В некоторых случаях приходится отказаться от последнего преимущества и взвешивать окись металла, полученную при прокаливании оксихинолината.

Для разделения катионов пользуются их различной растворимостью в разных условиях. Некоторые оксихинолинаты выпадают из раствора, содержащего 10% уксусной кислоты (Fe, Cu и т. д.); другие приходится осаждать из менее кислых растворов, некоторые же — из нейтральных или даже аммиачных.

Затем,  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Sn^{++++}$ ,  $SbO_4^{+++}$ ,  $AsO_4^{+++}$  не осаждаются оксидом из щелочного раствора, содержащего винную кислоту, тогда как  $Mg^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$ , и др. осаждаются.

Осаждая магний, можно отделить его от щелочных металлов, а в присутствии достаточного количества аммонийных солей отделить его от  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$ .

Для разделения приходится иногда создавать особые условия. Так, для отделения алюминия от железа и титана к смеси этих катионов прибавляют большой избыток малоновой кислоты. Из такого раствора железо может быть выделено при 10%-ном содержании уксусной кислоты; понижая содержание уксусной кислоты до 1%, выделяют весь титан и, наконец, прибавив аммиака до слабощелочной реакции, заставляют осесть весь алюминий.

Купферон в 1909 г. был предложен для определения меди и железа. В дальнейшем купферон стали применять для определения Ti, Zr, Th и некоторых других элементов. Так как  $Al^{+++}$  не осаждается купфероном, то это позволяет отделять  $Al^{+++}$  от Fe, Ti, Zr, Th, что является весьма важным.

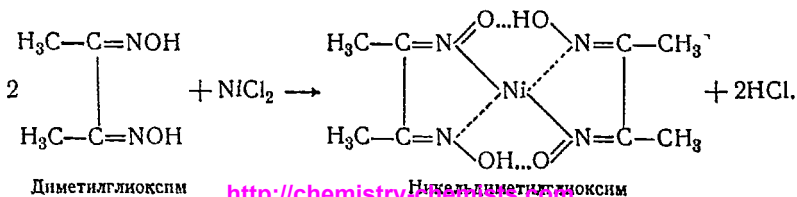
$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол применяется для определения  $Co^{++}$ ,  $Fe^{++}$  и  $Pd^{++}$ .

Диметилглиоксим является лучшим реактивом на никель (кроме  $Ni^{++}$  этим реактивом осаждается лишь  $Fe^{++}$  и  $Pd^{++}$ ).

Реакция диметилглиоксима с никелем является типичным примером образования внутрикомплексного соединения. В состав диметилглиоксима входит, как это показывает название, оксимные группы  $=N-OH$ , эти группы легко переходят в кислотные группы

$=N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ , водородный атом которых способен замещаться на никель.

С другой стороны, оксимная группа способна давать с никелем комплексное соединение. В результате того и другого действия образуется внутрикомплексная соль никельдиметилглиоксим.



Своеобразную группу органических реактивов составляют так называемые „ионообменные смолы“ или кратко „иониты“, получаемые так же, как и пластмассы, конденсацией формалина ( $\text{НСОН}$ ), например, с фенолом ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ ). Получаемые смолоподобные вещества нерастворимы в воде, кислотах и щелочах, но, как оказывается, способны вступать в химические реакции. Если профильтровать через слой ионита раствор, содержащий ряд солей, то ионит способен поглощать из раствора катионы или анионы (в зависимости от сорта ионита) и взамен отдавать в раствор, содержащиеся в них ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Эта способность ионитов к „ионному обмену“ позволяет производить при анализе ряд разделений. Например, для удаления из раствора анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и т. п., исследуемый раствор пропускают через катионит; все катионы поглощаются катионитом, а  $\text{PO}_4^{3-}$  проходит в фильтрат (в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Обработывая затем катионит кислотой, извлекают из него поглощенные им катионы.

Кроме рассмотренных органических реактивов, применяются и многие другие. Следует отметить, что органические реактивы имеют большое значение не только в весовом анализе, но и в других методах количественного анализа. Особенно много их предложено для колориметрического метода анализа и для микроанализа. Кроме того многие из них позволяют применять объемный метод анализа для ионов реагирующих с ними: например, оксин может реагировать с бромом, который легко определяется объемным методом анализа (см. стр. 384).

### § 3. Методы весового определения различных элементов

Рассмотрим кратко методы весового определения различных элементов по группам периодической системы.

I группа. Элементы I группы периодической системы, подгруппы натрия определяются труднее чем большинство других элементов. Вследствие малых зарядов катионы этих элементов лишь в редких случаях дают с анионами нерастворимые соли; получаемые при этом осадки часто имеют сложный, иногда неопределенный состав и заметно растворимы.

Чаще всего  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  определяют совместно в виде  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , которые получают простым выпариванием раствора хлоридов, после предварительного удаления всех других катионов. Для определения каждого из этих элементов возможно применить косвенный метод: для этого смесь хлоридов, после их взвешивания выпаривают с серной кислотой и взвешивают вновь в виде суммы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Прямые методы определения калия основаны на определении его в виде  $\text{KClO}_4$  или  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  и др.

Элементы нечетных рядов I группы: медь, серебро, золото, определяются легче, чем калий и натрий, так как легче образуют осадки. Медь определяется обычно в виде металла, после выделения ее из

раствора электролизом на платиновом катоде. Серебро взвешивается в виде хлорида —  $\text{AgCl}$ , а золото в виде свободного металла, после восстановления его органическими реактивами или перекисью водорода.

II группа. Магний и кальций определяют обычно после удаления всех катионов кроме натрия и калия, т. е. после отделения группы сероводорода, аммиака и сернистого аммония. Сперва осаждают кальций в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , а затем магний в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . После прокаливания этих осадков, взвешивают  $\text{CaO}$  и  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Барий и стронций определяют сравнительно редко; они осаждаются серной кислотой и взвешиваются в виде  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  (при этом могут осесть и  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

Элементы нечетных рядов II группы: цинк, ртуть и кадмий осаждают обычно в виде сульфидов  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgS}$  и  $\text{CdS}$ , а затем после прокаливания взвешивают в виде  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HgS}$  и  $\text{CdSO}_4$ . Часто эти элементы определяют в виде свободных металлов после выделения их электролизом на платиновом катоде. Иногда кадмий и цинк определяют как и магний в виде двойных аммонийных солей фосфорной кислоты:  $\text{CdNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ , которые после прокаливания переходят в пирофосфаты  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

III группа. Чаще всего в этой группе определяют алюминий, осаждая его аммиаком в виде гидроокиси, которая при прокаливании переходит в окись —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Если присутствуют элементы группы сероводорода, их предварительно удаляют. Вместе с алюминием обычно осаждают  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ , редкие земли, хром и другие; их обычно определяют отдельно другими методами (объемным, колориметрическим и др.). После этого алюминий определяют по разности, вычитая из общего содержания всех окислов, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и т. п.

Как уже указывалось, для осаждения алюминия и др. вместо аммиака применяют пиридин, фенилгидразин и др.; кроме того, во многих случаях применяют осаждение оксихинолином. Так как купферон, в отличие от аммиака не осаждает алюминия, но осаждает железо, титан и др., возможно определить алюминий по разности между общей суммой окислов, получаемых при осаждении их аммиаком, и суммой окислов, получаемых при осаждении купфероном.

Возможно также для отделения  $\text{Al}^{+++}$  осадить  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  ( $\text{Mn}^{++}$ ) выделением их электролизом на ртутном катоде.

Вообще, в большинстве методов алюминий определяется совместно с рядом других элементов, непосредственное же его определение, а также отделение от других элементов затруднительно.

Редкоземельные элементы (совместно со скандием, итрием, торием) довольно хорошо отделяются от многих других элементов в виде оксалатов, нерастворимых даже в довольно кислой среде (0,3 н.  $\text{HCl}$ ).

IV группа. Углерод определяется весовым методом обычно в виде  $\text{CO}_2$ . При анализе органических соединений и стали для

выделения углерода производят сжигание вещества в токе кислорода. Выделенный углекислый газ поглощается щелочью в специальных трубках и определяется привес этих трубок.

Карбонаты определяют по потере  $\text{CO}_2$ , при обработке вещества кислотой.

Кремневая кислота выделяется из силикатов после сплавления силиката с содой и обработки плава соляной кислотой. Для полного выделения кремневой кислоты приходится раствор с осадком выпаривать досуха и снова растворять в соляной кислоте. Лишь в этом случае кремневая кислота практически нацело перейдет в осадок.

Титан (а также Zr, Hf и Th) легко образуют гидроксиды даже в сравнительно сильноокислой среде и поэтому, естественно, они осаждаются аммиаком вместе с  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Al}^{+++}$ . В прокаленном осадке титан находится в виде  $\text{TiO}_2$  вместе с „полуторными“ окислами —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Титан также осаждается (вместе с  $\text{Fe}^{+++}$  и др.) купферомом, уротропином, пиридином и т. п.

Вследствие значительной распространенности титана он почти всегда определяется при анализе минералов, но так как содержание его в минералах обычно мало, он определяется не весовым методом, а колориметрическим (см. стр. 494).

Олово выделяется в виде  $\beta$ -оловянной кислоты ( $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) при действии на исследуемое вещество азотной кислоты. Аналогично кремневой кислоте,  $\beta$ -оловянная кислота полностью выделяется лишь при выпаривании раствора с кислотой досуха. Сухой остаток обрабатывают азотной кислотой; осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{SnO}_2$ .

Свинец выделяется и взвешивается обычно в виде  $\text{PbSO}_4$ , либо в виде  $\text{PbO}_2$ . В первом случае осаждение производится серной кислотой, во втором — электролизом на платиновом аноде.

V группа. Фосфор выделяется в виде двойной аммонийно-магниевой соли —  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , которая после прокаливания взвешивается в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Естественно, что фосфор низших валентностей должен быть предварительно окислен до пятивалентного.

Мышьяк аналогично фосфору выделяется в виде  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ .

Сурьма редко определяется весовым методом.

Висмут осаждают и взвешивают в виде  $\text{BiOCl}$ . Ванадий весовым методом почти никогда не определяется.

VI группа. Кислород определяется обычно по разности: вычитанием процентного содержания всех других элементов из 100. Поэтому чаще, для веществ содержащих кислород, результат анализа выражают в процентном содержании не элементов, а их окислов. Например, при анализе силиката вычисляют процентное содержание не Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K, Na и H, а содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Тогда при суммировании процентного содержания всех этих окислов должно получиться 100%.



Серу определяют обычно переводением ее в  $\text{SO}_4''$ , а затем в  $\text{BaSO}_4$ .

Хром весовым методом обычно не определяют; используя его окислительно-восстановительные свойства, его определяют объемным методом анализа.

Вольфрам выделяют в виде нерастворимой вольфрамовой кислоты действием азотной кислоты (аналогично оловянной кислоте). После прокаливания осадка взвешивают  $\text{WO}_3$ .

Молибден определяют в виде  $\text{PbMoO}_4$  или в виде  $\text{MoO}_3$  (после прокаливания  $\text{MoS}_3$ ).

VII группа. Галоиды —  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$  определяют весовым методом в виде серебряных солей  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgJ}$ . Фильтрование этих осадков производят не через бумажный фильтр, а через стеклянный, так как при сжигании бумажного фильтра эти осадки легко восстанавливаются до металлического серебра.

Марганец можно определить в виде  $\text{MnPO}_3$ ,  $\text{MnS}$  или  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ , но чаще его определяют объемным методом анализа или колориметрически.

VIII группа. Железо может быть определено весовым методом в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , через гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Однако обычно осаждение гидроксида и прокаливание его до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  делают лишь при определении суммы „полуторных“ окислов —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{TiO}_2$ . Обычно железо определяют объемными методами, основанными на реакциях окисления-восстановления.

Никель выделяют и взвешивают в виде никельдиметилглиоксима. Кобальт выделяют  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом. Как никель, так и кобальт определяют также электролизом.

Элементы платиновой группы обычно определяют в виде свободных металлов.

#### § 4. Методы анализа сложных веществ

Обычно при анализе сложного вещества определяют не все элементы, а только некоторые из них. В редких случаях проводят полный анализ, т. е. определяют все элементы, входящие в состав вещества.

Ход анализа сложного вещества зависит в значительной степени от состава вещества, а также от требуемой точности его. Чем точнее требуется сделать анализ, тем большее число обстоятельств приходится учитывать и тем сложнее он будет. Для быстрых анализов многими обстоятельствами, понижающими точность анализа пренебрегают. Таким образом, по существу нет общей схемы, пригодной для любого случая анализа сложных веществ.

Довольно часто при анализе определяют не элементы или химические соединения, а сложные составные части, не имеющие определенного состава. К таким случаям относятся, например, определение „зола“ в каменном угле или определение в нем так называемых



„летучих“, т. е. веществ, улетучивающихся из каменного угля при прокаливании угля при определенных условиях. Ни зола, ни летучие не имеют определенного состава, а являются неопределенной смесью различных химических соединений. Однако, несмотря на это, определение состава золы и летучих имеет большое значение для характеристики каменного угля, как топлива и как сырья для химической промышленности. Такие определения относятся к так называемому *техническому анализу*.

Рассмотрим кратко несколько примеров анализа сложных веществ. \*

## 1. Анализ силиката

Состав различных силикатов весьма разнообразен. По существу в силикатах (как и в большинстве других веществ) могут содержаться все элементы. Однако содержание многих составных частей столь мало (обычно меньше сотых долей процента), что эти составные части не определяются.

В обычном анализе силиката находят содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и реже — других элементов.

Анализ силиката проводят главным образом методами весового анализа, за исключением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который определяют методами объемного анализа и  $\text{TiO}_2$ , который определяют колориметрически.

Так как силикаты обычно не растворяются и не разлагаются ни кислотами, ни щелочами, для их разложения применяют сплавление с содой. При этом  $\text{SiO}_2$  переходит в  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , в результате чего плав легко разлагается соляной кислотой.

Схема анализа силиката следующая.

Точно взвешенное небольшое количество силиката ( $\sim 1$  г) сплавляют с содой в платиновом тигле, нагревая тигель на обычной газовой горелке до окончания реакции сплавления, что происходит довольно быстро (5—10 минут). Затем плав разлагают соляной кислотой и выпаривают раствор в фарфоровой чашке досуха. Целью этого выпаривания является переведение выделяемой кремневой кислоты из растворимой формы в нерастворимую.

Высушенную массу обрабатывают соляной кислотой. Оставшуюся нерастворенной кремневую кислоту отфильтровывают от всех остальных составных частей силиката. Фильтр с осадком высушивают, переносят во взвешенный тигель; фильтр сжигают, осторожно нагревая тигель на горелке и оставшийся осадок прокалывают до полного удаления всей, связанной с кремневой кислотой, воды. В результате этого в тигле остается чистая  $\text{SiO}_2$ , которую взвешивают, и вычисляют процентное содержание  $\text{SiO}_2$ . \*\*

\* Подробнее эти методы анализа будут рассматриваться дальше.

\*\* Иногда полученный осадок проверяют на чистоту, обрабатывая его плавиковой и серной кислотой; при этом  $\text{SiO}_2$  улетучивается в виде  $\text{SiF}_4$ , а примеси остаются в тигле и после прокалывания взвешиваются.

Фильтрат от кремневой кислоты, который должен быть тщательно собран, обрабатывают раствором аммиака.\* В результате этого из раствора выделяется осадок гидратов окисей Al, Fe, Ti, а в растворе останутся хлориды Ca, Mg, K и Na. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают, прокаливают и взвешивают, получая вес так называемых „полуторных“ окислов:  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , а также  $TiO_2$  и др. Чтобы найти процентное содержание каждого из них осадок переводят в раствор и определяют процентное содержание  $Fe_2O_3$  — объемным методом,  $TiO_2$  — колориметрически, а  $Al_2O_3$  вычисляют по разности общего процентного содержания полуторных окислов и процентного содержания  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ . В ряде случаев однако ограничиваются определением общего содержания полуторных окислов.

В фильтрате от полуторных окислов (который также должен быть тщательно собран) осаждают сперва  $Ca^{++}$  действием  $(NH_4)_2C_2O_4$  в виде  $CaC_2O_4$  (осадок прокаливают до  $CaO$ ), а затем (в фильтрате от  $CaC_2O_4$ ) — магний действием  $Na_2HPO_4$  и  $NH_4OH$  в виде  $MgNH_4PO_4$ , который прокаливают и взвешивают в виде  $Mg_2P_2O_7$ .

В фильтрате от магния содержатся соли калия и натрия и при этом не только из силиката, но и введенные при анализе (с  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ); поэтому для определения этих элементов берут специальную навеску и сплавляют ее не с содой и поташом, а со смесью  $CaCO_3$  и  $NH_4Cl$ . Сплав обрабатывают водой; при этом в раствор переходит кроме  $K^+$  и  $Na^+$  также  $Ca^{++}$ ; его осаждают углекислым, а затем щавелевокислым аммонием. Фильтрат выпаривают и прокаливают с соляной кислотой и взвешивают сумму  $KCl$  и  $NaCl$ .

При анализе силикатов (так же, как и при анализе других веществ) большое значение имеет определение содержания воды. Обычно его устанавливают высушиванием вещества. При этом определяют двоякого рода воду: 1) *гигроскопическую*, удаляемую высушиванием не выше  $110^\circ$ , и 2) воду более прочно связанную (*кристаллизационную* и *конституционную*), удаляемую при температуре более  $110^\circ$ . Кроме того обычно определяют так называемую *потерю при прокаливании*, т. е. уменьшение веса вещества при прокаливании его при высокой температуре ( $1000—1100^\circ$ ), в которую входит кристаллизационная и конституционная вода,\*\* а также некоторые летучие составные части (например,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ , органические вещества и т. п.), кроме того при этом происходит окисление некоторых составных частей (например  $FeO$  окисляется до  $Fe_2O_3$ ).

## 2. Анализ известняка

В известняке, содержащем в основном  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , а также примеси силикатов, сульфидов, фосфатов и др., обычно определяют

\* В некоторых случаях перед осаждением аммиаком фильтрат вновь выпаривают с соляной кислотой.

\*\* Гигроскопическую воду обычно не включают в вычисляемую потерю при прокаливании.

содержание  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ , потерю при прокаливании, остаток, нерастворимый в кислоте, и гигроскопическую влагу.

Для определения гигроскопической влаги навеску известняка высушивают при  $100\text{--}110^\circ$ . Потерю при прокаливании определяют прокаливанием навески при  $1000\text{--}1100^\circ$  по уменьшению веса (см. выше). В данном случае это уменьшение значительно вследствие значительного содержания в известняке  $\text{CO}_2$ .

После прокаливании известняк разлагают соляной кислотой и далее анализ ведут так же, как и анализ силиката, устанавливая содержание  $\text{SiO}_2$ , полуторных окислов,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Содержание  $\text{CO}_2$  определяется вытеснением его кислотой. При этом либо улавливают  $\text{CO}_2$  щелочью и находят ее привес, либо определяют уменьшение общего веса смеси навески известняка и кислоты.

### 3. Анализ пирита

В пирите или железном колчедане (загрязненный  $\text{FeS}_2$ ) обычно определяют лишь процентное содержание серы. Из различных методов обычно применяют следующий.

Навеску пирита обрабатывают смесью азотной и соляной кислот. При этом сера окисляется до  $\text{SO}_4''$ , а железо до  $\text{Fe}'''$ . Небольшой нерастворимый остаток обычно не исследуется.

В полученном растворе нельзя сразу осаждать  $\text{SO}_4''$  хлористым барием, так как получаемый при этом осадок  $\text{BaSO}_4$  будет загрязнен кремневой кислотой, сульфатом железа и нитратом бария. Поэтому необходимо предварительно удалить  $\text{Fe}'''$ ,  $\text{NO}_3'$  и  $\text{SiO}_2$ . С этой целью раствор сначала выпаривают с соляной кислотой; при этом удаляется  $\text{HNO}_3$ , а  $\text{SiO}_2$  переходит в нерастворимую форму. Сухой остаток обрабатывают соляной кислотой и отфильтровывают  $\text{SiO}_2$ . Затем осаждают железо аммиаком в виде гидроокиси, которую отфильтровывают и отделяют от  $\text{SO}_4''$ . Так как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  может захватить некоторое количество  $\text{SO}_4''$  осадок, после того как его отфильтруют, растворяют в соляной кислоте, вновь осаждают  $\text{Fe}'''$  аммиаком и вновь отфильтровывают. Второй фильтрат, содержащий остаток  $\text{SO}_4''$ , присоединяют к первому и осаждают  $\text{SO}_4''$  хлористым барием. Осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывают, прокалывают и взвешивают.

### 4. Анализ фосфоритов

Суперфосфат, преципитат, фосфоритная мука содержат  $\sim 20\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , не более  $5\text{--}6\%$  полуторных окислов и др.

Для определения  $\text{P}_2\text{O}_5$  навеску растворяют в смеси азотной и соляной кислот и выделяют кремневую кислоту, как при анализе сили-

ката, выпариванием раствора и обработкой соляной кислотой. Отфильтровав кремневую кислоту, к фильтрату добавляют лимонную кислоту; при этом  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Al}^{+++}$  образуют прочные комплексные анионы, не осаждаемые аммиаком. Поэтому в полученном растворе можно непосредственно осаждавать  $\text{PO}_4^{''''}$ , действием  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Полученный осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Из отдельной навески определяют полуторные окислы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), осаждая их аммиаком; при этом выпадают фосфаты ( $\text{FePO}_4$  и  $\text{AlPO}_4$ ), которые отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

## 5. Анализ каменного угля

При анализе каменного угля из отдельных навесок определяют влагу, золу, летучие соединения и серу. Кроме того, находят также теплотворную способность.

Анализ каменного угля является типичным примером технического анализа. Определяемые в каменном угле „зола“ и „летучие“ являются неопределенными смесями различных химических соединений. Данные по содержанию этих составных частей имеют большое значение для оценки качества каменного угля как топлива и как сырья для химической промышленности.

Такое же значение имеет и нахождение теплотворной способности угля.

Для определения влаги навеску каменного угля высушивают при  $100-110^\circ$ .

Содержание золы находится прокаливанием навески угля при  $800^\circ$ , до полного выгорания горючей составной части.

Летучие определяют по потере веса после прокаливания угля в течение 7 минут при  $850^\circ$ . Это в значительной степени условно, так как при различном времени и температуре прокаливания может произойти различная потеря веса угля.

Определение содержания серы в угле производят следующим образом. Навеску мелко измельченного каменного угля смешивают в тигле с содой и окисью магния и сжигают уголь, нагревая тигель на газовой горелке при хорошем доступе воздуха и смеси. Сода и окись магния удерживают образующиеся при сгорании угля  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ; при этом окись магния, как очень тугоплавкое и рыхлое вещество, способствует проникновению воздуха внутрь смеси. Когда весь уголь сгорит, смесь обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток. К фильтрату прибавляют бромную воду (для окисления  $\text{SO}_3$  до  $\text{SO}_4^{''}$ ), подкисляют и осаждают  $\text{SO}_4^{''}$  хлористым барием в виде  $\text{BaSO}_4$ . Полученный осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

*Глава II*

## ТЕОРИЯ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

## § 1. Средняя проба и навеска

При анализе интересуются средним составом обычно очень большого количества вещества, измеряемого, например, десятками и сотнями тонн. Для анализа же берут обычно навеску, измеряемую долями грамма. Необходимо, чтобы состав этой навески был точно такой же, как средний состав всего исследуемого вещества. Таким образом необходимо уметь тщательно проводить отбор „средней пробы“. При неправильно отобранной средней пробе даже весьма тщательно сделанный анализ не будет иметь никакой цены.

Среднюю пробу газа или раствора взять сравнительно легко, так как и газы и растворы во всей своей массе однородны. \* Твердые мелкозернистые сыпучие вещества обычно сравнительно однородны, и чем тоньше измельчено вещество, тем более оно однородно.

Крупнозернистые вещества обычно неоднородны: они состоят из зерен или кусков различного состава и, при том, распределенных в веществе неравномерно (куски большего удельного веса располагаются обычно ниже, чем куски меньшего удельного веса). Строго говоря, любая даже очень большая часть неоднородного вещества не будет равной по составу всему анализируемому веществу: вероятность такого совпадения весьма мала. Однако, чем больше проба и чем больше она измельчена (т. е., чем больше в пробе зерен), тем ближе средняя проба по своему составу приближается ко всему анализируемому веществу. Достаточно, если возможная разница состава пробы и всего анализируемого вещества равна или меньше точности анализа.

Минимальное количество вещества, достаточного для анализа, зависит, таким образом, от следующих факторов.

1. От размера зерен. Эта величина характеризуется наименьшим размером отверстий сита, через которое проходит все данное вещество. Сита характеризуются обычно по числу отверстий на погонный сантиметр, или на погонный дюйм, т. е. на 2,54 см („меш“).

2. От степени неоднородности вещества, в частности от равномерности распределения различных зерен в веществе, от удельного веса зерен и т. п.

3. От допустимого расхождения между составом пробы и составом анализируемого вещества, т. е. по существу от допустимой точности анализа.

---

\* Строго говоря, и растворы и газы могут быть неоднородными, например, состав воды Черного моря у дна значительно отличается от состава поверхности моря.

Предположим, что зерна определяемого вещества (например, серы) распределены среди зерен пустой породы, не содержащей этого вещества, равномерно и вес зерен определяемого вещества и пустой породы одинаков. Для того, чтобы в среднюю пробу наверняка попало хотя бы одно зерно определяемого вещества, необходимо взять по крайней мере  $\frac{100}{p}$  зерен вещества, где  $p$  — процентное содержание определяемого вещества.

Если взять  $n \cdot \frac{100}{p}$  зерен вещества, то, при условии, что  $n$  простое целое число, процентное содержание пробы будет точно равно  $p$ , так как количество зерен определяемого вещества также увеличится в  $n$  раз. Если же проба вещества содержит  $(n + a) \cdot \frac{100}{p}$  зерен вещества, где  $a < 1$ , то число зерен определяемого вещества все равно может быть равным  $n$  и, следовательно, в этой пробе будет не  $p\%$  определяемого вещества, а меньше.

$$p' = \frac{n \cdot 100}{(n + a) \cdot 100/p} = p \frac{n}{n + a}.$$

Чтобы ошибка, получаемая вследствие этого, была не больше ошибки анализа —  $\Delta\%$ , даже при максимальном значении  $a = 1$ , необходимо, чтобы  $n$  было по крайней мере равно  $\frac{100}{-\Delta}$ .\*

Таким образом, число зерен вещества должно быть равно  $\frac{100}{p} \cdot \frac{100}{-\Delta}$ . Так как объем зерна равен  $\frac{\pi}{6} \cdot d^3$ , а удельный вес —  $\gamma$ , то количество вещества для анализа можно вычислить по формуле:

$$q \geq \frac{100}{p} \cdot \frac{100}{-\Delta} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \gamma,$$

где  $d$  в см,  $p$  — в  $\%$  и  $q$  в г.

Учитывая, что зерна, содержащие определяемое вещество, обычно не являются чистым определяемым веществом, а содержат  $l\%$  этого вещества, получим, что 1 зерно, содержащее определяемое вещество, находится не в  $\frac{100}{p}$  зернах всего вещества, а в  $\frac{l}{p}$  зернах его.

Поэтому

$$q \geq \frac{l}{p} \cdot \frac{100}{-\Delta} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \gamma.$$

---

\*  $\left( p \frac{n}{n + a} - p \right) \cdot 100$   
 $\frac{\quad}{p} = \Delta$ , откуда при  $a = 1$   $n = \frac{100 + \Delta}{-\Delta} \simeq \frac{100}{-\Delta}$ .

Из формулы видно, что минимальное количество вещества, которое требуется брать для анализа, должно быть тем больше, чем больше диаметр зерен ( $d$ ), плотность вещества ( $\gamma$ ), требуемая точность анализа (т. е., чем меньше  $\Delta$ ) и отношение процентного содержания определяемого вещества в зернах, содержащих это вещество ( $l$ ) к процентному содержанию его во всем веществе ( $p$ ).

Следует иметь в виду, что в приведенной формуле не учтена возможная неоднородность вещества.

Вычисление по такой формуле затруднительно, вследствие неопределенности ряда данных. Кроме того условия отбора проб значительно сложнее. Поэтому для вычисления размера пробы пользуются эмпирической, более простой формулой:

$$q = k \cdot d^a,$$

где  $q$  в килограммах;  $k$  и  $a$  — эмпирические факторы, зависящие от характера вещества; например, для весьма равномерной руды, в случае легкого измельчения зерен, определяемого вещества  $k = 0,06$  и  $a = 1,8$ ; для руды средней равномерности и измельчаемости  $k = 0,1$  и  $a = 2$  и для неравномерной руды  $k = 0,18$  и  $a = 2,25$ . \*

Для вещества мало измельченного размер пробы должен был бы быть слишком большим, чтобы можно было вести с такой пробой анализ. Так, например, при диаметре зерен 10 мм по формуле  $q \geq 0,1 d^2$ , найдем  $q \geq 10$  кг. Естественно, что вести анализ с таким количеством вещества нельзя. Поэтому в таких случаях поступают следующим образом.

Сперва берут большую пробу, соответствующую большому размеру зерен (например в данном случае больше 10 кг). Необходимо при этом пробу отбирать не из одного места, а из разных (например из разных углов вагона или ящика и т. п.). Затем пробу измельчают и просеивают; крупные куски вновь измельчают и все тщательно перемешивают.

Отбирают из измельченного вещества меньшую пробу, соответствующую новой степени измельчения; например, при измельчении пробы до 1 мм можно взять (соответственно той же формуле) всего 0,1 кг, т. е. 100 г вещества. Затем эту измельченную пробу измельчают, просеивают, доизмельчают дальше и отбирают еще меньшую пробу (при измельчении до 0,1 мм можно брать уже 1 г вещества).

Таким образом, измельчение, просеивание, перемешивание и уменьшение размера пробы повторяют до тех пор, пока размер пробы не будет удобен для анализа.

Размер навески вещества, удобный для анализа, зависит от ряда факторов:

- 1) от размера принятой посуды и приборов для анализа;

---

\* К. Л. Пожарицкий. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II, Изд. АН СССР, 1—23, 1943.



2) от состава вещества и, в частности, от процентного содержания определяемой составной части;

3) от состава и формы осадка, получаемого при анализе.

Количество получаемого при анализе осадка должно быть таким, чтобы его легко можно было отфильтровать, промыть, прокалить и, с другой стороны, достаточно точно взвесить. При работе с кристаллическими осадками размер навески может быть значительно больше, чем при аморфных студенистых осадках. Например, на обычном бумажном фильтре диаметром 7 см возможно легко отфильтровать даже 0,5 г  $\text{BaSO}_4$ , в то время как с гидроокисями алюминия или кремния довольно трудно работать при количествах их, соответствующих 0,1 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ .

При отборе пробы и навески надо иметь в виду следующее обстоятельство.

Почти все вещества в той или иной степени влажны, т. е. содержат так называемую „гигроскопическую влагу“. С течением времени или при растирании и измельчении вещества содержание этой воды в веществе может меняться. Вследствие этого будет изменяться содержание всех составных частей вещества: при уменьшении влажности содержание всех составных частей соответственно увеличивается и, наоборот, при увеличении влажности — уменьшается.

Например, если вследствие уменьшения влажности из 100 вес. ч. влажного вещества, содержащего 50%  $\text{SiO}_2$ , получилось 95 вес. ч. вещества, то содержание  $\text{SiO}_2$  увеличится до  $\frac{50}{95} \cdot 100 = 52,5\%$ .

Нет необходимости при изменении влажности производить новый анализ вещества. Достаточно лишь знать, как изменялась влажность вещества и затем произвести соответствующий пересчет результатов анализа (см. стр. 198).

## § 2. Растворение навески

Теоретические основы растворения вещества изучались в курсе общей химии и в курсе качественного анализа, поэтому здесь рассмотрим лишь некоторые вопросы растворения, относящиеся к весовому анализу.

Большинство твердых веществ имеет кристаллическую структуру и обычно состоит из ионов. Противоположно-заряженные ионы притягиваются электрическими силами друг к другу, одноименно-заряженные ионы — отталкиваются.

Общая энергия, удерживающая ионы кристалла в твердом состоянии, называется энергией кристаллической решетки (см. стр. 57). При растворении кристалла в воде ионы отрываются друг от друга окружающей их водой, с образованием комплексных — гидратированных ионов. Энергия этого процесса называется энергией гидратации. Она связана с зарядами и радиусами ионов, а также со средством

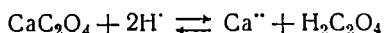


ионов к молекулам воды (что связано с дипольными моментами воды и со способностью ионов к образованию комплексных ионов с водой).

Таким образом, при растворении твердого вещества в воде, на него действуют две взаимно-противоположные силы — энергия кристаллической решетки, мешающая растворению вещества, и энергия гидратации, вызывающая растворение его. Чем больше энергия гидратации и чем меньше энергия кристаллической решетки, тем больше может раствориться вещества в воде.

Растворимость вещества (т. е. количество вещества, растворяющегося в единице объема раствора), а также скорость растворения увеличиваются с температурой, так как при этом уменьшается энергия кристаллической решетки. Кроме того, скорость растворения значительно увеличивается при измельчении вещества; при этом несколько увеличивается и растворимость вещества.

Если энергия кристаллической решетки значительно больше энергии гидратации, вещество практически нерастворимо в воде. Для перевода такого вещества необходимо увеличить силы, удерживающие ионы в растворе. Если вещество содержит анионы слабой кислоты, то вещество растворяется обычно в сильной кислоте. При этом анионы вещества соединяются с ионами водорода и таким образом удерживаются в растворе. Например:



Так как такие реакции обратимы, то количество кислоты должно быть взято со значительным избытком против уравнения реакции. Если в данном примере взять на каждую молекулу  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  по две молекулы  $\text{HCl}$ , то часть осадка останется нерастворенной. Для полного растворения осадка требуется большой избыток кислоты.

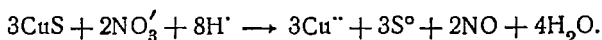
Растворимость таких веществ зависит главным образом не от количества кислоты, взятой для растворения, а от концентрации водородных ионов в растворе над осадком. С другой стороны, растворимость зависит от прочности недиссоциированных молекул кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), выражаемой константой диссоциации этой кислоты, а также от растворимости вещества ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) в воде, выражаемой произведением растворимости осадка.

Например, для 0,3 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  вместо 2,3 мл 2 н. соляной кислоты, соответствующих уравнению реакции (т. е. стехиометрическому соотношению), надо, при общем объеме раствора в 100 мл, взять этой кислоты 50 мл (см. стр. 209, задача 55).

При большой прочности кристаллов, осадки, содержащие анионы даже очень слабых кислот, нерастворимы в сильных кислотах.

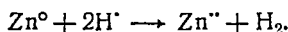
Так, многие сульфиды ( $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), несмотря на то, что содержат анионы  $\text{S}^{2-}$  очень слабой, и при том летучей кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ , нерастворимы в соляной кислоте. Чтобы растворить такие вещества,

необходимо действовать другими ионами, связывающими ионы растворяемого вещества. Например, для растворения сульфидов применяют азотную кислоту, анионы которой окисляют ионы  $S^{2-}$  до свободной серы:

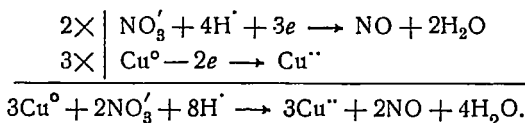


Для  $HgS$  и этого недостаточно, и приходится применять более сильный окислитель — царскую водку.

Для растворения металлов обычно также применяют кислоты. Металлы, растворимые в кислоте, окисляются водородными ионами кислоты:

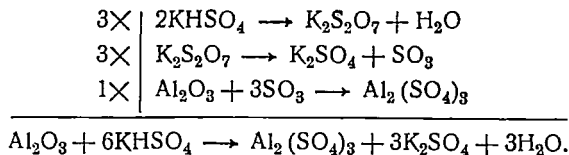


Металлы, более благородные чем водород, не растворимы в соляной кислоте, но растворимы в азотной, серной, хлорной кислоте и в царской водке. Металл при этом окисляется анионами кислоты:



Вещества, не растворимые ни в кислотах, ни в щелочах, обычно разлагают сплавлением с кислотными или щелочными плавнями; после этого плав растворяется (или разлагается) кислотой (или щелочью).

Например, не растворимые в кислотах прокаленные окиси:  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др. разлагают сплавлением с  $KHSO_4$  или  $K_2S_2O_7$ ; в этом случае реакция идет с серным ангидридом ( $SO_3$ ), т. е. с кислотой в наибольшей ее концентрации:

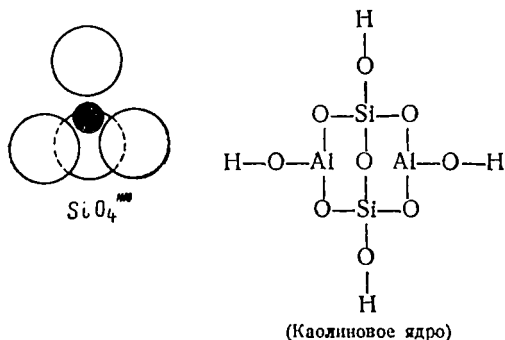


Для перевода в растворимое состояние силикатов их сплавляют обычно с содой ( $Na_2CO_3$ ) или со смесью соды и поташа ( $KNaCO_3$ ).

Силикаты представляют собою соли кремневой кислоты ( $xSiO_2 \times yH_2O$ ) или чаще алюмокремневой кислоты ( $zAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ). В различных силикатах соотношение  $x$ ,  $y$  и  $z$  разнообразно.

Ионы  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $H^+$  соединены в силикатах друг с другом через кислородные ионы; таким образом, вокруг каждого иона  $Si^{4+}$

или иона  $Al^{+++}$  оказывается четыре иона кислорода, в виде тетраэдра ( $SiO_4^{---}$ ). \* Например:



Ионы  $H^+$ , находящиеся на внешней сфере частиц кремневой кислоты, заменяются обычно на катионы  $Fe^{+++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  (эти ионы также входят и во внутрь частицы).

Во многих случаях количество ионов  $Si^{++++}$  и  $Al^{+++}$  в частице силиката значительно больше, чем количество ионов  $Na$ ,  $K$  и др. Такие силикаты не растворяются и не разлагаются кислотами. При сплавлении силикатов с содой или поташом (или их смесью), относительное количество натрия или калия в силикате повышается; при этом образуется силикат натрия, различные промежуточные алюмосиликаты натрия (а также кальция и магния), алюминат натрия ( $NaAlO_2$ ), феррит натрия ( $NaFeO_2$ ), карбонаты кальция и магния и т. п.

При действии на полученный плав соляной кислоты в раствор переходят катионы  $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ . Кремневая кислота при этом частично выделяется в осадок, значительная же часть ее остается в *коллоидном* растворе (см. стр. 72).

### § 3. Осаждение

При реакциях осаждения реагирующие ионы (реже молекулы) соединяются друг с другом с выделением из раствора твердого вещества — осадка.

Осаждение имеет сложный характер и сопровождается рядом побочных явлений.

Во-первых, форма различных осадков, а часто одного и того же осадка, при различных условиях его осаждения, очень различна. В ряде случаев могут получаться осадки, которые отфильтровать и промыть очень трудно. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться очень мелкие кристаллы, не удерживаемые

\* Связь между тетраэдрами не является типично ионной, однако несомненно, что пространственная решетка силиката не построена из атомов.

на фильтре, проходящие через него в виде мути. Особенно трудно отфильтровать студенистые осадки, такие как гидрат окиси алюминия —  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и т. п.

Во-вторых, надо иметь в виду, что в большинстве случаев образующиеся осадки захватывают различные примеси, удалить которые при дальнейшем промывании не всегда легко.

Наконец, следует учитывать, что все осадки, хотя бы в небольшой степени, растворимы в воде и различных растворах.

Все эти обстоятельства, на которые при качественном анализе обращают лишь небольшое внимание, должны тщательно учитываться при количественном анализе.

Таким образом, следует изучить условия, позволяющие получить осадки, удовлетворяющие основным требованиям.

1. Осадок следует получать по возможности в наиболее удобной форме, позволяющей хорошо отфильтровать и промыть его.

2. Осадок должен получаться чистым и, после промывания, высушивания или прокаливании, точно определенным по составу.

3. Растворимость осадка должна быть мала.

Рассмотрим это подробнее.

### Строение осадка

Одно из требований, предъявляемое к осадкам, относится к их структуре и форме. Желательно, чтобы осадок выпадал в виде сравнительно крупных кристаллов: такие осадки легче фильтруются и промываются, — требуется меньше времени и промывных вод. Одни и те же количества (по весу) крупнокристаллического и мелкокристаллического осадков будут иметь различные по величине поверхности. Сумма поверхностей крупных кристаллов будет меньше суммы поверхностей мелких кристаллов. Понятно, что для промывания большей поверхности придется затратить большее количество воды. Кроме того, мелкие кристаллы легко срастаются в друзы, которые значительно труднее промыть, чем отдельные кристаллы. Сверх всего, мелкие кристаллы легко закупоривают поры фильтровальной бумаги, что может замедлить прохождение жидкости через фильтр во много раз.

Объемистые (аморфные) осадки, в особенности студенистые в роде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , очень трудно промываются и, кроме того, весьма склонны увлекать с собой при осаждении имеющиеся в растворе посторонние вещества. Необходимо добиваться, чтобы такие осадки получались как можно более плотными.

Собственно говоря, почти все «аморфные» осадки являются скрытокристаллическими; наличие кристаллической решетки может быть доказано рентгеновским анализом. Например, хлористое серебро имеет явно выраженную кристаллическую решетку не только тогда, когда оно осело в виде хлопьев, но даже тогда, когда оно находится в виде

суспензии (мути). Поэтому для таких коллоидных осадков название «аморфные» не точно.

В кристаллических осадках катионы и анионы, чередуясь друг с другом, образуют, так называемую, *кристаллическую решетку* (см. рис. 2).

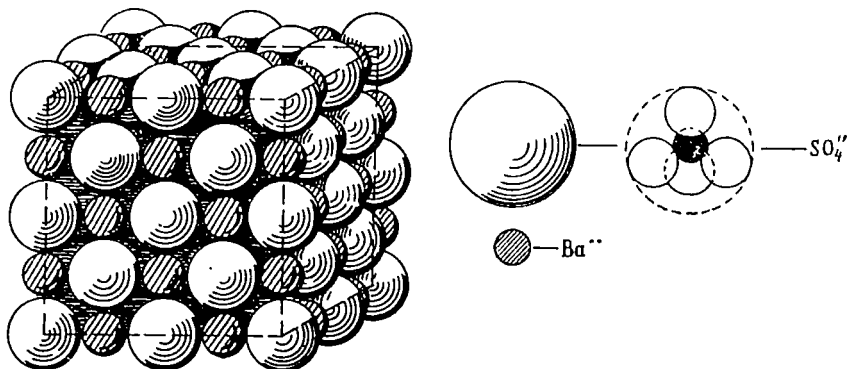


Рис. 2. Кристалл BaSO<sub>4</sub>.\*

Та или иная кристаллическая форма вещества связана с радиусами ионов и их зарядами, так, например, ионные радиусы (в Å) для Ba<sup>++</sup> — 1,43; Sr<sup>++</sup> — 1,27; Ca<sup>++</sup> — 1,06; Mg<sup>++</sup> — 0,78; Pb<sup>++</sup> — 1,32; SO<sub>4</sub><sup>--</sup> — 2,3, \*\* PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> — ~ 2,3. \*\* Осадки BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub> кристаллизуются в ромбической системе (т. е. все три оси симметрии взаимно перпендикулярны, но не одинаковы).

Противоположно-заряженные ионы в кристалле притягиваются электрическими силами друг к другу. Одноименно-заряженные взаимно отталкиваются.

По закону Кулона притяжение катиона к аниону будет пропорционально величине  $\frac{z_{\kappa} \cdot z_{\text{a}}}{(r_{\kappa} + r_{\text{a}})^2}$ , где  $z_{\kappa}$  и  $z_{\text{a}}$  — заряды соответственно катиона и аниона или их валентностей (так как на единицу валентности

\* На рис. 2 расположение ионов для ясности показано несколько упрощенно. Более точные данные см. в книге Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических соединений, стр. 726—778, Гостехиздат, 1951.

\*\* Ион SO<sub>4</sub><sup>--</sup> имеет в центре небольшой ион S<sup>+6</sup> (0,29 Å), окруженный 4 кислородными ионами (1,32 Å). Ионный радиус SO<sub>4</sub><sup>--</sup> ≈ 2 · 1,3 ≈ 2,6, так как ион S<sup>+6</sup> находится в промежутке между соприкасающимися друг с другом кислородными ионами. Ионный радиус PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> приблизительно равен ионному радиусу SO<sub>4</sub><sup>--</sup> (радиус иона P<sup>+5</sup> ~ 0,35 Å).

приходится один заряд), а  $r_k$  и  $r_a$  соответственно радиусы катиона и аниона ( $r_k + r_a$  — расстояния между их центрами). Общая энергия, удерживающая ионы в кристалле, т. е. в твердом состоянии, называется *энергией кристаллической решетки*.

Обычно энергия кристаллической решетки выражается энергией, которая может выделяться при образовании граммoleкулы (или грамм-эквивалента) кристалла из свободных, газообразных ионов. Для кристаллов, состоящих из ионов структуры инертного газа, А. Ф. Капустинский вывел следующее уравнение:

$$u = 287 \frac{z_k \cdot z_a}{r_k + r_a} \left( 1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right) \text{ ккал/г-моль.}$$

При образовании кристаллического осадка происходит разрушение связей между ионами и молекулами воды. Для этого требуется затратить энергию этой связи, называемой *энергией гидратации ионов*. Освобождающиеся от молекул воды ионы соединяются друг с другом и, располагаясь в определенном порядке, образуют кристаллы. Это происходит с выделением энергии соответствующей энергии кристаллической решетки.

Чем меньше энергия гидратации и чем больше энергия кристаллической решетки, тем легче выпадает осадок.

Довольно хорошей характеристикой способности ионов образовывать осадки является величина  $\frac{z}{r}$ , называемая ионным потенциалом, или величина  $\frac{z^2}{r}$ . \* Если расположить ионы в порядке возрастания этих величин, то ионы расположатся последовательно по аналитическим группам. При меньшем значении этих величин ионы образуют осадки с трудом; например, одновалентные катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеют ионный потенциал 1,0 и 0,8 и по сравнению с ионами  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , имеющими ионные потенциалы 5,3 и 4,5, дают очень небольшое число осадков.

Следует учитывать, что энергия кристаллической решетки будет больше в том случае, если соотношение радиусов ионов таково, что ионы могут расположиться друг около друга в плотную прочную структуру (как говорят, могут образовать „плотную упаковку“). Кроме того, следует учитывать, что во многих случаях при образовании осадка электростатическая ионная связь может перейти в более прочную ковалентную связь.

Та или иная форма осадка обусловлена главным образом скоростью образования осадка. При осаждении ионы и молекулы соединяются друг с другом с большей скоростью (скоростью агрегации), при этом электрические силы заставляют ионы располагаться в определенном порядке. Естественно, что столкновение ионов происходит быстрее,

\* См. Н. И. Блок. Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1952; К. Б. Яцимирский. ЖАХ, № 5, 1951.

чем ориентирование столкнувшихся ионов в кристаллическую решетку.

При большой скорости образования осадков правильная ориентация ионов, т. е. кристаллизация, нарушается. В зависимости от того, каково отношение между скоростью образования агрегатов и скоростью кристаллизации, могут быть различные формы осадков. При достаточно медленной кристаллизации получают хорошо образованные кристаллы, не проходящие через фильтр. Если образование осадка идет слишком быстро, то сразу образуется очень большое количество центров кристаллизации, в результате чего получится много мелких кристаллов.

Такие мелкокристаллические осадки при анализе проходят через фильтр в виде муты и таким образом могут быть потеряны. При некотором выдерживании раствора с осадком, мелкокристаллический осадок превращается в крупнокристаллический (причины этого рассматриваются ниже — см. стр. 70).

Если скорость кристаллизации еще более отстаёт от скорости образования осадка — от скорости агрегации, то получаются чрезвычайно мелкокристаллические осадки, собирающиеся в коллоидные хлопья, в которых кристаллическая структура не заметна даже в микроскоп, а обнаруживается лишь рентгеновскими лучами. Наконец, при еще большем отставании скорости кристаллизации от скорости агрегации получают студенистые осадки, в которых молекулы и ионы расположены настолько хаотично, что кристаллы не обнаруживаются даже рентгеновскими лучами.

Такие осадки содержат в своем составе большое количество воды. Молекулы воды прочно удерживаются ионами и мешают их ориентации. Такое состояние осадка до некоторой степени подобно жидкому состоянию и отличается от кристаллического состояния неполной упорядоченностью отдельных элементов (ионов) пространственной решетки. Углы и расстояния в такой решетке не вполне постоянны. Симметричность кристаллической решетки не достигает своего полного развития.

Естественно, что такие осадки не устойчивы, легче растворяются и сильнее загрязняются. Хаотичное расположение ионов и молекул является неустойчивым, и аморфный осадок при стоянии, особенно при нагревании, переходит в более плотную форму, в которой кристаллическое строение становится более заметным. Происходит «старение» осадка, и получается более удобная для фильтрования и промывания форма.

Форма и структура осадка зависят от большого количества факторов:

1. Большое значение имеет концентрация растворов. Например, увеличение концентрации растворов во многих случаях увеличивает скорость образования осадка, что приводит к образованию мелкокристаллических осадков; для коллоидных осадков, наоборот, увели-



чение концентрации способствует более быстрому переходу неустойчивой студенистой формы осадка в более плотную.

2. Затем, большую роль играет температура при осаждении. Как правило, повышение температуры ускоряет формирование кристаллической решетки и таким образом получается более плотная форма осадка.

3. Большое значение имеет порядок и скорость осаждения, а также время выдерживания осадка после его осаждения.

4. Наличие различных солей в растворе также влияет на структуру осадка. Электролиты способствуют уплотнению коллоидных осадков.

Для получения формы осадка, удобной для фильтрования, надо придерживаться следующих приемов, приводящих к укрупнению кристаллических осадков или к уплотнению коллоидных.

а) Осаждение производят из горячих растворов. Все процессы, ведущие к образованию более устойчивой кристаллической структуры, при повышенной температуре ускоряются. Благодаря несколько большей растворимости, образование мелких кристаллов уменьшается. Аморфные осадки также осаждаются из горячего раствора: при повышенных температурах легче происходит разрушение коллоидных растворов и получаемый осадок более плотен.

б) Приливать раствор осадителя надо постепенно, при хорошем помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов как во всем растворе, так и в отдельных точках его не была очень большой. В этом случае скорость агрегации замедляется и ионы успевают расположиться в кристаллическую решетку. Иногда для коллоидных осадков осаждение рекомендуют вести в концентрированном растворе с последующим разбавлением.

в) Так как более растворимые осадки получаются в более крупных кристаллах, иногда намеренно прибавляют к раствору вещества, способствующие повышению растворимости осадка. Например, при осаждении  $\text{BaSO}_4$  прибавляют немного соляной кислоты, чтобы несколько увеличить растворимость осадка в горячем растворе. По этим же соображениям следует прибавлять осадитель понемногу, так чтобы избыток его, вызывающий понижение растворимости осадка, появлялся в растворе только в конце осаждения. Особенно мелкий кристаллический осадок, проходящий через фильтр, образует  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ; для получения более крупных кристаллов осаждение лучше вести из слабо кислого раствора, в котором растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  значительно выше, а затем после образования осадка кислоту нейтрализуют аммиаком и таким образом выделяют последние следы  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

г) Полученным осадкам дают некоторое время постоять. Дело в том, что при образовании кристаллического осадка, наряду с более крупными, всегда образуется много очень мелких кристаллов. Однако, со временем мелкие кристаллы исчезают, причем более крупные вырастают еще больше. Растворимость их также больше; поэтому, если



если по отношению к мелким кристаллам раствор насыщен, то по отношению к крупным он пересыщен.

Таким образом, крупные кристаллы растут за счет мелких.

Во всяком случае, необходимо предоставить свежесозажденному кристаллическому осадку укрупниться или, как говорят, *созреть*.

Подобное созревание начинается уже в момент осаждения и продолжается после него. Только такой созревший (в зависимости от условий, за время от получаса до 12 часов) осадок можно отфильтровывать.

Можно сократить время созревания осадка. Для этого прежде всего нагревают раствор до кипения. Так как растворимость почти всех веществ в горячей воде больше, чем в воде при обычной температуре, то скорость выпадения осадка, равно как и скорость растворения, возрастают, и, таким образом, рост кристаллов ускоряется.

Одновременно стараются обеспечить всем частям раствора возможность соприкосновения с выпавшими кристаллами, что достигается энергичным помешиванием. Часто после осаждения все содержимое стакана, т. е. раствор вместе с осадком, выдерживают некоторое время на водяной бане при помешивании палочкой для лучшего созревания осадка. Созревание завершается затем обычно при стоянии на холоду.

Иногда бывает невыгодно оставлять осадок в соприкосновении с осадителем слишком продолжительное время, вследствие трудности последующего отмывания приставших к поверхности осадка частичек осадителя. В таких случаях время созревания на холоду сокращают. Один и тот же осадок поэтому в разных условиях подвергается различной обработке.

При осаждении, например, ионов  $Ba^{++}$  берут большой избыток осадителя  $H_2SO_4$ , раза в полтора или два больше теоретически необходимого, ввиду того, что оставшаяся на кристаллах излишняя серная кислота легко удаляется при прокаливании осадка. По той же причине осадку дают постоять после осаждения значительное время. Обычно барий в виде  $BaSO_4$  отфильтровывают только на другой день после осаждения; осадок при этом легко отфильтровывается и легко промывается.

В случае же осаждения ионов  $SO_4^{--}$  приходится брать небольшой избыток осадителя, хлористого бария (около 20%), и осадок стараются отфильтровывать часа через полтора после осаждения.\* При продолжительном соприкосновении осадка с раствором всегда получают преувеличенные результаты. Повидимому, на кристаллах  $BaSO_4$  остается слишком много хлористого бария и других имеющихся в растворе веществ, которые и не удается отмыть полностью.

---

\* Немедленно после осаждения отфильтровывать осадок нельзя, так как еще не все вещество успело выделиться из раствора. К тому же такой не-созревший осадок будет проходить через фильтр.

Аморфные осадки почти не требуют времени для созревания. Если дают свежеполученному осадку  $\text{Al}(\text{OH})_3$  постоять некоторое время перед фильтрованием, то это делается только для того, чтобы он успел осесть и чтобы удалось слить большую часть прозрачного отстоявшегося раствора через чистый фильтр, пропускающий жидкость гораздо быстрее, чем фильтр, закрытый аморфным осадком.

Правда, когда аморфный осадок образуется в виде мелкой мути, трудно сбивающейся в более крупные хлопья (например, осадок хлопчатого серебра), то приходится содействовать этому сбиванию в комья, например, энергичным помешиванием при подогревании на водяной бане и последующим отстаиванием. В противном случае слишком мелкая муть прошла бы через поры фильтра.

В связи с тем, что коллоидные осадки для анализа очень неудобны, стремятся, где возможно, применять другие реакции, при которых получаются кристаллические осадки. В этом отношении многими достоинствами обладают органические реактивы. Так, для определения алюминия, вместо осаждения его аммиаком применяют осаждение о-оксихинолином, так как при этом получается кристаллический, хорошо отфильтровываемый и хорошо промываемый осадок.

### Получение чистых осадков

Второе требование сводится к тому, что при осаждении должен получаться чистый осадок, не загрязненный примесью осадителя или присутствующих в растворе посторонних веществ.

Получаемые осадки в той или иной степени могут быть загрязнены различными веществами, присутствующими в анализируемом растворе. Главным образом загрязнение происходит в момент осаждения; вместе с основным осадком происходит «соосаждение» или «сопряженное осаждение» присутствующих в растворе веществ, которые сами по себе не образуют осадка. Так, например, при осаждении  $\text{SO}_4^{2-}$  посредством  $\text{BaCl}_2$  выпадающий  $\text{BaSO}_4$  может увлечь некоторое количество  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и т. п. В некоторой степени загрязнение происходит и при последующих операциях, особенно при созревании осадка.

Причины загрязнения осадков различны. Основной причиной является удерживание загрязнений поверхностью осадка — адсорбция.

Поверхность осадков сравнительно очень велика. Например, такое небольшое количество вещества как 0,1 г при размере кристалликов  $\sim 0,1$  м (при уд. весе = 1) содержит  $\sim 100\,000$  кристалликов с общей поверхностью  $\sim 60$  см<sup>2</sup>; при уменьшении размера частиц до 0,01 м (мелкокристаллические осадки) число кристалликов возрастает до 100 миллионов, поверхность которых равна 600 см<sup>2</sup> (т. е. больше двух страниц книги). Вследствие неровной поверхности кристаллов, размер ее, повидимому, значительно больше.

Коллоидные осадки имеют еще большую поверхность. Поверхность частиц осадка, как и всякая другая поверхность, обладает свободной

энергией. Ионы, расположенные на поверхности кристалла, окружены противоположно заряженными ионами только со стороны кристалла; со стороны же раствора они остаются неуравновешенными.

Например, ион  $\text{SO}_4^{''}$ , находящийся внутри кристалла (рис. 2, стр. 56) окружен со всех сторон 6 ионами  $\text{Ba}^{''}$ , а ион  $\text{SO}_4^{''}$ , находящийся на поверхности грани кристалла, окружен лишь 5 ионами  $\text{Ba}^{''}$ , ион же, находящийся в углу, лишь 4 ионами  $\text{Ba}^{''}$ . Эти наружные ионы своими зарядами действуют на имеющиеся в растворе ионы с противоположными зарядами, заставляя их конденсироваться на поверхности кристалла. Подобная конденсация ионов на поверхности кристаллов без образования определенных химических соединений, т. е. адсорбция кристаллическими осадками, носит всегда избирательный характер. В первую очередь адсорбируются одноименные ионы; например, при осаждении иона  $\text{SO}_4^{''}$  хлористым барием, взятым по общему правилу в избытке, осадок  $\text{BaSO}_4$  адсорбирует преимущественно имеющиеся в растворе ионы  $\text{Ba}^{''}$ . Далее следуют ионы, образующие с противоположно заряженными ионами кристалла трудно растворимые соединения. Например, при осаждении ионов  $\text{Ba}^{''}$  серной кислотой весьма нежелательно присутствие ионов  $\text{Ca}^{''}$  вследствие того, что они адсорбируются в значительной мере, так как  $\text{CaSO}_4$  трудно растворим. По этой же причине ионы  $\text{Ba}^{''}$  осаждают серной кислотой в присутствии соляной кислоты, а не азотной. При  $20^\circ$  в 100 мл воды растворяется 44,6 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т. е.  $\frac{44,6}{244} = 0,183$ , грамм-молекулы; растворимость  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при  $20^\circ$  в 100 мл воды равна 9,2 г, т. е.  $\frac{9,2}{261} = 0,035$  грамм-молекулы.

Следовательно, ион  $\text{NO}_3'$  будет адсорбироваться в значительно большей степени, чем ион  $\text{Cl}'$ , так как растворимость  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в  $5\frac{1}{4}$  раз меньше растворимости  $\text{BaCl}_2$ .

Ионы, не подходящие к обоим указанным категориям, будут также адсорбироваться, но в значительно меньшей степени.

Адсорбированные ионы, в свою очередь, свяжут часть находящихся в растворе противоположно заряженных ионов в количестве, достаточном для нейтрализации избыточного заряда, — таким образом, кристаллы осажденного соединения адсорбируют молекулы электролитов из раствора в виде мономолекулярного слоя.

Чтобы, по возможности, уменьшить количество адсорбированных веществ, в весовом анализе стремятся уменьшить поверхность осадка, для чего и стараются получить возможно крупные кристаллы.

Совершенно таким же образом происходит адсорбция и на поверхности аморфных осадков, с той лишь разницей, что аморфные вещества обладают значительно более развитой поверхностью, а потому явление адсорбции сказывается в гораздо большей степени.

Загрязнение осадков может происходить не только на поверхности частиц, но и по всей массе осадка. При этом возможно либо простое механическое захватывание загрязнений (окклюдирование), либо образование химических соединений, или твердых растворов, или изоморфных смесей. Так, если при определении иона  $\text{SO}_4^{2-}$  прилить сразу избыток  $\text{BaCl}_2$ , в особенности большой избыток концентрированного раствора его, то выпавший осадок  $\text{BaSO}_4$  увлек бы с собой значительное количество хлористого бария, от которого не удалось бы затем избавиться промыванием. Для уменьшения загрязнений надо понизить концентрацию  $\text{BaCl}_2$  в растворе в момент осаждения. Поэтому хлористый барий следует прибавлять: во-первых, в виде разбавленного раствора, во-вторых, по каплям, при энергичном помешивании раствора в стакане, для того чтобы распространить то небольшое количество  $\text{BaCl}_2$ , которое содержится в одной капле раствора, по возможности, быстро по всей массе жидкости, и в-третьих, вести осаждение при температуре около  $100^\circ$ . При этом образуется осадок  $\text{BaSO}_4$ , почти совершенно свободный от  $\text{BaCl}_2$ . Необходимый для полноты осаждения избыток хлористого бария прибавляется только тогда, когда почти весь сернокислый барий выпал из раствора.

Степень загрязнения осадка весьма сильно зависит от концентрации растворенных веществ. Очевидно, чем больше концентрация посторонних веществ в растворе, тем больше загрязняется осадок. Следует, впрочем, при этом иметь в виду, что структура осадка весьма часто зависит от концентрации раствора, при которой получается осадок, и, следовательно, соответственно этому может измениться и степень загрязнения осадка. Например, при осаждении гидроокиси алюминия из концентрированных растворов, осадок получается более плотный, чем из разбавленных (см. стр. 148) и, вследствие этого имеет менее развитую поверхность; таким образом, при осаждении гидроокиси алюминия из концентрированных растворов, с одной стороны, примеси захватываются больше, вследствие большей концентрации их, а, с другой стороны, вследствие меньшего размера поверхности осадка загрязнение будет меньше. Повидимому, можно подобрать благоприятные условия, при которых загрязнение осадка наименьшее.

Ввиду того, что количества адсорбированных веществ зависят от концентрации этих соединений в растворе, слишком большого избытка осадителя следует избегать; для понижения концентрации избытка осадителя осаждение ведут из достаточно разбавленного раствора (практически — имеющийся раствор с исследуемым веществом разбавляют перед осаждением примерно до 100 мл).

Присутствие излишних электролитов, особенно тех, которые сильно адсорбируются осадком, следует также избегать, хотя часто приходится мириться с присутствием, например, значительных количеств хлористого натрия, образовавшегося вследствие нейтрализации соды соляной кислотой при определении серы в угле или  $\text{SiO}_2$  в силикате (см. стр. 181 и 183).

В тех случаях, когда приходится прибавлять в раствор перед осаждением или к промывной жидкости какие-либо электролиты, стараются выбирать такие, которые могут быть легко удалены либо высушиванием ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и т. п.), либо прокаливанием ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и т. п.).

Обычно увлечение осадком  $\text{BaSO}_4$  хлористого бария (при осаждении иона  $\text{SO}_4^{2-}$ ), колеблющееся в пределах от 0,05 до 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> в зависимости от условий осаждения, может быть объяснено адсорбцией. Если осаждение вести из недостаточно разбавленного раствора и, кроме того, сравнительно концентрированным раствором  $\text{BaCl}_2$ , то мелкокристаллический, свежееобразованный осадок  $\text{BaSO}_4$ , обладающий чрезвычайно большой поверхностью, будет адсорбировать из сравнительно концентрированного раствора  $\text{BaCl}_2$  значительные количества последнего. При дальнейшем выделении  $\text{BaSO}_4$  кристаллы его будут расти, причем адсорбированный  $\text{BaCl}_2$  окажется механически вросшим в кристаллы  $\text{BaSO}_4$ . Увлечение хлористого бария серноокислым барием вызывает некоторое искажение кристаллической решетки последнего, а потому не может достигнуть очень большой величины. Если же кристаллы какого-либо осадка во время его образования имеют возможность адсорбировать вещества, имеющие точно такую же или весьма близкую по форме кристаллическую решетку, то увлечение этих веществ может пойти значительно дальше. Действительно, опыт показывает, что увлечение изоморфных веществ особенно сильно сказывается при получении осадков для весовых определений.

Во избежание заметного увлечения осадком имеющихся в растворе посторонних веществ, необходимо удалить перед осаждением наиболее опасные из них.

При осаждении, например, иона  $\text{SO}_4^{2-}$  хлористым барием в растворе не должны присутствовать ионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Первые из них дали бы осадок  $\text{BaSO}_4$ , сильно загрязненный примесью  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ , что привело бы к повышенному результату анализа; последние дали бы осадок, загрязненный  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  или соответствующими основными солями. Вместо, например, трех молекул  $\text{BaSO}_4$  ( $3 \cdot 233,42 = 700,26$ ) мы получили бы только одну молекулу  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , которая при прокаливании разложилась бы, оставив в тигле одну молекулу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (мол. вес 159,68). Даже предположив, что  $\text{Fe}^{3+}$  осядет в виде  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ , мы вместо 233,42 вес. частей  $\text{BaSO}_4$  получим 159,68 вес. частей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты получатся слишком низкими. С ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и, в особенности, с ионами  $\text{Al}^{3+}$  дело обстоит еще хуже, вследствие еще меньшего их атомного веса.

Производя определение серы в пирите (серном колчедане), перед осаждением иона  $\text{SO}_4^{2-}$  хлористым барием необходимо избавиться от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  повторным выпариванием досуха с концентрированной соляной кислотой, затем избавиться от ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , осажда

их аммиаком, и только после этого можно приступить к осаждению иона  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. Определение серы в пирите, стр. 176).

Собственно к вопросу получения чистых осадков относится и вопрос разделения различных веществ в анализе. Например, весьма часто для разделения катионов применяют осаждение их аммиаком. При этом некоторые ионы ( $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  и др.) осаждаются, а другие ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) остаются в растворе. Это обычно связано с тем затруднением, что образующийся осадок ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) захватывает отделяемые от осадка ионы ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ).

При разделении ионов реакциями осаждения необходимо строго придерживаться определенных условий. Например, осаждение гидроокисей аммиаком надо вести при определенной концентрации ионов  $\text{OH}'$  в растворе, т. е. определенного рН раствора.

Известно, что для осаждения  $\text{Fe}^{+++}$  достаточно, если концентрация ионов  $\text{OH}$  равна  $0,00000000001 = 10^{-11}$  г-ион/л, т. е. осаждение возможно при  $\text{pOH} = 11$  или при  $\text{pH} = 14 - 11 = 3$ . Осаждение  $\text{Mg}^{++}$  может произойти лишь при концентрации ионов  $\text{OH}'$  не меньше  $0,001 = 10^{-3}$  г-ион/л, т. е. при  $\text{pOH} = 3$  или  $\text{pH} = 14 - 3 = 11$ .

Если к раствору, содержащему катионы  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  прилить раствор аммиака, то возможно, что, наряду с полным осаждением  $\text{Fe}^{+++}$ , произойдет частичное осаждение и  $\text{Mg}^{++}$ . Для того, чтобы  $\text{Mg}^{++}$  не осаждался, в раствор прибавляют хлористый аммоний. При этом ионы  $\text{NH}_4^+$  связывают ионы  $\text{OH}'$  в малодиссоциированный аммиак (или, что то же, понижают диссоциацию прибавляемого аммиака). В результате этого концентрация ионов  $\text{OH}'$  не может повыситься до 0,001, а устанавливается  $\sim 0,0000001 - 0,0000001$  (т. е. при  $\text{pH} \sim 7 - 6$ ) и осаждение  $\text{Mg}^{++}$  не произойдет, тогда как  $\text{Fe}^{+++}$  оседает полностью (гидроокись кальция также не будет при этом осаждаться, так как для ее осаждения требуется еще большая концентрация ионов  $\text{OH}'$ , чем для осаждения  $\text{Mg}^{++}$ ).

Таким образом, для разделения катионов играет большую роль концентрация ионов  $\text{OH}'$ , т. е. величина рН осаждения гидроокисей (подробнее см. стр. 598).

Применяя те или иные реактивы, возможно искусственно создавать в анализируемом растворе определенное, желаемое рН с большой точностью. Для этой цели применяют обычно так называемые *буферные* растворы, рН которых почти не меняется при прибавлении их к кислому или щелочному раствору.

Значение рН очень велико почти при любых реакциях осаждения, например, при осаждении фосфатов, сульфидов, оксалатов и т. п. Регулируя рН среды при осаждении, можно получать более или менее чистые осадки и производить отделение одних ионов от других.

Концентрация других ионов при осаждении также играет большую роль для получения чистых осадков. В большинстве случаев создание той или иной концентрации осаждающего иона может быть произведено



также изменением pH раствора. Так, в присутствии ионов  $H^+$  концентрация ионов  $S^{2-}$  уменьшается, вследствие соединения их с ионами  $H^+$ , с образованием малодиссоциированных ионов  $HS^-$  или молекул  $H_2S$ . Это позволяет осажждать в виде сульфидов одни ионы, оставляя в растворе другие.

Следует иметь в виду, что, несмотря на принятые меры, во многих случаях не удается провести достаточно хорошее отделение одних ионов от других и в результате получают осадки, значительно загрязненные. В этом случае для получения более чистых осадков применяют так называемое *переосаждение*. Для этой цели осадок отфильтровывают, несколько раз промывают и таким образом удаляют из осадка большую часть примесей. Осадок, содержащий некоторое количество примесей, растворяют в кислоте и затем производят повторное осаждение определяемого элемента. При вторичном осаждении осадок также может захватить некоторое количество примесей, но так как осаждение происходит при очень малой концентрации этих примесей (большая часть их уже отфильтрована), количество их в осадке будет уже настолько мало, что им можно пренебречь.

Такой прием используется, например, при отделении  $Al^{+++}$  и  $Fe^{+++}$  от  $Mg^{++}$  и  $Ca^{++}$  аммиаком, или при отделении  $Ca^{++}$  (в виде  $CaC_2O_4$ ) от  $Mg^{++}$  и т. п.

### Растворимость осадка

Растворимость осадка в воде должна быть настолько мала, чтобы в фильтрате от осадка и в промывных водах терялось не более 0,00005 г. Поскольку чаще всего фильтрата и промывных вод набирается от 200 до 400 мл, можно использовать только те осадки, растворимость коих не более 0,0002 г в 1 л. Этому требованию удовлетворяют очень немногие осадки. Например, даже для такого нерастворимого осадка как  $BaSO_4$  растворимость равна 0,0023 г на литр, для  $AgCl$  — 0,0015, для  $CaC_2O_4$  — 0,0060. Если принять количество фильтрата и промывных вод равным 250 мл, то потеря составила бы 0,0006 г  $BaSO_4$ , 0,0004 г  $AgCl$  и 0,0015 —  $CaC_2O_4$ , что, разумеется, совершенно неприемлемо. В отдельных случаях растворимость может быть еще больше. При некоторых условиях образуются мутные, проходящие сквозь фильтр, растворы; таковы, например, растворы хлористого серебра или  $SiO_2$  (последний вообще плохо выпадает в осадок). Однако имеется ряд мер для понижения растворимости осадков.

Растворимость осадков может зависеть от различных причин: 1) образование ионных растворов, 2) гидролиз осадка, 3) образование коллоидных растворов, 4) действие различных электролитов.

**Образование ионных (истинных) растворов.** Рассмотрим случай определения  $Ba^{++}$  в виде  $BaSO_4$ . Как при осаждении  $Ba^{++}$  раствором  $SO_4^{--}$ , так и при промывании полученный осадок будет находиться в соприкосновении с жидкой средой, способствующей его растворению.

При растворении такого осадка действуют две взаимно-противоположные силы. С одной стороны, ионы удерживаются в кристалле силами, связанными с *энергией кристаллической решетки*; с другой стороны, в растворе эти ионы притягиваются окружающими их молекулами воды силами, связанными с энергией гидратации. Для такого малорастворимого осадка как  $\text{BaSO}_4$  энергия кристаллической решетки по сравнению с *энергией гидратации* достаточно велика, и поэтому в раствор переходит лишь небольшое количество ионов.

Осадок под действием воды должен непрерывно растворяться и в то же время за счет растворенного вещества непрерывно нарастать.

Когда над осадком имеется насыщенный раствор, наблюдается как бы пример статического равновесия, на самом деле имеет место подвижное (динамическое) равновесие: скорость осаждения (т. е. количество вещества, осаждаемого в единицу времени) равна скорости растворения осадка (т. е. количеству вещества, растворяемого в единицу времени).

Скорость растворения не зависит от концентрации ионов в растворе. Она зависит лишь от размеров поверхности кристаллов и температуры раствора. При данной температуре скорость растворения  $c_1 = k_1 \cdot s$ , где  $s$  — общая поверхность всех кристаллов осадка, а  $k_1$  — константа, равная количеству растворяемого вещества в единицу времени с единицы поверхности.

Ионы, находящиеся в растворе, при своем движении сталкиваются с поверхностью кристаллов и удерживаются на ней. Скорость этого процесса, обратного растворению кристаллов ( $c_2$ ), пропорциональна концентрации в растворе ионов  $\text{Ba}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$  и зависит также от температуры и поверхности кристаллов. В первый момент осаждения, при смешении растворов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрация ионов  $\text{Ba}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$  велика, следовательно, скорость осаждения больше, чем скорость растворения ( $c_1 > c_2$ ).

Вследствие этого концентрация ионов  $\text{Ba}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$  в растворе будет быстро уменьшаться и соответственно упадет скорость осаждения. Через короткий промежуток времени скорость осаждения сравняется со скоростью растворения, которая все время остается неизменной, и таким образом установится подвижное равновесие: в единицу времени в раствор будет переходить столько же осадка, сколько его обратно осаждается из раствора ( $c_1 = c_2$ ).

Если принять, что с единицей поверхности кристаллов в единицу времени сталкивается и задерживается на ней  $p\%$  общего количества ионов, находящихся в растворе, то концентрация насыщенного раствора:

$$C = k \cdot s \cdot \frac{100}{p} \text{ г-ион/л.}$$

Если прибавить в стакан, в котором осаждается  $\text{Ba}^{++}$ , некоторое избыточное количество серной кислоты, то вследствие увеличения



концентрации  $\text{SO}_4''$  увеличится и скорость осаждения. Добавленные ионы  $\text{SO}_4''$  будут также сталкиваться с поверхностью кристаллов, задерживаться на ней и в свою очередь притягивать из раствора ионы  $\text{Ba}''$ . В результате из раствора перейдет в осадок некоторое дополнительное количество  $\text{BaSO}_4$ , а в растворе концентрация ионов  $\text{Ba}''$  и, следовательно, потеря их — понизится.

Таким образом, в насыщенном растворе можно уменьшить концентрацию одного из ионов, увеличивая концентрацию другого. В любом растворе скорость осаждения ( $c_2$ ) будет пропорциональна концентрации как ионов  $\text{Ba}''$ , так и ионов  $\text{SO}_4''$ , а также и общей поверхности всех кристаллов осадка и зависит от температуры раствора.

При данной температуре

$$c_2 = k_2 \cdot s \cdot [\text{Ba}''] \cdot [\text{SO}_4''],$$

где  $[\text{Ba}'']$  — концентрация ионов  $\text{Ba}''$  в насыщенном растворе в грамм-ионах на литр,  $[\text{SO}_4'']$  — соответственно концентрация ионов  $\text{SO}_4''$ ;  $s$  — поверхность всех кристаллов, а  $k_2$  — константа, показывающая при данной температуре количество осаждаемого вещества в единицу времени на единицу поверхности при концентрациях  $\text{Ba}''$  и  $\text{SO}_4''$ , равных 1 (или при произведении этих концентраций, равном 1).

При установившемся равновесии, т. е. в насыщенном растворе, скорость осаждения равна скорости растворения  $c_2 = c_1$ , а так как  $c_1$  равна постоянной  $k_1$ , то  $k_2 [\text{Ba}''] [\text{SO}_4''] = k_1$ . Отсюда следует, что:

$$[\text{Ba}''] \cdot [\text{SO}_4''] = \frac{k_1}{k_2} = \text{ПР},$$

т. е. в насыщенном растворе произведение концентраций ионов  $\text{Ba}''$  и  $\text{SO}_4''$  при данной температуре равно постоянной величине, не зависящей от концентраций отдельных ионов.

*Эта постоянная величина ПР, равная произведению концентраций ионов в насыщенном растворе для малорастворимых осадков, называется произведением растворимости.*

Как указано, это правило действительно лишь для малорастворимых осадков. Для заметно растворимых солей следует концентрации отдельных ионов умножить на дополнительные коэффициенты (так называемые коэффициенты активности), которые меньше единицы и зависят от общей концентрации всех ионов в растворе (см. дальше).

Значения произведения растворимости для осадков различных веществ можно найти в таблицах (см. стр. 626). Концентрации, входящие в произведения растворимости в таблицах, выражены в грамм-ионах на литр.

Используя понятие произведения растворимости, можно дать определение насыщенного раствора малорастворимого вещества, как раствора, в котором произведение концентраций ионов равно произведению растворимости. Соответственно, раствор, в котором произведение кон-

центраций ионов больше произведения растворимости, будет пересыщенным. Такие растворы получаются в первый момент осаждения при сливании реагирующих растворов. Если произведение концентраций ионов при сливании растворов меньше произведения растворимости, осадок не получается, а если такие концентрации окажутся над осадком, то он будет растворяться до тех пор, пока произведение концентраций ионов не станет равным произведению растворимости.

В некоторых случаях можно увеличить растворимость осадка, понижая концентрацию ионов, связывая их в растворе какими-нибудь другими ионами или молекулами в мало диссоциированное соединение или комплекс. Например, при желании растворить осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в раствор добавляют кислоту; тогда водородные ионы связывают ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в ионы  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  или молекулы  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , вследствие этого осадок начнет переходить в раствор. При достаточной концентрации  $\text{H}^+$  осадок может полностью раствориться, и произведение концентраций ионов не достигнет произведения растворимости.

Для осадков, содержащих дву- и трехвалентные ионы и, следовательно, по несколько других ионов на каждый такой ион, концентрации этих ионов входят в произведение растворимости в степенях, соответствующих формуле осадка. Например, для  $\text{PbCl}_2$  произведение растворимости  $\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$  и значит, для такого осадка увеличение концентрации  $\text{Cl}^-$  в 10 раз приводит к понижению концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  не в 10 раз, а в  $10^2 = 100$  раз.

Влияние одноименного иона на понижение растворимости осадков можно показать на приведенном уже примере осаждения  $\text{BaSO}_4$ .

Величину произведения растворимости определим из растворимости осадка в воде. В 1 л воды (или, без особой погрешности, в 1 л очень разбавленной соляной кислоты) растворяется 0,0023 г  $\text{BaSO}_4$ . Одна грамм-молекула (моль)  $\text{BaSO}_4$  весит 233 г. Следовательно, в 1 л насыщенного раствора должно содержаться  $\frac{0,0023}{233} = 0,00001 = 1 \cdot 10^{-5}$  моля (грамм-молекул)  $\text{BaSO}_4$ . В растворе  $\text{BaSO}_4$  будет находиться в виде ионов. Число грамм-ионов  $\text{Ba}^{2+}$  равно числу грамм-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и равно числу растворенных грамм-молекул. Поэтому в водном растворе  $[\text{Ba}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л и  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л. Таким образом, произведение растворимости

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10}.$$

Как повлияет в этом случае на растворимость осадка добавка  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Прибавив 1 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. е. 0,001 грамм-молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мы введем в раствор еще 0,001 грамм-иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Увеличением объема с 1000 до 1001 мы попросту пренебрегаем. Вследствие действия одноименного иона, растворимость осадка понизится до величины  $x$  г-мол./л, меньшей чем в водном растворе ( $10^{-5}$ ). Так как каждая молекула  $\text{BaSO}_4$  дает 1 ион  $\text{Ba}^{2+}$ , то концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  будет также равна  $x$  г-ион/л.

Ионы  $\text{SO}_4''$  в растворе будут: как из серной кислоты —  $0,001$  г-ион/л, так и из осадка —  $x$  г-ион/л. Таким образом:

$$[\text{Ba}''] [\text{SO}_4''] = x(x + 0,001) = 10^{-10}.$$

Можно принять, что  $x + 0,001 \simeq 0,001$ , так как  $x < 10^{-5}$ . Таким образом,  $x \cdot 0,001 = 10^{-10}$ , откуда  $x = 10^{-7}$  грамм-молекул  $\text{BaSO}_4$  на литр или, умножив на молекулярный вес  $\text{BaSO}_4$ , получим  $10^{-7} \cdot 233 = 0,0000233$  г  $\text{BaSO}_4$  на литр. Такая потеря не может иметь никакого значения.

Аналогичные и более сложные расчеты см. стр. 208.

Растворимость осадков, содержащих анион слабой кислоты, зависит, кроме того, еще и от концентрации водородных ионов, которые связывают анионы в малодиссоциированную кислоту и таким образом понижают их концентрацию.

Вследствие этого в раствор может перейти дополнительное количество осадка. Например, при вычислении растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  следует особенно учитывать концентрацию водородных ионов в растворе (т. е. pH раствора), так как ионы  $\text{H}'$  связывают ионы  $\text{C}_2\text{O}_4''$  и таким образом понижают их концентрацию, в результате чего концентрация ионов  $\text{Ca}''$  может соответственно возрасть. Растворимость таких осадков при данной концентрации водородных ионов вычисляется не только из произведения растворимости, но и из константы диссоциации кислоты (см. стр. 209, задачи 54—56).

Растворимость кристаллических осадков зависит от размера кристаллов. Мелкокристаллические осадки несколько более растворимы, чем крупнокристаллические; вследствие этого при стоянии раствора с осадком мелкие кристаллы постепенно исчезают, а крупные нарастают.

Рассмотрим это подробнее.

Если взять крупнокристаллический осадок, находящийся в насыщенном растворе и измельчить его, то общая поверхность полученных мелких кристаллов очевидно будет больше, чем крупных (т. е.  $s$  — увеличится).

Вследствие этого с поверхности мелких кристаллов начнет отрываться в раствор большее количество ионов. Казалось бы, что именно вследствие этого растворимость и увеличится. Однако следует иметь в виду, что при этом во столько же раз увеличится и число ионов, попадающих из раствора на увеличенную поверхность осадка, т. е. с увеличением  $s$  в  $n$  раз увеличится  $p$  (см. стр. 67), а следовательно  $C$  должно бы остаться постоянным.

Таким образом, если бы считать, что с единицы поверхности как крупных, так и мелких кристаллов отрывается в единицу времени одинаковое количество ионов, а при установившемся равновесии такое же количество ионов оседает на поверхности кристаллов, то получилось бы, что растворимость осадка не должна бы зависеть от его поверхности.

Очевидно, объяснение большей растворимости мелкокристаллических осадков сложнее. Для объяснения этого нельзя принимать, что количество ионов, растворяющихся с единицы поверхности, одинаково как для крупных кристаллов, так и для мелких, т. е. принимать, что величина  $k_1$  не зависит от поверхности осадка. Энергия кристаллической решетки для мелких кристаллов меньше, чем для крупных; ионы на поверхности мелких кристаллов удерживаются слабее, чем на поверхности крупных, так как мелкие кристаллы имеют меньшую массу, меньшую толщину; мелкокристаллические осадки имеют относительно большую длину ребер и большее число углов, с которых ионы отрываются легче, с чем с середины граней. Например, для 0,1 г вещества при увеличении размера частиц с 0,1 мм до 0,01 мм, при общем увеличении поверхности в 10 раз (до 600 см<sup>2</sup> — см. стр. 61), общая длина ребер всех кристаллов возрастает в 100 раз (со 120 м до 12 км), а число кристаллических углов возрастает при этом в 1000 раз (с 10<sup>5</sup> до 10<sup>8</sup>).

Таким образом, в единицу времени с единицы поверхности мелкокристаллического осадка растворяется его больше, чем с единицы поверхности крупнокристаллического осадка.

В результате этого концентрация насыщенного раствора над мелкокристаллическим осадком должна быть больше, чем над крупнокристаллическим.

Для крупнокристаллического осадка

$$C_1 = k_1 \cdot s_1 \cdot \frac{100}{p_1}.$$

Для мелкокристаллического осадка

$$C_2 = k_2 \cdot s_2 \cdot \frac{100}{p_2}$$

$s_2 > s_1$  в  $n$  раз и соответственно  $p_2 > p_1$  в  $n$  раз (где  $n > 1$ ), следовательно

$$C_2 = k_2 \cdot s_1 \cdot n \cdot \frac{100}{p_1 \cdot n} = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_1.$$

Так как  $k_2 > k_1$ , то  $C_2 > C_1$ . \*

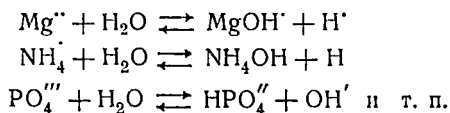
*Гидролиз осадка.* В некоторых случаях при растворении осадка происходит химическое взаимодействие его с водой с образованием

\* Вследствие меньшей энергии кристаллической решетки с увеличением общей поверхности кристаллов  $s$  в  $n$  раз, величина  $p$  увеличивается не в  $n$  раз, а несколько меньше, что еще больше увеличит растворимость мелких кристаллов, т. е.

$$C_2 = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot C_1,$$

где  $n_2 < n_1$ .

малодиссоциированной кислоты (или основания), т. е. происходит гидролиз. Так, при растворении  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ионы  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{---}$  в растворе подвергаются гидролизу, например:



Таким образом, в водном растворе  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , кроме ионов  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{---}$ , будут находиться ионы  $\text{MgOH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Для понижения растворимости  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  в раствор вводят не ионы  $\text{NH}_4^+$ , т. е. не аммонийную соль, а аммиак —  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который вызывает уменьшение гидролиза осадка.

*Образование коллоидных растворов.* Многие осадки при растворении образуют коллоидные растворы, которые очень сильно отличаются от истинных растворов как по своей структуре, так и по внешнему виду ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Если рассматривать коллоидный раствор в проходящем свете, например поместив его против источника света, то он кажется прозрачным. Наоборот, в отраженном свете, особенно на темном фоне, раствор кажется мутным. Это показывает, что коллоидные растворы неоднородны, что содержащиеся в них частички растворенного вещества (например, кремневой кислоты, хлористого серебра) значительно больше по размеру, чем молекулы растворителя, и способны рассеивать световые лучи. Однако эти частички настолько мелки, что не задерживаются в порах фильтра при фильтровании и остаются невидимыми при рассмотрении в обычный микроскоп. Только в ультрамикроскопе все поле зрения, занимаемое коллоидным раствором, кажется усеянным быстро движущимися в разные стороны блестящими точками.

Считают, что в коллоидных растворах частички состоят из нескольких десятков тысяч атомов.\* Возникает вопрос, почему такие частички остаются в растворе и не образуют более крупных частиц, оседающих на дно стакана или задерживающихся на фильтре.

Как установлено, причиной, удерживающей частицы в коллоидном растворе, являются заряды на поверхности частичек. Поясним это на примере. Если к раствору  $\text{NaCl}$  приливать в избытке раствор  $\text{AgNO}_3$ , то можно заметить, что над хлопьевидным осадком хлористого серебра раствор будет мутным, как разбавленное молоко. Объясняется это следующим. При приливании раствора  $\text{AgNO}_3$  в отдельных точках раствора в первый момент образуются частицы хлористого серебра, хотя и состоящие из громадного количества (порядка десятка тысяч)

\* В то время как ионы-молекулы в обычном растворе имеют размер порядка нескольких ангстрем ( $\text{\AA} = 0,1 \text{ м}\mu = 10^{-4} \mu = 10^{-7} \text{ мм}$ ), в коллоидных растворах размер частиц от 10 до 1000  $\text{\AA}$ , а в суспензиях еще больше.

ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}'$ , но еще недостаточно крупные для выделения в виде осадка. На поверхности этих частиц сразу оседают ионы  $\text{Ag}^+$ , находящиеся в растворе в избытке. Образующиеся заряженные частицы остаются в растворе как сложные катионы (гранулы)  $[(\text{AgCl})_x\text{Ag}_y]^{y+}$ ; на рис. 3 а показано поперечное сечение гранулы у ее поверхности.

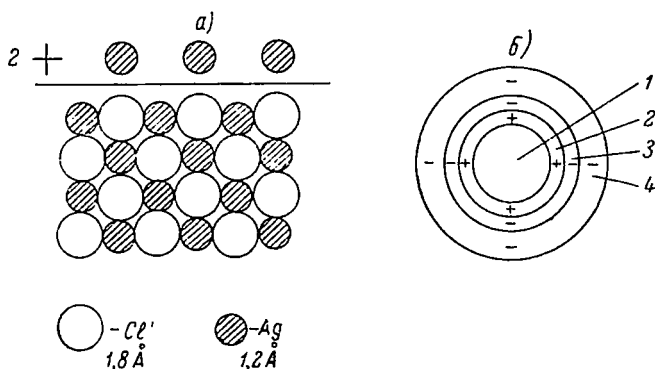


Рис. 3. Мицелла (б) и поверхность гранулы (а)  $\text{AgCl}$ .

1 —  $(\text{AgCl})_x$ ; 2 —  $(\text{Ag}')_y^{y+}$ ; 3 —  $(\text{NO}_3)_z'$  адс.; 4 —  $(\text{NO}_3)_z'$  диффуз.

Вокруг этих катионов располагаются анионы  $\text{NO}_3'$ , образующие два слоя: внутренний — адсорбированных ионов и наружный — диффузный слой — более свободных, гидратированных ионов. Вся эта частица в целом носит название *мицеллы* (рис. 3 б); она окружена раствором, содержащим ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3$  и  $\text{Cl}'$ .

Энергией, удерживающей на поверхности частиц ионы  $\text{Ag}^+$ , является поверхностная энергия этих частиц; ионы, находящиеся на поверхности таких частиц, в отличие от ионов, находящихся внутри частиц, обладают свободной поверхностной энергией, и на эту поверхность притягиваются из раствора как ионы  $\text{Cl}'$ , так и ионы  $\text{Ag}^+$ , но так как в растворе большой избыток  $\text{Ag}^+$ , то каждая частица на поверхности будет иметь избыточные ионы  $\text{Ag}^+$  и окажется заряженной положительно. Так как все мицеллы несут одноименные заряды, они отталкиваются друг от друга, и дальнейший рост их прекращается.

Для количественного определения  $\text{Cl}'$  необходимо каким-либо образом выделить коллоидные частички из раствора в осадок, или, как говорят, вызвать *коагуляцию* коллоидного раствора. Для этого к коллоидному раствору добавляют раствор какого-нибудь электролита и в частности для  $\text{AgCl}$  — раствор азотной кислоты. Такой раствор содержит значительное количество подвижных ионов  $\text{H}^+$  и

$\text{NO}_3'$ . Положительно заряженные мицеллы адсорбируют своей поверхностью отрицательные ионы  $\text{NO}_3'$ . Благодаря этому мицеллы теряют свой заряд, и появляется возможность соединения их. При энергичном помешивании муть собирается в хлопья, и раствор становится прозрачным. Как говорят, коллоидный раствор коагулировал.

Подобно хлористому серебру коллоидные растворы могут получаться из многих других осадков, применяемых в количественном анализе. Чаще всего коллоидные растворы образуются из так называемых аморфных осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и т. п. Заметим, однако, что даже явно кристаллические осадки типа  $\text{BaSO}_4$  в иных случаях могут образовать не только истинные, но и коллоидные растворы.

Для предупреждения образования коллоидных растворов, а также для вытеснения из осадка увлеченных им примесей, осаждение и промывание ведется в присутствии раствора электролитов, химически не действующих на осадок, например, для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; для  $\text{SiO}_2$  —  $\text{HCl}$  и т. п.

Особенно большую тенденцию к образованию коллоидных растворов имеют осадки, которые с большой энергией присоединяют к себе воду: гидроокись алюминия, кремневая кислота и др. Такие осадки называются гидрофильными в отличие от гидрофобных осадков (типа  $\text{AgCl}$ ), не имеющих большого сродства к воде. Частицы гидрофильного коллоида в растворе устойчивы не только за счет заряженных ионов, но и за счет молекул воды, соединенных с мицеллой. Кремневая кислота может образовать коллоидный раствор — гидрозоль уже в значительной концентрации, — так, например, если прилить к раствору  $\text{HCl}$  раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , то иногда почти вся  $\text{SiO}_2$  остается в виде коллоидного раствора.

Кремневая кислота (в виде осадка, а также растворенная) имеет состав, отвечающий неопределенной формуле поликремневых кислот —  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  и  $y$  очень большие числа. Такие частицы состоят как бы из большого количества молекул  $\text{SiO}_2$ , соединенных друг с другом в виде тетраэдров  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  через кислородные ионы (см. стр. 54). К поверхности таких частичек, содержащих ненасыщенные ионы кислорода и кремния, присоединяются молекулы воды. При этом ионы кислорода воды ориентируются около ионов кремния кремневой кислоты, ионы же водорода образуют два слоя: слой ионов, связанных прочно с кремневой кислотой (т. е. в виде анионов  $\text{HOSiO}_2'$ ) и другой — диффузный слой ионов, лишь слабо связанных с отрицательной частицей кремневой кислоты (см. рис. 4).

Присоединение молекул воды может происходить и внутри частиц с разрывом связей между  $\text{Si}''''$  и  $\text{O}''$ . При этом развивается внутренняя поверхность частиц.

Количество присоединенных молекул воды особенно велико в коллоидных растворах.



В таких растворах от частичек поликремневой кислоты вода отывает ионы водорода, находящиеся на поверхности этих частичек, с образованием гидратированных ионов  $H^+ \cdot H_2O$ , т. е.  $(H_3O)^+$ . В результате такие частички становятся громадными анионами поликремневой кислоты  $[x SiO_2 \cdot y H_2O - z H^+]^-$ . Коллоидные частички удерживаются в растворе прочными оболочками молекул воды, а также тем, что все эти частицы имеют одинаковый заряд, который не позволяет им соединяться друг с другом. На рис. 4 схематично показана структура поверхностного слоя такой мицеллы (следует иметь в виду, что ионы водорода и кремния, изображенные на рисунке, расположены друг около друга в виде тетраэдров, как показано на стр. 54).

В виду большой прочности коллоидных растворов кремневой кислоты, добавление электролита не приводит к коагуляции такого раствора; необходимо не только разрушить заряд частичек, но и отнять от них воду — дегидратировать мицеллы.

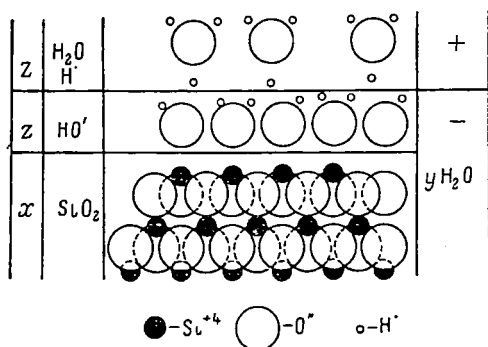


Рис. 4. Частица  $x SiO_2 \cdot y H_2O$ .

В этом случае применяют более энергичные меры, а именно: подкисляют раствор соляной кислотой, выпаривают его досуха и даже высушивают полученный осадок некоторое время при температуре несколько выше  $100^\circ$ . Только при таком воздействии (и то не нацело) кремневая кислота из растворимой формы (гидрозоля) переходит в нерастворимую (гидрогель).

*Увеличение растворимости под влиянием солей.* На растворимость осадков влияют различные соли, химически не взаимодействующие с осадком. Так, растворимость  $CaC_2O_4$ , равная для воды 8 мг/л, увеличивается в присутствии 10 г NaCl на 1 л до 30 мг/л. Это связано с влиянием электрических полей ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ , как заряженные частицы, притягивают к себе ионы  $C_2O_4^{2-}$  и  $Ca^{2+}$ , мешают их движению и, следовательно, препятствуют выделению в осадок. Таким образом, активная концентрация — «активность» ионов  $Ca^{2+}$  и  $C_2O_4^{2-}$  как бы понижается. Для того чтобы вычислить эту активную концентрацию, надо умножить обычную (аналитическую) концентрацию на так называемый «коэффициент активности» — дробь, показывающую, какая часть из общего числа ионов свободна. Таким образом, в более точном выражении произведение растворимости равно не произведению концентраций, а произведению активностей.



Активность иона получается умножением концентрации на коэффициент активности  $f$ , и вместо

$$[Ca^{++}] [C_2O_4^{--}] = PR$$

следует написать:

$$[Ca^{++}] \cdot f_{Ca^{++}} \cdot [C_2O_4^{--}] \cdot f_{C_2O_4^{--}} = PR_a.$$

Коэффициенты активности обычно меньше единицы и зависят от электрических сил всех ионов, а не только одноименных.

Было найдено (Льюис и Рендель), что в растворе с одинаковой „ионной силой“ коэффициент активности любого иона один и тот же. Ионная сила ( $\mu$ ) является мерой напряженности электрического поля, существующего в растворе, и определяется как полусумма произведений молярных концентраций всех ионов, находящихся в растворе, на квадрат их валентности ( $z$ ):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C \cdot z^2.$$

Так, например, для раствора содержащего в литре 0,1 *г-мол* HCl и 0,05 *г-мол* BaCl<sub>2</sub>, т. е. для раствора, содержащего 0,1 *г-иона* H<sup>+</sup>, (0,1+0,05·2) *г-ионов* Cl<sup>-</sup> и 0,05 *г-ионов* Ba<sup>++</sup>

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 + 0,2 + 0,05 \cdot 2^2) = 0,25.$$

Существуют также формулы для вычисления коэффициента активности  $f$  из известного значения ионной силы  $\mu$ .

Например:

$$\lg f = -0,5 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu},$$

где  $f$  — коэффициент активности электролита, ионы которого имеют валентность  $z_1$  и  $z_2$ . Так, в данном примере  $\lg f = -0,5 \cdot 1 \cdot 1 \sqrt{0,25} = -0,25$  и  $f = 0,88$ . Обычно же пользуются экспериментально найденными коэффициентами активности, приводимыми в соответствующих таблицах (см. стр. 626). Следует иметь в виду, что такие вычисления пригодны лишь для малых концентраций электролитов.

Таким образом, при весовом анализе необходимо учитывать возможность потерь осадка вследствие растворимости его при осаждении, (а также особенно и при промывании). Причины растворения могут быть различными. Для устранения этих потерь осаждение (и промывание) ведут в присутствии различных веществ, понижающих растворимость осадка.

#### § 4. Фильтрование и промывание осадков

В количественном анализе фильтрование осадков производится через бумажный, стеклянный, иногда асбестовый фильтр.

Во всех случаях фильтр представляет собой пористую массу, через которую свободно проходит раствор, а осадок задерживается. Размер пор фильтра должен быть таким, чтобы задерживались даже самые мелкие частички осадка. С другой стороны, фильтрование про-

исходит тем медленнее, чем мельче поры фильтра, т. е. чем фильтр „плотнее“. Поэтому не следует брать излишне плотный фильтр. Достаточно, если размер пор фильтра лишь немного меньше размера частичек осадка. Для разной цели изготавливают как бумажные, так и стеклянные фильтры разные — с разной пористостью.

Крупнокристаллические осадки состоят обычно из кристаллов размера более 0,1 мм, мелкокристаллические осадки могут содержать частицы ~0,01 мм, частички коллоидных осадков не имеют ни определенной формы, ни определенного размера, отдельные кусочки студенистого осадка имеют размер нескольких миллиметров, но все же могут проходить через мелкие поры фильтра.

Осадки задерживаются не только на поверхности фильтра, но частично и в его порах. Пористость фильтра при этом постепенно уменьшается. Поэтому, если вначале через фильтр проходят мелкие частички осадка (муть), то при повторном фильтровании этого раствора эти частички задерживаются на фильтре.

Коллоидные осадки часто закрывают отдельные поры и даже всю поверхность фильтра слоем коллоидной пленки. В этом случае фильтрование чрезвычайно затрудняется, так как раствор должен пройти через эту коллоидную пленку, почти не имеющую пор. Например, фильтрование гидроокиси алюминия происходит лишь с большим трудом и отнимает много времени (см. стр. 151).

Для ускорения фильтрования (а также для более хорошего промывания) главную часть раствора сливают через фильтр, стараясь, чтобы осадок не попадал на фильтр или, как говорят, раствор *декантируют*. Лишь под конец фильтрования осадок переносят на фильтр.

После окончания фильтрования осадок и фильтр удерживают некоторое количество раствора. Особенно большое количество раствора удерживают коллоидные осадки.

Промывание осадков необходимо для удаления таких солей, которые при последующем прокаливании осадка не улетучиваются.

Предположим, что после стекания последней капли фильтруемой жидкости на фильтре и в осадке останется 1 мл раствора, содержащего 10% нелетучих солей. Если бы такой осадок прокалить и взвесить, то излишек веса равнялся бы  $\frac{1}{100} \cdot 1 = 0,01$  г или 10 мг, что составит при весе осадка в 0,2 г — 5%. Этот раствор нелетучих солей и вытесняют промывной жидкостью.

С целью удаления солей, которые при последующем прокаливании осадка не улетучиваются, применяют промывание осадков.

Промывная жидкость, налитая на фильтр с осадком, вытесняет раствор, оставшийся на фильтре. При этом оба раствора в значительной степени перемешиваются. Таким образом, когда промывная жидкость пройдет через фильтр, оставшаяся на нем жидкость будет содержать еще значительное количество отмываемых солей. Поэтому промывание приходится повторять несколько раз, до тех пор, пока

количество остающихся солей не будет меньше допустимой величины, соответствующей точности анализа. Это можно уточнить следующими рассуждениями. Предположим, что на фильтре и в осадке останется после стекания последней капли  $V_0$  мл фильтрата, содержащего  $a$  мг нелетучих солей. Если на фильтр налить  $V$  мл промывной жидкости и дать стечь до последней капли, т. е. до  $V_0$  мл, то, приняв, что соль равномерно распределяется в промывной жидкости, получим после первого промывания остаток  $\frac{V_0}{V+V_0} \cdot a$  мг нелетучих солей, т. е. количество солей уменьшается в  $\frac{V+V_0}{V_0} = m$  раз и будет равно  $\frac{a}{m}$  мг. При втором промывании останется  $\frac{1}{m}$  предыдущего остатка, т. е.  $\frac{1}{m} \cdot \frac{a}{m} = \frac{a}{m^2}$  мг; аналогично при третьем промывании остается  $\frac{1}{m}$  второго остатка, т. е.  $\frac{a}{m^3}$  и т. д. В общем после  $n$  промываний в осадке остается  $a_n = \frac{a}{m^n}$  мг. Например, если осадок, на котором после фильтрования и оставалось 10 мг загрязнений, промывать порциями по 5 мл промывной жидкости и давать стекать раствору каждый раз до 1 мл, то при каждом промывании количество загрязнений уменьшается в 6 раз  $\left(\frac{5+1}{1} = 6\right)$ . Через 3 промывания в осадке должно остаться  $a = \frac{10}{6^3} = 0,05$  мг, что вполне допустимо, так как точность взвешивания составляет 0,1 мг.

Практически, как правило, требуется значительно большее число промываний (10—12), вследствие того, что соли удерживаются в осадке силами адсорбции и т. п. Таким образом, величина  $m$  равна не  $\frac{V_0+V}{V_0}$ , а меньше. Если, например, принять в рассматриваемом случае, что после каждого промывания количество загрязнений уменьшается не в 6 раз, а в 3 раза, то после 3 промываний количество загрязнений уменьшится в  $3^3 = 27$  раз, т. е. до  $\frac{10}{27} = 0,37$  мг и лишь после 5 промываний количество загрязнений уменьшится до величины меньше 0,1 мг  $\left(\frac{10}{3^5} = 0,04\right)$  мг.

При промывании осадка не следует наливать на фильтр много жидкости; гораздо выгоднее промывать осадок небольшими порциями, давая стекать жидкости до последней капли, прежде чем наливать новую порцию. Расход промывной жидкости, и особенно времени, будет при этом значительно меньше. Например, если в рассматриваемом примере давать стекать жидкости не до 1 мл, а до 2 мл, после 5 промываний в осадке останется 0,6 мг примесей, и для того, чтобы осталось 0,05 мг потребуется 10 промываний.

Результат промываний тем лучше, чем больше число промываний ( $n$ ) и чем больше объем промывной жидкости ( $V$ ); однако первое из них влияет на результат сильнее, так как входит в формулу как показатель степени. Поэтому при одном и том же количестве промывной жидкости, равно  $V \cdot n$ , выгоднее промывать осадок небольшими порциями. Так, при 50 мл промывной жидкости выгоднее промыть 10 раз по 5 мл, чем 5 раз по 10 мл. Хотя в первом случае раствор разбавляется каждый раз в 1,8 раза меньше, чем во втором (при стекании раствора до 1 мл в первом случае разбавление равно  $\frac{5+1}{1} = 6$ , а во втором  $\frac{10+1}{1} = 11$ ); однако общий результат промывания в первом случае будет пропорционален 10 степени числа, а во втором 5-й: например, при  $m = 3$  в первом случае, и при  $m = 5,5$  во втором, количество загрязнений уменьшится — в первом случае в  $3^{10} = 60\,000$  раз, а во втором в  $5,5^5 = 5000$  раз.

Обычно полноту промывания проверяют. Для этого, когда считают, что промывание должно заканчиваться, в небольшой пробе стекающего из фильтра раствора проверяют качественной пробой наличие того или другого иона. Так как чувствительность многих качественных реакций недостаточно высока, чтобы можно было с их помощью определять наличие малых концентраций отмываемых ионов, часто делают качественную пробу на другие ионы, присутствующие в растворе, которые, хотя в дальнейшем и не будут мешать и поэтому не требуют отмывания, но зато, вследствие того, что хорошо обнаруживаются, позволяют легко проверять полноту отмывания всех других ионов. Например, при промывании различных осадков от солей  $K^+$  и  $Na^+$  делают качественные пробы не на эти ионы, а на  $Cl^-$ , хотя хлористые ионы при последующем анализе могут быть легко удалены прокаливанием в виде  $HCl$  или  $NH_4Cl$  и, следовательно, отмывать их не требуется. Однако эти ионы легче обнаруживать, чем ионы  $K^+$  и  $Na^+$ . Следовательно, полное отмывание  $Cl^-$  будет указывать на полноту удаления ионов  $K^+$  и  $Na^+$ .

### Промывная жидкость

В качестве промывной жидкости следовало бы употреблять, казалось, чистую, дистиллированную воду, но растворимость осадков в чистой воде обычно больше, чем это допустимо, и, кроме того, очень многие вещества образуют в чистой воде коллоидные растворы. В таких случаях обычно наблюдают, что осадок проходит через фильтр. Почти насыщенный раствор осадка в чистой воде по прохождении через фильтр попадает в стакан для фильтрата, где имеется значительное количество одноименного иона; растворимость понижается, и часть осадка снова выпадает, образуя в стакане для фильтрата мутный верхний слой. То же самое наблюдается и при коллоидных растворах, которые при смешивании с раствором, содержащим много

электролитов, выделяют растворенный осадок обычно в виде мути, иногда же в виде хлопьев осадка.

Поэтому к применяемой для промывания дистиллированной воде прибавляют некоторое количество вещества, понижающего растворимость осадка, например, содержащего одноименный с осадком ион (где это возможно), или слабый раствор какого-нибудь безвредного в данном случае и легко удаляемого при прокаливании электролита (например  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Кроме понижения растворимости эти прибавки способствуют в некоторой степени вытеснению из осадка адсорбированных веществ.

Вещества, вводимые в промывную жидкость, *должны удаляться при прокаливании осадка и не образовывать с отмываемыми от осадка веществами каких-нибудь нелетучих соединений.*

Промывание кристаллических осадков следует, как правило, производить холодной промывной жидкостью, во избежание потерь за счет увеличения растворимости при высокой температуре; промывание же аморфных осадков необходимо вести возможно горячей промывной жидкостью, во избежание образования коллоидных растворов.

Рассмотрим несколько примеров промывания осадков.

1. При анализе силиката (см. стр. 44) осадок гидроокисей Al, Fe и Ti отмывают от солей Ca, Mg, K и Na. Так как осадок гидроокисей способен давать коллоидные растворы, то при промывании его может произойти его растворение или так называемая *пептизация*. Чтобы избежать этого, осадок промывают не чистой водой, а раствором азотнокислого аммония.

Надо обратить внимание на то, что здесь вещество, понижающее растворимость осадка, не содержит одноименных с осадком ионов. Кстати сказать, добавление одноименных ионов  $\text{OH}'$  в данном случае и не желательно, так как  $\text{Al}(\text{OH})_3$  растворим при избытке этих ионов с образованием анионов  $\text{AlO}_2'$ .

Остающийся после промывания в осадке и фильтре  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  легко удаляется при последующем прокаливании осадка.

2. При последующем анализе силиката кальций отделяют от магния, калия и натрия в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Полученный осадок промывают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , так как растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в присутствии одноименных ионов  $\text{C}_2\text{O}_4''$  меньше, чем в воде.

Остающийся после промывания в осадке и фильтре  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  легко удаляется при прокаливании осадка.

3. Осадок  $\text{BaSO}_4$ , получаемый при определении серы в том или ином веществе (например, в пирите после окисления серы до  $\text{SO}_4''$ ), промывать раствором, содержащим одноименные ионы, нельзя, так как соли  $\text{Ba}''$  (например  $\text{BaCl}_2$ ) нелетучи, а вводить ионы  $\text{SO}_4''$  так же нельзя, так как они прореагируют с отмываемым избытком  $\text{BaCl}_2$  с образованием лишнего количества  $\text{BaSO}_4$ .

В этом случае промывание ведут лишь раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , понижающим возможное образование коллоидного раствора  $\text{BaSO}_4$ .

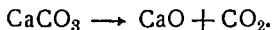
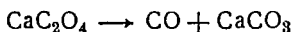
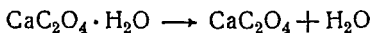
4. Осадок  $\text{BaSO}_4$ , получаемый при определении  $\text{Ba}^{++}$  можно в противоположность предыдущему случаю промывать разбавленной серной кислотой.

Серная кислота при последующем прокаливании осадка легко удаляется. Однако, при наличии на бумажном фильтре серной кислоты, фильтр может при высушивании сделаться хрупким, что приводит к потерям при перенесении фильтра в тигель перед прокаливанием. Поэтому обычно, после промывания осадка серной кислотой, заканчивают промывание раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

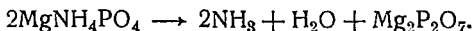
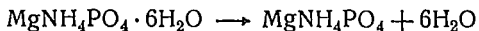
### § 5. Прокаливание осадков

Высушивание и прокаливание осадка необходимо для получения вещества вполне определенного состава.

При осаждении может получиться осадок, содержащий, например, кристаллизационную или конституционную воду, которая должна полностью выделиться при прокаливании или высушивании. Иногда при прокаливании осадок не только выделяет воду, но разложение его идет значительно дальше. Во всяком случае, вполне прокаленный остаток должен быть веществом точно определенного состава. При осаждении  $\text{Ca}^{++}$  из раствора  $\text{CaCl}_2$  щавелевокислым аммонием получается осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который при высушивании отдает воду, при слабом прокаливании выделяет окись углерода, переходя в  $\text{CaCO}_3$ , и, наконец, при сильном прокаливании выделяет  $\text{CO}_2$ , превращаясь в чистую окись кальция, т. е. вполне определенное вещество:



Осаждая  $\text{Mg}^{++}$  фосфорнокислой солью в присутствии аммиака, получают обычно смесь солей  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые отдают кристаллизационную воду уже при высушивании, а при прокаливании превращаются в пиррофосфорномагниеую соль,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , отдавая аммиак и воду:



Желательно также, чтобы прокаленный осадок не изменялся на воздухе за счет поглощения паров воды или углекислого газа из воздуха; в противном случае приходится осадок (например  $\text{CaO}$ ) охлаждать в эксикаторе с веществами, поглощающими водяные пары и углекислый газ, а взвешивание производить в закрытом стаканчике.

Температура и время прокаливании могут быть весьма различны. Осадок  $\text{BaSO}_4$  по существу не требует никакого прокаливании, так

как он не содержит ни кристаллизационной воды, ни других летучих составных частей. В этом случае прокаливание осадка с фильтром имеет целью лишь удалить сжиганием фильтр. Это должно происходить при сравнительно невысокой температуре и при хорошем доступе воздуха.

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  также должен вначале прокаливаться при невысокой температуре, чтобы частички угля фильтра успели выгореть прежде чем они будут оплавлены, образующимся более тугоплавким  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Переход  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в  $\text{CaCO}_3$  происходит довольно легко при невысокой температуре, переход же  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{CaO}$  значительно труднее. При наличии в пламени горелки  $\text{CO}_2$  возможен и обратный переход  $\text{CaO}$  в  $\text{CaCO}_3$ .

Особенно трудно прокалывать гидрофильные коллоидные осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и т. п.

Вследствие большого сродства таких осадков к воде, эти осадки с трудом отдают воду при прокаливании. Прокаленные до окиси осадки, по той же причине легко присоединяют пары воды из воздуха.

Температура прокалывания осадков может быть определена приблизительно по цвету каления.

|  |                  |
|--|------------------|
| Начало темнокрасного каления . . . . . | $\sim 525^\circ$ |
| Темнокрасное каление . . . . .         | $\sim 700^\circ$ |
| Светлокрасное каление . . . . .        | 900—1000°        |
| Светлооранжевое каление . . . . .      | 1200°            |
| Белое каление . . . . .                | 1300°            |
| Ослепительно белое . . . . .           | 1400—1500°.      |

Прокалывание осадков обычно контролируют тем, что при повторном прокалывании осадок перестает терять в весе. Как говорят, прокалывание ведут „до постоянного веса“.

### Глава III

## ОБЩИЕ ПРИЕМЫ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

### § 1. Весы и взвешивание

Приступающему к весовому количественному анализу следует прежде всего ознакомиться с аналитическими весами.

В весовом анализе термин *вес* обычно применяют в смысле *масса*. При взвешивании на обыкновенных (не пружинных) весах сравнивают собственно не веса, а массы тела и гирь. Обозначим вес взвешиваемого тела через  $Q$ , а вес гирь через  $P$ . Известно, что вес есть масса, умноженная на ускорение. Следовательно,  $Q = m_q \cdot g$  и  $P = m_p \cdot g$ .

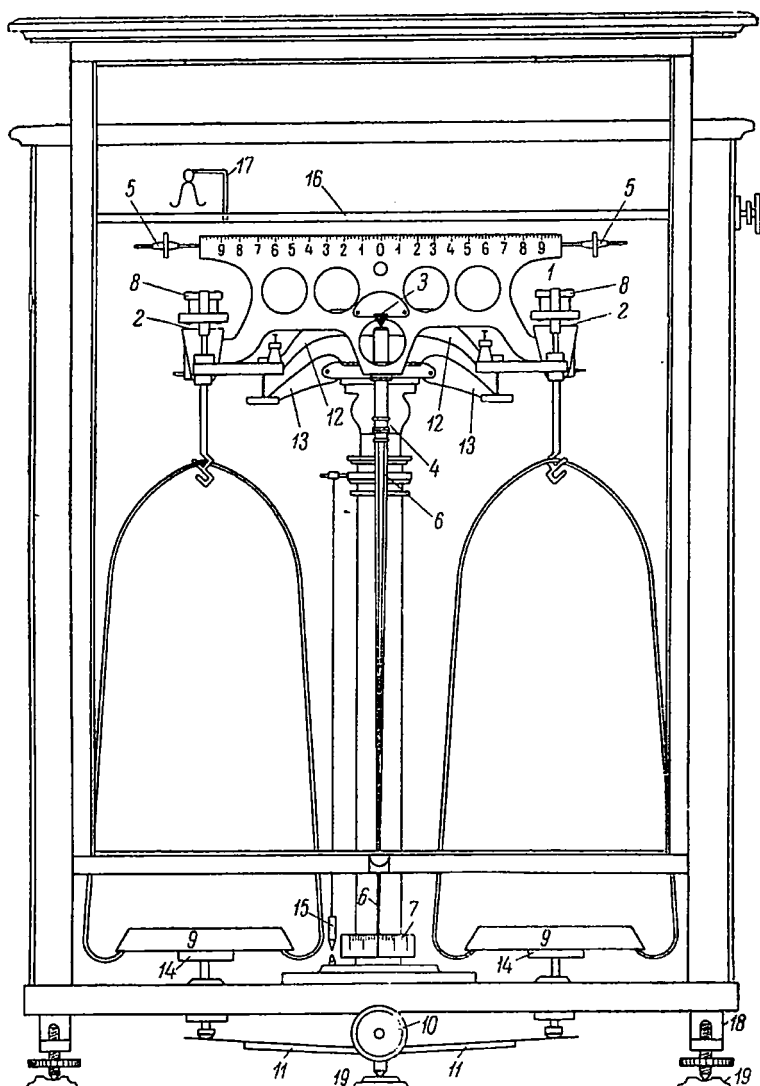


Рис. 5 Аналитические весы.

1—коромысло весов; 2—боковые призмы (на рисунке не видны); 3—средняя призма; 4—груз для перемещения центра тяжести; 5—груз для смещения нулевой точки; 6—стрелка; 7—шкала для отсчетов; 8—стремечки; 9—чашки весов; 10—рукоятка арретира; 11, 12 и 13—рычаги арретира; 14—чашечный тормоз; 15—отвес; 16—приспособление для передвижения гусарика; 17—крючок для гусарика; 18—ножки весов; 19—подкладки с выемками.



При равновесии  $Q = P$ , т. е.  $m_q \cdot g = m_p \cdot g$ ; так как  $g$  на правой и на левой чашке весов одинаково, то  $m_q = m_p$ .

Единица измерения «грамм-масса» равна  $\frac{1}{1000}$  массы платиново-иридиевого прототипа килограмма, хранящегося в Международном бюро мер и весов. \*

Для целей обычного анализа применяют так называемые *аналитические весы*, позволяющие производить взвешивание с точностью до десятых долей миллиграмма.

Таковы весы ВА-200 (весы аналитические с максимальной нагрузкой на 200 г), выпускаемые Ленинградским заводом „Госметр“ (рис. 5). Таковы же весы АДВ-200, выпускаемые тем же заводом (см. стр. 110).

Кроме того, реже применяются микро (или полумикро) весы, позволяющие производить взвешивание с точностью до сотых долей миллиграмма и даже с большей точностью (см. стр. 113).

Для вспомогательных целей анализа применяют технические весы 1 класса, позволяющие производить взвешивание с точностью до 10 мг (см. стр. 115).

Аналитические весы в лаборатории количественного анализа являются необходимым, наиболее точным прибором. Обращаться с весами нужно очень осторожно, чтобы можно было требовать от них точности и чувствительности.

### Устройство весов

Для количественного анализа применяются чувствительные весы с коротким равноплечим коромыслом. Рассмотрим устройство аналитических весов типа ВА-200 (рис. 5). В середине коромысла укреплен агатовая призма 3, опирающаяся на агатовую плитку. На концах коромысла подвешены при помощи агатовых призм с такими же плитками две дужки (два стремечка) 8, к которым подвешиваются чашки весов 9. Все три рабочих ребра призм как средней (точка опоры), так и крайних (точки привеса чашек), должны быть параллельны и лежать в одной (горизонтальной) плоскости.

Так как чувствительность весов тем выше, чем легче коромысло и чашки весов (а также взвешиваемый предмет), то и коромысло и чашки сделаны по возможности легче. Коромысло, в частности, сделано сравнительно коротким и не сплошным, а с отверстиями в виде фермы (см. рис. 5). Благодаря этому коромысло довольно прочно, не прогибается при нагрузке (что весьма важно) и в то же время сравнительно легкое.

К коромыслу прикреплен длинная вертикальная стрелка 6, позволяющая наблюдать при взвешивании небольшие отклонения коромысла;

\* Грамм-сила — единица силы, сообщаящая массе в 1 грамм ускорение 980,665 см/сек на 45° широты, на уровне моря. Отсюда следует, что грамм-сила в указанных условиях приблизительно равна 981 дине.

для этой цели служит небольшая шкала стрелки 7, помещенная внизу весов.

Центр тяжести коромысла должен находиться несколько ниже точки опоры; в противном случае коромысло весов будет неустойчиво, и весы не будут пригодны для взвешивания.

Величина расстояния от центра тяжести коромысла до точки опоры сильно сказывается на чувствительности весов.

Над коромыслом весов помещен подвижной крючок 16—17, благодаря которому можно помещать в разных местах коромысла маленькую проволочную гирьку „гусарик“, позволяющий производить взвешивание до 0,1 мг. В зависимости от того, где помещается эта гирька, она уравнивает различный груз в пределах до 10 мг. На коромысле для этой цели имеется специальная шкала.\*

Чтобы предохранить ребра призм от слишком быстрого изнашивания, аналитические весы всегда снабжаются арретиром 10—14.

Арретир приводится в движение рукояткой, расположенной непосредственно под фундаментной доской весов либо сбоку (слева), либо спереди. В последнем случае рукоятка имеет вид колеса или диска. При повороте рукоятки арретир подымается вверх и, подхватив коромысло весов, приподнимает его. Кроме того, обе дужки (оба стремечка), на которых подвешены чашки, также приподнимаются. У арретированных весов ни одна призма не касается своих опорных пластинок; чашки висят не на коромысле, а на арретире. Взвешиваемые предметы и гирьки ставятся на чашки весов и убираются с них только при арретированных весах.

При повороте рукоятки налево арретир снова опускается, ставя на место сперва стремечки, а затем коромысло.

Аналитические весы всегда помещают в специальный футляр, — остекленную витрину, смонтированную на стеклянной (или марбелитовой) плите. Футляр защищает весы от загрязнений, от изменений температуры их и от движения воздуха около весов. Боковые дверцы футляра служат для установки гирек и взвешиваемого предмета. При освобождении коромысла весов от арретира эти дверцы должны быть закрыты. Передняя дверца открывается лишь при установке и исправлении весов. Футляр весов имеет снизу три ножки, две из них в виде винтов и одна — постоянная; винты позволяют правильно установить весы в горизонтальной плоскости.

### Чувствительность весов

Если мы возьмем точно уравновешенные весы и на одну из чашек положим некоторый небольшой добавочный груз  $p$ , то коромысло весов отклонится от начального положения на некоторый угол  $\alpha$ .

---

\* В некоторых конструкциях весов „гусарик“ помещают не на коромысла, а на специальную линейку, параллельную коромыслу.

Для лучшего наблюдения угла  $\alpha$  пользуются длинной стрелкой, прикрепленной к коромыслу, и шкалой, установленной по касательной к дуге, описываемой концом стрелки. Величина отклонения весов, т. е. угол  $\alpha$ , измеряется при помощи отсчитываемого на этой шкале расстояния  $r$ . Если обозначим длину стрелки через  $L$ , то

$$r = L \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

почему стрелку и делают возможно длиннее.

Чем чувствительнее весы, тем на больший угол отклонится коромысло весов при одном и том же добавочном грузе  $p$ , или, что одно и то же, тем меньший добавочный груз  $p$  вызовет отклонение коромысла на данный угол. Чувствительность весов измеряется величиной отклонения коромысла при добавочном грузе ( $p$ ), равном единице. Если отклонение выражено через  $\operatorname{tg} \alpha$ , то чувствительность равна  $\operatorname{tg} \alpha : p$ . Практически для аналитических весов чувствительность выражается числом делений ( $r$ ) смещения стрелки, вызванного изменением груза на один миллиграмм, или же, наоборот, количеством миллиграммов, вызывающих отклонение стрелки на одно деление (*цена деления*). Чувствительность весов зависит: от длины плеча коромысла  $l$ , от веса коромысла с чашками и гирями  $q$  и от расстояния между центром тяжести и точкой опоры  $d$ . Зависимость выражается уравнением:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{p} = \frac{l}{q \cdot d}. \quad (I)$$

Чем длиннее плечо коромысла  $l$  (рис. 6), тем более чувствительными должны быть весы, однако с увеличением длины коромысла растет и его вес. Увеличение веса коромысла с чашками и гирями ( $q$ ) понижает чувствительность весов. Практически с увеличением длины коромысла в несколько раз, вес его увеличился бы не во столько же раз, а больше, так как коромысло пришлось бы сделать более прочным, а, следовательно, и более массивным, чтобы уменьшить прогиб его. Таким образом, практически увеличение длины коромысла привело бы не к увеличению, а к понижению чувствительности весов. Кроме того чувствительность весов зависит от расстояния между точкой опоры и центром тяжести ( $d$ ). Центр тяжести

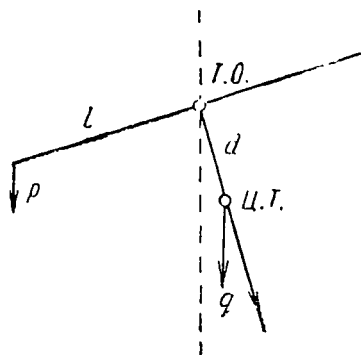


Рис. 6. Схема отклонения стрелки весов.

должен лежать ниже точки опоры; в противном случае весы не могут действовать, так как возвращение весов в положение равновесия вызывается смещением центра тяжести от вертикальной линии, проходящей через точку опоры. Если бы центр тяжести совпадал с точ-

кой опоры, то любое положение коромысла было бы равновесием; при положении же центра тяжести выше точки опоры коромысло весов самопроизвольно опрокидывалось бы. Чем больше расстояние между точкой опоры (Т. О.) и центром тяжести (Ц. Т.), тем устойчивее весы, но тем меньше их чувствительность.

Для данных весов  $l$ ,  $q$  и  $d$  — практически постоянные величины, поэтому чувствительность весов должна быть постоянной величиной, не зависящей от их нагрузки. Если же учитывать, что при изменении величины груза  $p$  изменяется общий вес коромысла, чашек и гирь, а также, вследствие прогиба коромысла, изменяется расстояние  $\alpha$ , то окажется, что чувствительность весов может немного изменяться. Допускается лишь небольшое изменение ее даже при значительном изменении груза: например, при изменении груза от 1 до 200 г допустимо изменение чувствительности не более 1 деления на 1 мг.

Формула (I) выводится из равенства моментов сил.

На левое плечо действует сила  $p$  на расстоянии от вертикальной линии, проходящей через точку опоры, равном  $l \cdot \cos \alpha$ .

На правое плечо действует сила  $q$  на расстоянии, равном смещению центра тяжести от той же вертикальной линии, т. е. на расстоянии равном  $d \cdot \sin \alpha$ .

Из равенства моментов сил получается:

$$p \cdot l \cdot \cos \alpha = q \cdot d \cdot \sin \alpha.$$

После замены  $\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$  на  $\operatorname{tg} \alpha$  получим формулу (I).

Формула (I) не учитывает прогиба коромысла. Она справедлива только для случая идеальных весов, когда все три точки, т. е. точка опоры и обе точки привеса чашек, лежат на одной прямой. Обычно же, вследствие некоторой упругости материала коромысла, последнее дает некоторый прогиб, и прямая, соединяющая обе точки привеса чашек, уже не совпадает с прямой, соединяющей одну из точек привеса с точкой опоры, а образует с ней некоторый, правда весьма малый, угол  $\varphi$ . В таком случае формулу (I) необходимо заменить следующей:

$$\frac{\sin \alpha}{\cos (\alpha + \varphi) \cdot p} = \frac{l}{q \cdot d + (P_1 + P_2) \cdot e},^* \quad (\text{II})$$

где  $\varphi$  — угол прогиба коромысла;  $e$  — стрела прогиба, т. е. расстояние от точки опоры до прямой, соединяющей точки привеса чашек;  $P_1$  и  $P_2$  — силы, действующие на концы коромысла, т. е. вес взвешиваемого груза (или гирек) и вес чашки вместе с весом поддерживающей последнюю дужки. Остальные обозначения указывались ранее. Стрела прогиба:

$$e = l \sin \varphi,$$

а потому при  $\varphi = 0$

$$\sin \varphi = 0; \quad e = 0; \quad \cos (\alpha + \varphi) = \cos \alpha,$$

т. е. формула (II) превращается в формулу (I), которая, следовательно, является частным случаем формулы (II).

Формула (II) объясняет нам причину изменения чувствительности весов с увеличением нагрузки. Действительно, с изменением  $P_1$  и  $P_2$  изменяется и  $p$ , но вследствие того, что угол  $\varphi$  ничтожно мал и, следовательно, стрела  $e$  — также очень малая величина, мы можем заметить изменение чувствительности только при значительных изменениях нагрузки весов ( $P_1$  и  $P_2$ ).

\* Вывод этой формулы см. в учебниках физики.

Чувствительность обычных аналитических весов (весы ВА-200) равна  $\sim 0,4$  мг/деления. Допустимая погрешность весов при предельной нагрузке равна  $0,4$  мг. Чувствительность улучшенных весов АДВ-200, которые рассматриваются дальше (см. стр. 110), выше и равна  $0,1$  мг/деления, а погрешность взвешивания на таких весах составляет около  $0,2$  мг.

Чувствительность данных весов, при желании, может быть изменена; для этой цели на стрелке или на особом стерженьке имеется гайка, перемещающаяся вверх или вниз, вследствие чего перемещается центр тяжести коромысла. Впрочем, это разрешается делать лишь в особых случаях, причем не учащемуся, а руководителю или специалисту-мастеру. Желательно установить центр тяжести на такой высоте, чтобы чувствительность весов соответствовала 2—3 делениям при изменении груза на  $1$  мг или, что то же, каждое деление шкалы соответствовало бы  $0,4$  мг изменения нагрузки (цена деления).\*

Необходимо указать, что излишнее увеличение чувствительности весов не только не приносит никакой пользы, но даже вредно, потому что при этом сильно увеличивается период колебания весов, а значит, и время, требующееся на взвешивание.

### Установка весов

Устанавливать весы следует в сухом помещении на заделанных в капитальную стену балочках, в местах, защищенных от солнца, и желательно не слишком близко от печей, батарей парового отопления и т. п. источников тепла. Расположенная рядом с весами печь стала бы нагревать весы неравномерно: ближайшее к ней плечо коромысла нагревалось бы больше, чем другое, и весы стали бы заметно неравноплечими.

Устанавливать весы надо по отвесу, имеющемуся почти на всех весах. Для удобства установки весы стоят на трех ножках, из них две передние представляют стоящие на подпятничках винты. Третья же ножка, тоже стоящая на подпятничке, делается обычно постоянной величины. Сперва устанавливают одну ножку, например левую, смотря на отвес с правой стороны, приблизительно по вертикальной плоскости, перпендикулярной к линии, соединяющей левую ножку с задней; добившись удовлетворительного положения отвеса, смотрят на него теперь слева и регулировкой правой ножки приводят отвес в правильное положение. Проверяют установку весов еще раз, смотря на отвес с обеих сторон, и в случае надобности подвинчивают слегка ножки.

При сборке весов необходимо предварительно внимательно прочитать соответствующую инструкцию, приложенную к весам. Детали

---

\* Микровесы грузоподъемностью до  $20$  г должны иметь чувствительность не ниже  $0,03$  мг на деление.

весов тщательно обтирают сухой, чистой полотняной тряпочкой или замшей.

Опустив арретир, сперва надевают осторожно коромысло на опорные призмы, следя за тем, чтобы не погнуть конец стрелки и не повредить призму. Затем осторожно надевают серьги на опорные винты, а на крючки серег навешивают чашки.

При установке весов необходимо обратить внимание, чтобы детали, помеченные цифрой 1, были помещены с левой стороны, а детали с цифрой 2 — с правой стороны.

В правильно собранных весах, при закрытом арретире, между призмами и соответствующими опорными подушками должны быть небольшие равномерные просветы, а нижние упоры чашек должны слегка касаться нижней стороны чашек.

Следует помнить, что при неосторожной сборке весов их легко испортить. Особенно часто тупятся призмы весов и царапаются подушки к ним. Поэтому сборку весов можно доверять лишь опытному аналитику.

После установки весов проверяют их уравнишенность т. е. проверяют — стоит ли стрелка на среднем делении шкалы при опущенном арретире (см. стр. 94).

### Разновес

Для взвешивания применяется точный разновес (набор гирек в ящике рис. 7), в котором гирьки весом в 1 г и более сделаны из латуни и позолочены или платинированы. Что же касается мелких гирек (долей грамма), то их обычно делают из алюминия. Значительно лучше их делать из платины, однако, такие гирьки применяются очень редко вследствие высокой стоимости.

Комплект гирек до 1 г обычно состоит из одной гирьки в 100 г, одной в 50 г, одной в 20 г, двух по 10 г, одной в 5 г, двух по 2 г, и одной в 1 г. Значительно реже встречаются другие комплекты гирь.

Одноименные гирьки (например по 1 г) должны быть, разу-

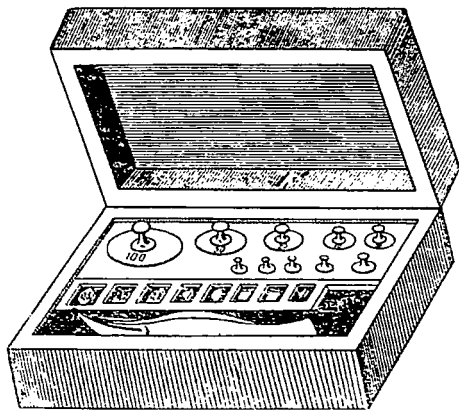


Рис. 7. Разновес.

мер по 1 г) должны быть, совершенно одинаковыми по весу, но практически они по весу всегда несколько отличаются друг от друга. Чтобы по возможности уменьшить ошибки при взвешивании, надо пользоваться всегда одними и теми же гирьками. Чтобы не ошибаться в выборе нужной гирьки, на них делают определенные пометки и располагают их всегда в опре-

деленном порядке в ящике разновеса. Лучший способ отметки — оставить первую гирьку без всякой пометки, на второй же поставить небольшую точку.\* Отметки зарубинами и штрихами — значительно хуже, так как они могут уменьшить вес гирек и содействуют накоплению грязи.

Доли грамма делаются обычно в виде пластинок.

На пластинках выштампованы цифры, указывающие число миллиграммов.

Пластинки делаются либо все прямоугольными с отогнутым верхним правым углом, либо разной формы: гирьки в 500 и 50 мг в виде шестиугольников, гирьки в 200 и 20 мг в виде прямоугольников и, наконец, гирьки в 100 и 10 мг — в виде треугольников.

Обычно набор их такой: 500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 10 мг.

И здесь одноименные гирьки следует различать точками. Гирьки менее 10 мг при взвешивании не применяются; гирька в 5 мг может быть полезна только при проверке разновеса.

Аналитические разновесы тщательно проверяются перед выпуском с фабрики, но во время работы гирьки могут несколько стираться и загрязняться, что ведет к изменению их веса. Поэтому необходимо время от времени проверять разновес.

В ящике разновеса кроме гирек должны иметься — стеклянная пластинка для прикрывания мелких гирек и специальный пинцет, которым только и разрешается трогать и брать гирьки.

Как уже указывалось, гирек для определения тысячных и десятитысячных долей грамма (от 5 до 0,1 мг) не изготовляют, так как их все равно нельзя было бы применять вследствие их малых размеров, а пользуются так называемым *гусариком*.

### Гусарик

Гусариком называют специальную гирьку (рис. 8), с помощью которой можно определять вес до 0,1 мг. Гусарик делается из алюминевой, реже платиновой или золотой проволоки. Ему придается определенная форма. Сверху гусарик должен иметь колечко, чтобы его можно было удобно снимать с коромысла и сажать на него. «Ноги» гусарика должны быть достаточной длины, чтобы центр тяжести был достаточно низок для устойчивой посадки на коромысле.



Рис. 8. Гусарик. Для удобного пересаживания гусарика с места на место в различных аналитических весах применяются различные устройства, с которыми проще всего ознакомиться, рассматривая внимательно те весы, с которыми придется работать. Здесь же следует только обратить внимание на то, что пересаживание гусарика необходимо производить очень осторожно, чтобы, с одной

\* Точку-ямочку вдавливают конически заточенным инструментом (керном).



стороны, не сбросить его с линейки, с другой — не ударить крючком по линейке.

Устанавливая гусарик в различных местах коромысла, можно с помощью его уравнивать различный груз в пределах до 10 мг.

Для этой цели на коромысле имеется шкала с делениями, соответствующая миллиграммам и десятым долям их.

По тому, как расположены деления на коромысле, различают два типа этих шкал:

1) *двусторонняя шкала* коромысла (шкала I рода), в которой деления идут от нуля по середине коромысла в обе стороны до 10; каждое из этих делений, в свою очередь, разделено на 10 или на 5 делений (см. рис. 9а);

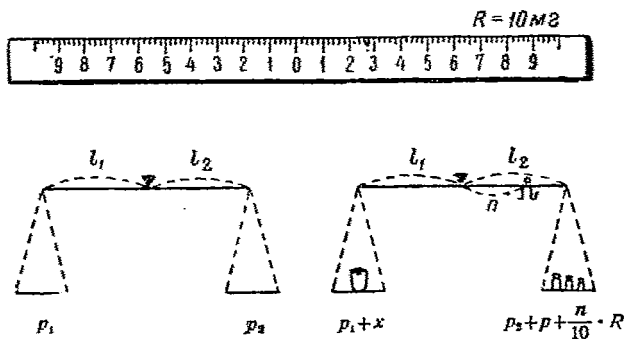


Рис 9а. Весы с двусторонней шкалой коромысла ( $l_1 = l_2 = 10$  делений).

2) *односторонняя шкала* коромысла (шкала II рода), где деления идут от 0 с левого конца коромысла к 10 на правом конце его (см. рис. 9б).

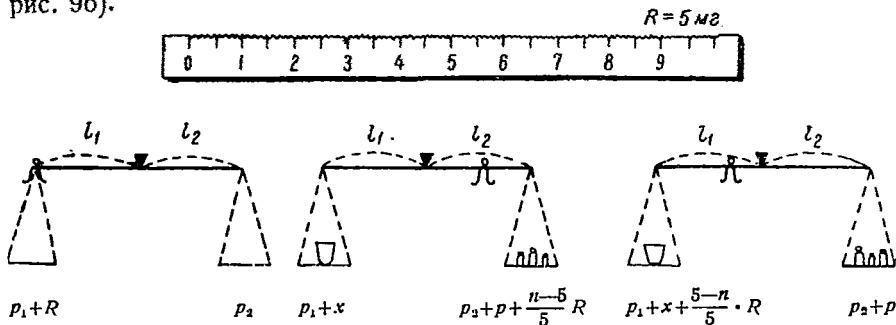


Рис. 9б. Весы с односторонней шкалой коромысла ( $l_1 = l_2 = 5$  делений).

Весы ВА-200 имеют двустороннюю шкалу коромысла.

Для весов с различными шкалами коромысла следует применять различные гусарики: при двусторонней шкале гусарик должен весить 10 мг, а при односторонней — 5 мг.

Рассмотрим принцип действия гусарика при взвешивании на весах с той или другой шкалой коромысла.

1. Весы с *двусторонней* шкалой коромысла (см. рис. 9а).

Если гусарик посадить точно на середину шкалы коромысла, то это равноценно помещению его в точку опоры. Гусарик в этом случае не действует ни на правое, ни на левое плечо коромысла (момент гусарика, т. е. произведение силы на плечо равен нулю). Таким образом нуль на шкале коромысла ставят по середине коромысла.

Если гусарик в 10 мг посадить на конец правого плеча в точке, соответствующей точке привеса чашки, то он должен уравновесить 10 мг груза левой чашки весов. Таким образом, эту точку коромысла обозначают 10-м делением шкалы (цифры 10 обычно не ставят).

Все расстояние от 0 до 10 делится на 10 делений, соответственно изменению груза, уравновешиваемого гусариком, от 0 до 10 мг.

На основании известной зависимости равенства моментов

$$p \cdot l = R \cdot n,$$

где  $p$  — груз, а  $l$  — длина плеча, следует, что гусарик в 10 мг ( $R$ ), находящийся на делении  $n$  правого плеча коромысла, уравновешивает во столько раз меньший груз ( $p$ ), находящийся на конце левого плеча коромысла, во сколько раз плечо гусарика ( $n$ ) меньше всего плеча коромысла

$$p = 10 \frac{n}{l}.$$

А потому, разделив расстояние между нулем и крайней меткой линейки (10 мг) черточками на 10 равных частей и пронумеровав их, мы можем утверждать, что гусарик, весящий 10 мг = 0,01 г, при посадке на четвертую, например, черточку вправо от нуля, будет уравновешивать груз в 4 мг, положенный на левую чашку весов. Для определения четвертого знака, т. е. десятитысячных долей грамма, каждое расстояние между пронумерованными черточками делится еще на 10 равных частей. На некоторых весах это расстояние разделено не на 10, а только на 5 частей, во избежание слишком мелких делений и в расчете на то, что работающий и сам сумеет посадить гусарик с достаточной точностью посередине между двумя черточками. Таково устройство линейки для десятимилиграммового гусарика, т. е. для весов с двусторонней шкалой коромысла.

На левом плече коромысла делают аналогичную шкалу с отсчетами от 0 до 10 справа налево. При пользовании этой шкалой показания гусарика отнимают от общего веса гирь правой чашки весов. Однако этой шкалой обыкновенно избегают пользоваться, во избежание ошибок при подсчете веса по гирькам.

2. Весы с *односторонней* шкалой коромысла (рис. 9б).

На таких весах нулевое деление шкалы ставят не по середине коромысла, т. е. не в точке над опорой его, а на конце левого плеча коромысла, над точкой привеса левой чашки коромысла.

Десятое деление шкалы на таких весах находится на конце правого плеча коромысла, т. е. в точке, соответствующей точке привеса правой чашки весов. Таким образом, все деления шкалы, соответствующие 1 мг имеют вдвое большую длину, чем на весах с двухплечевой шкалой. На таких весах употребляют гусарик не в 10 мг, а в 5 мг.

Когда гусарик стоит на нулевом делении шкалы, нагрузка весов равна нулю и весы должны быть в равновесии. Для этого левую чашку весов делают легче правой на вес гусарика, т. е. на 5 мг.

Если гусарик снять с коромысла или, что то же, перенести на середину коромысла над точкой опоры коромысла, то это соответствует уменьшению нагрузки левой чашки или, что то же, увеличению нагрузки правой чашки весов на 5 мг. Соответственно этому в этой точке коромысла стоит пятое деление шкалы. Перемещение гусарика с нулевого деления на десятое соответствует тому, что с левой чашки весов переносится на правую чашку 5 мг, т. е. нагрузка правой части увеличится на  $5 + 5 = 10$  мг, поэтому десятое деление шкалы соответствует нагрузке 10 мг.

При помещении гусарика на любое промежуточное деление шкалы эти деления непосредственно показывают нагрузку в миллиграммах, которую гусарик уравнивает.

Напишем два уравнения моментов, одно — для ненагруженных весов, другое — для нагрузки в  $x$  мг.

Примем, что длина как правого, так и левого плеча коромысла равна  $l$ , вес левой чашки  $p_1$  мг, вес правой чашки  $p_2 = p_1 + 5$  мг.

В случае ненагруженных весов

$$p_1 \cdot l + 5 \cdot l = p_2 \cdot l.$$

В случае нагруженных весов, когда гусарик стоит на делении  $n$  шкалы коромысла, расстояние гусарика от точки опоры равно  $(n-5)$  делений (общая длина плеча разделена на 5 делений), т. е. равно  $l \cdot \frac{n-5}{5}$ . \* Следовательно уравнение моментов ненагруженных весов будет:

$$p_1 \cdot l + x \cdot l = p_2 \cdot l + 5 \cdot l \cdot \frac{n-5}{5}.$$

Сократив все члены уравнения на постоянную  $l$  и подставив в это уравнение  $p_2$  из предыдущего уравнения, получим:

$$p_1 + x = p_1 + 5 + n - 5,$$

откуда

$$x = n.$$

\* Если гусарик находится справа от точки опоры, эта величина имеет положительное значение, если он находится слева — эта величина будет отрицательной, что не меняет рассуждений.

## Проверка нулевой точки

Перед взвешиванием надо прежде всего проверить установку весов (см. стр. 88). Для этого надо осмотреть правильно ли расположено коромысло весов, не сбиты ли сережки чашек их и т. п. Ни в коем случае нельзя опускать арретир прежде чем не убедились в том, что весы исправны, иначе при опускании арретира сережки и чашки могут упасть и это повредит агатовым призмам и подушкам. Затем проверяют правильно ли положение весов по отвесу (или по уровню).

Только после всего этого можно опустить арретир и проверить уравновешенность весов по положению стрелки коромысла по шкале для нее, т. е. определить *нулевую точку* равновесия коромысла. Опускать арретир надо очень медленно, чтобы призмы мягко соприкоснулись с пластинками, а не ударились бы о них. Только тогда, когда коромысло начнет уже покачиваться, что при некотором опыте хорошо видно по дрогнувшему кончику стрелки, можно несколько ускорить движение арретира, отвернув рукоятку до конца.

Если после опускания арретира весы не раскачиваются и стрелка остается неподвижной, то их можно слегка раскачать, что делается подыманием и опусканием арретира или легким движением руки сверху вниз против одной из чашек, при открытом стекле, чтобы легким ударом струи воздуха раскачать весы. Следует стремиться, чтобы качания коромысла были не большими.

Для определения положения стрелки имеется специальная шкала для стрелки.

На шкале с обеих сторон от среднего деления нанесены по десять (иногда по двенадцать, четырнадцать и т. д.) делений. Если принять середину за нуль, то придется считать деления вправо положительными, а влево отрицательными. Чтобы избежать знаков *плюс* и *минус* при записи качаний, середину принимают за 10, а за нуль — десятое деление слева или справа. Удобнее поместить нуль в правой части шкалы, так как при счете справа налево большему весу гирек (которые кладут на правую чашку весов) соответствуют и большие деления для стрелки.

Если арретировать весы так, чтобы стрелка коромысла качалась в узких пределах, то возможно определить нулевую точку без записи качаний. В этом случае по существу видно около какого деления происходят колебания стрелки. Этот метод взвешивания — *метод коротких качаний* требует некоторого навыка арретирования весов.

Обычно же после опускания арретира коромысло очень долго колеблется около точки равновесия. Поэтому эту точку определяют по нескольким отсчетам по шкале, не дожидаясь остановки весов.

Для определения нулевой точки, т. е. среднего арифметического показаний стрелки, наблюдаемых при качаниях ненагруженных весов, поступают следующим образом: опустив осторожно арретир, наблю-

дают движение стрелки весов. Первых двух качаний не записывают, как могущих быть неправильными вследствие сотрясения. Запись удобнее всего производить следующим способом:

| В л е в о:  | В п р а в о:  | Н у л е в а я   т о ч к а:   |
|---|---|--|
| $\begin{array}{r} + 14,9 \\ + 14,7 \\ \hline 29,6 : 2 = 14,8 \end{array}$ | $\begin{array}{r} 5,6 \\ + 5,8 \\ 5,9 \\ \hline 17,3 : 3 = 5,8 \end{array}$ | $\begin{array}{r} + 5,8 \\ + 14,8 \\ \hline 20,6 : 2 = 10,3 \end{array}$ |

Так как качания стрелки затухающие, то, как видно из записи, берут нечетное число качаний и среднее положение получают не как простое среднее арифметическое из всех качаний, а как полусумму из средних качаний вправо и средних качаний влево. Записав результаты пяти качаний, арретируют весы и производят указанные выше вычисления.

Для проверки повторяют определение нулевой точки:

| В л е в о:  | В п р а в о:  | Н у л е в а я   т о ч к а:   |
|---|---|--|
| $\begin{array}{r} + 14,3 \\ + 14,1 \\ \hline 28,4 : 2 = 14,2 \end{array}$ | $\begin{array}{r} 6,3 \\ + 6,4 \\ 6,6 \\ \hline 19,3 : 3 = 6,4 \end{array}$ | $\begin{array}{r} + 6,4 \\ + 14,2 \\ \hline 20,6 : 3 = 10,3 \end{array}$ |

Если при проверке окажется, что нулевая точка сильно отличается от 10 (например, более 12 или менее 8), надо сказать об этом руководителю.

Часто отклонение нулевой точки связано с попаданием соринки на чашки весов. Соринки удаляют осторожно кисточкой или полуской бумаги. Если отклонение вызвано другими причинами, то нужно обратиться к руководителю, который подвинчиванием специальных грузов (гаек) вправо или влево вернет нулевую точку в обычные пределы (между 9 и 11 делениями).

### О п р е д е л е н и е   ч у в с т в и т е л ь н о с т и   в е с о в

Для проверки чувствительности ненагруженных весов, после определения нулевой точки (как было рассмотрено выше), арретировав весы, ставят на них нагрузку в 1 мг. Для этого гусарик ставят на первое деление линейки и снова определяют среднюю точку качаний. Разница между полученным значением и нулевой точкой и будет чувствительностью весов. Например, если нулевая точка 9,9, а средняя точка качаний — точка равновесия — при установке гусарика на первом делении 13,2, то чувствительность весов равна  $13,2 - 9,9 = 3,3$  деления на 1 мг или  $\frac{1}{3,3} = 0,3$  мг на 1 деление (цена деления).

Определение чувствительности нагруженных весов производится следующим образом: на обе чашки весов ставят гири по 20 г

(можно 10 и 10 и т. п.) и определяют точки равновесия (среднюю точку качаний) при двух положениях гусарика на линейке — на нуле и на единице. Разница обеих точек равновесия и равна чувствительности весов при данной нагрузке. Полезно составить кривую чувствительности весов при различных нагрузках и пользоваться ею при взвешивании.

### Взвешивание предмета

Прежде чем приступить к взвешиванию на аналитических весах, необходимо убедиться, что взвешиваемый предмет весит не более, чем указываемая для весов предельная нагрузка.

Обычные аналитические весы рассчитываются на нагрузку в 100 г, хотя бывают весы и на 50 и на 200 г.

Применяющиеся обычно в количественном анализе тигли, пробирки, бюксы и т. п. значительно легче 100 г, а потому взвешивание их можно начинать сразу на аналитических весах. Если же приходится иметь дело с большими тиглями, чашками, большими бюксами, поглощательными аппаратами для  $H_2O$  или  $CO_2$  и т. п., то необходимо предварительно взвесить их на технических, т. е. более грубых весах. *И только убедившись, что вес не превосходит предельной нагрузки, можно перенести взвешиваемый предмет на чашку аналитических весов.*

Аналитические весы рассчитываются с очень небольшим запасом прочности, а потому даже небольшая перегрузка грозит вывести их из строя.

Затем надо убедиться, что весы арретированы.

Пока весы не арретированы, решительно ничего нельзя помещать на чашки, а также снимать что-либо с них или вообще трогать весы. Если не соблюдать этого правила, сильно страдают ребра призм и поверхности агатовых пластинок. Кроме того, при этом стремечки обычно соскакивают со своих мест, а само коромысло смещается и при арретировании уже не попадает в гнезда арретира. Для исправления весов приходится в лучшем случае обращаться к руководителю, снова проверять весы и снова начинать взвешивание; в худшем же случае — весы выбывают из строя.

Убедившись, что весы в порядке, производят уравнивание взвешиваемого предмета гирями.

Взвешиваемый предмет помещают непременно на левую чашку, а гирьки — на правую. У некоторых весов, к сожалению, нет боковых дверец, а потому приходится поднимать лобовое стекло, чтобы ставить на весы или снимать с чашек взвешиваемый предмет и гирьки. В тех же случаях, когда ящик весов снабжен боковыми дверцами, надо пользоваться именно ими; лобовое же стекло, как защищающее весы от выделяемых взвешивающим при дыхании теплоты, влажности и углекислого газа, ~~совершенно не следует~~ поднимать.

## Взвешивание с точностью до 0,01 г

Для быстрого взвешивания, прежде чем определить точный вес взвешиваемого предмета, желательно знать приблизительный вес его. Поэтому, например, новые тигли следует предварительно взвешивать на технических весах.

Приступая к точному взвешиванию, надо сперва поставить заводом большую гирьку. Закрыв дверцу, опускают осторожно арретир. Предположим, что стрелка сразу же при этом отклонится влево; значит, гирька слишком тяжела. Осторожно арретировав весы, открывают дверцы, снимают гирьку и вместо нее ставят другую, следующую по порядку в равновесе, закрывают дверцу и снова опускают арретир. Предположим, что на этот раз стрелка отклонилась вправо; значит, этой гирьки мало, и поэтому, арретировав весы, прибавляют следующую по порядку гирьку и т. д., до гирьки в 10 мг.

Покажем, как производится взвешивание тигля, весящего, например, 18,4132 г, при помощи равновеса, состоящего из гирек: 100, 50, 20, 10, 10', 5, 2, 2', 1' г и 500, 200, 100, 100', 50, 20, 10, 10', 10'' мг.

Сперва определяют нулевую точку. Пусть первое определение дало 9,3, а второе — 9,5; для нулевой точки берут среднюю арифметическую величину — 9,4.

На-глаз прикидывают вес тигля. Устанавливают, что вес его будет около 20 г. Пусть далее после первого взвешивания оказалось, что гирьки в 20 г много. Сняв эту гирьку пинцетом, ставят на чашку весов следующую по порядку гирьку в 10 г. Оказывается — мало. Тогда прибавляют к гирьке в 10 г не вторую гирьку в 10 г, так как уже известно, что тигель легче 20 г, а следующую за ней гирьку в 5 г. Опустив арретир, убеждаются, что гирьки в 5 г мало. Прибавляют гирьку в 2 г. Оказывается, тоже мало. Далее прибавляют 2 г — много. Сняв вторую гирьку в 2 г, ставят гирьку в 1 г, — мало. Затем переходят к следующим по порядку гирькам — десятым долям грамма. Пусть гирьки в 500 мг (0,5 г) оказалось много, а в 200 мг — мало. Прибавляют гирьку в 100 мг, — тоже мало; добавляют вторую гирьку в 100 мг, но и этого мало. Испытывая гирьки в 50 и 20 мг, убеждаются, что они велики, гирька же в 10 мг мала, т. е. вес тигля лежит между 18,41 и 18,42 г.

## Определение третьего знака

После того как испробована самая малая гирька в 10 мг, приступают к определению тысячных долей грамма посредством гусарика, висевшего до сих пор на крючке, если у весов нуль посередине, или сидевшего на нуле, если имеют дело с весами, у которых нуль слева.

Сажая гусарик на 5 мг. Опустив арретир, начинают наблюдать качания. Оказывается, что стрелка движется в пределах от середины



шкалы (т. е.  $\sim 10$ ) до левого края шкалы (т. е. до 20); отсчеты на шкале идут справа налево (см. рис. 10). Таким образом средняя точка качаний — точка равновесия будет больше нулевой точки.

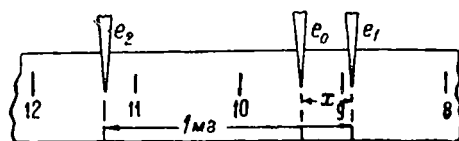


Рис. 10. Шкала.

Значит 5 мг слишком много. От 5 мг переходят к 2 мг, т. е. пересаживают гусарик с деления 5 на деление 2. Опустив арретир, видят, что средняя точка будет меньше 10, так как кончик стрелки движется главным образом в правой половине шкалы. Пересадив теперь гусарик на деление 3, начинают записывать отсчеты стрелки:

| Влево  | Вправо  | Средняя точка                 |
|--|---|-------------------------------|
| $\begin{array}{r} 12,7 \\ + 12,6 \\ \hline 12,4 \end{array}$ | $\begin{array}{r} + 5,1 \\ + 5,3 \\ \hline \end{array}$ | $\frac{12,6 + 5,2}{2} = 8,9.$ |
| $37,7 : 3 = 12,6$  | $10,4 : 2 = 5,2$  |                               |

Если нулевая точка 9,4, то полученная средняя точка 8,9 меньше ее, а потому вес, равный 18,413 г, является *весом с недостатком* (так как тигель перетягивает).

Пересаживают гусарик на деление 4, т. е. увеличивают нагрузку правой половины весов на один миллиграмм, что в данном случае будет соответствовать весу в 18,414 г.

Опустив арретир, снова записывают показания:

| Влево  | Вправо  | Средняя точка                  |
|--|---|--------------------------------|
| $\begin{array}{r} 15,9 \\ 15,8 \\ 15,8 \\ \hline \text{ср. } 15,8 \end{array}$ | $\begin{array}{r} 6,7 \\ 6,9 \\ \hline \text{ср. } 6,8 \end{array}$ | $\frac{15,8 + 6,8}{2} = 11,3.$ |

Так как 11,3 больше нулевой точки, то 18,414 является *весом с избытком*.

Таким образом вес тигля лежит между 18,413 и 18,414.

### Определение четвертого знака

Имея 3 цифры: 9,4 (нулевая точка  $e_0$ ), 8,9 (средняя точка при весе с недостатком  $e_1$ ) и 11,3 (средняя точка при весе с избытком  $e_2$ ), можно рассчитать и четвертый знак, т. е. число десятых долей миллиграмма.

Расстояние между средними точками колебаний при взвешивании с недостатком и при взвешивании с избытком равно  $11,3 - 8,9 = 2,4$  деления (см. рис. 10). Так как разница между двумя взвешиваниями равна одному миллиграмму, то можно сказать, что чувствительность

весов при данной нагрузке соответствует 2,4 деления на один миллиграмм или одному делению соответствует  $\frac{1}{2,4} = 0,4$  миллиграмма (цена деления). При взвешивании с недостатком точка равновесия (8,9) отличается от нулевой точки (9,4) на  $9,4 - 8,9 = 0,5$  деления, т. е. на  $0,5 \cdot 0,4 = 0,2$  мг или  $= 0,0002$  г. Следовательно, истинный вес взвешиваемого тела равен  $18,413 + 0,0002 = 18,4132$  г.

Если бы обе средние точки  $e_1$  и  $e_2$  были больше нулевой точки  $e_0$  или, наоборот, обе меньше, то это прямо указывало бы на то, что оба веса найдены либо с избытком, либо с недостатком, а потому пришлось бы оставить только ближайшую к нулевой точку и найти еще одну среднюю точку, пересадив гусарик на 1 мг влево или вправо.

Как уже указывалось, чувствительность весов практически меняется очень мало. Поэтому, собственно говоря, можно определять вес по одной посадке гусарика (например на третье деление). Определив разницу точки равновесия от нулевой точки  $e_0 - e_1 = 9,4 - 8,9 = 0,5$  и *заранее* зная цену деления (0,4 мг/дел.), вычисляют разницу веса гири и предмета ( $0,5 \cdot 0,4$ ), которую и добавляют к весу гири. Это иногда необходимо для ускорения взвешивания (например гигроскопических осадков), вообще же лучше проверять чувствительность весов по второй посадке гусарика.

### Другие методы взвешивания

Описанный выше метод определений четвертого знака называется *методом качаний*. Так же как и при определении нулевой точки, следует при взвешивании стремиться, чтобы качания коромысла были небольшими, т. е. применять *метод коротких качаний*, так как это позволяет определять точку равновесия без записи качаний.

Кроме метода качаний на практике часто применяется *метод посадки гусарика* на соответствующее место, т. е. не только на номерные деления (деления с обозначенными на них цифрами или миллиграммовые деления), но и на мелкие деления (соответствующие десяти-тысячным долям грамма). При этом либо сажают гусарик так, чтобы средняя точка была равна нулевой, либо сперва определяют, на сколько десяти-тысячных влево или вправо надо посадить гусарик при ненагруженных весах, чтобы нулевая точка была точно равна 10, т. е. определяют поправку. Затем взвешивают предмет, пересаживают гусарик, пока средняя точка не будет равна 10, и из полученного веса вычитают (или, наоборот, к нему прибавляют) поправку.

Первый из этих способов удобен, когда нулевая точка равна 10 или ближайшему целому числу, что не так часто бывает, второй же может быть применен только на весах с нулем посередине и кроме того может легко повести к ошибкам, если работающий забудет внести поправку.

Кроме описанного выше метода взвешивания, когда взвешиваемый предмет находится на левой чашке весов, а гиря на правой, существует

другой метод, предложенный Д. И. Менделеевым, когда пользуются при взвешивании лишь одной чашкой весов, а другая имеет все время постоянную нагрузку, например на 200 г. \* Вместе со взвешиваемым предметом ставят в этом случае также и гири до общего веса на другой чашке весов (до 200 г) (см. стр. 107).

### Правила взвешивания

При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

**1. Никогда не нагружать весов сверх предельной нагрузки.**

Это положение мотивировалось выше.

**2. Никогда не ставить на чашку весов теплых (а тем более горячих) или холодных предметов; взвешиваемый предмет должен предварительно охладиться (или нагреться) до температуры весов.**

Теплый предмет, поставленный на чашку весов, создает восходящее течение подогретого воздуха, которого и одного достаточно, чтобы сделать взвешивание неправильным; кроме того, теплый воздух может подогреть одно плечо коромысла и изменить таким образом его длину. Холодный же предмет начнет покрываться росой, что неизбежно поведет к неверным результатам.

**3. Перед взвешиванием необходимо установить и проверить нулевую точку.**

Положение равновесия ненагруженных весов меняется от очень многих причин. В особенности часто оно меняется, когда на одних и тех же весах производят взвешивание несколько человек, как это обычно бывает в общих лабораториях количественного анализа.

**4. Прежде чем ставить предмет на чашку весов необходимо осмотреть, нет ли загрязнений на его внешней поверхности.**

Это правило совершенно очевидно, однако начинающий нередко допускает ошибку. Например, при взятии навески вещества сосуд с пробкой взвешивается до и после отсыпания из него навески вещества. Нередко при неаккуратной работе на стенках сосуда у края отверстия остается небольшое количество порошка, который может пристать к чашке весов.

**5. Ставить предметы и гири на чашки весов, снимать их оттуда и вообще касаться чем бы то ни было весов можно только после полного арретирования их.**

Несоблюдение этого правила чрезвычайно вредно для весов. Кроме того, при этом может сдвинуться со своего места коромысло или могут упасть дужки чашек, а установка их на место связана со значительной потерей времени.

**6. Арретир надо опускать медленно и осторожно.**

При несоблюдении этого призыва могут сместиться и, во всяком случае, подвергаются большему износу. Арретировать весы следует

\* Аналогичный метод был предложен Борда; по его методу на вторую чашку весов устанавливают не постоянную нагрузку, а гири из второго разновеса, масса которых несколько больше массы взвешиваемого предмета.

также осторожно и именно в тот момент, когда стрелка показывает около 10.

### **7. Избегать раскачивания чашек весов.**

Для этого необходимо ставить сравнительно тяжелые предметы (тигли, бюксы, большие гирьки и т. п.) по возможности точно на середину чашек; в противном случае чашки начнут раскачиваться при опускании арретира. Если же чашки все-таки начинают раскачиваться при опускании арретира, то его снова осторожно поднимают; движение арретира взад и вперед повторяют до тех пор, пока чашки не будут висеть почти совершенно неподвижно. Осторожное арретирование именно в тот момент, когда коромысло вполне горизонтально (см. правило 5), и рекомендуется отчасти для того, чтобы при последующем опускании арретира чашки не раскачивались. При раскачивающихся же чашках длины плеч все время меняются, так как двугранный угол, которым оканчиваются призмы, не идеальный, а всегда несколько затупленный. Следствием этого является неравномерное затухание колебаний весов и, во всяком случае, неправильное взвешивание.

**8. Отсчеты колебаний стрелки весов следует производить только при вполне закрытых дверцах, причем первые два отсчета надо отбросить.**

При открытых дверцах не только дыхание, но и каждое движение взвешивающего будет вызывать движение воздуха, могущее повести к неточностям.

### **9. Гирьки необходимо брать исключительно пинцетом.**

Ни в коем случае нельзя касаться гирек руками, так как кожа пальцев всегда покрыта большим или меньшим количеством влаги, жира и вообще грязи. Перешедшая на гирьки грязь вызывает увеличение веса гирек и кроме того способствует окислению, что еще более значительно увеличивает их вес; удаление же окислов вызвало бы резкое уменьшение веса гирек и сделало бы их окончательно негодными к употреблению. Этого правила необходимо придерживаться с педантичной аккуратностью. Что касается взвешиваемых предметов, то их желательно тоже не касаться руками (в особенности, тиглей, которые даже удобнее брать тигельными щипцами, а не руками). Разумеется, и пинцет и щипцы должны быть чистыми.

**10. Гирьки могут находиться только либо в своих гнездах в коробке, либо на правой чашке весов.**

Снятую с чашки весов гирьку немедленно ставят в соответствующее гнездо ящика разновеса, но ни в коем случае не на фундаментную доску весов или, что еще хуже, на стол. Этого правила необходимо придерживаться, во-первых, чтобы не рисковать загрязнить гирьки, во-вторых, чтобы не потерять какой-либо из них, и, наконец, в-третьих, чтобы иметь возможность проверить запись веса предмета.

**11. Запись результатов взвешивания надо производить по пустым гнездам в ящике, проверяя затем записанное при установке гирек по местам.**

Несоблюдение этого правила часто приводит к недоразумениям.

**12. Ящик разновеса можно открывать только на время переноса гирек на чашку весов или обратно.**

Все остальное время ящик должен быть закрытым во избежание загрязнения гирек. Доли грамма должны быть накрыты кроме того стеклом. Стекло снимается (при отсутствии специальной ручки легко нажимают на один из концов стекла, тогда другой конец его приподымается и может быть захвачен другой рукой) только для переноса мелких гирек и сейчас же снова закрывается.

**13. По окончании взвешивания надо проверить, что весы арретированы, все дверцы плотно закрыты, а гусарик снят с коромысла и подвешен на крючке.**

В тех же случаях, когда работают с весами, у которых нуль на коромысле не посередине, а слева, следует непременно пересадить гусарик на нуль, чтобы весы были готовы к следующему взвешиванию.

**14. Аккуратно и своевременно записывать все результаты взвешиваний в рабочий журнал.**

Из-за того, что результаты взвешивания не записываются сразу же в журнал или, что еще хуже, записываются на каком-нибудь клочке бумаги, который вскоре после этого теряется, очень много работ сводится только к потере времени, труда и реактивов.

**15. В случае неисправности весов ни в коем случае не пытаться исправить их самому, а непременно обращаться к дежурному руководителю.**

Хотя работающие с весами умеют обращаться с ними, но надежнее, если исправление весов будет произведено более опытным химиком. Следует помнить, что весы — аппарат деликатный. После исправления весов следует дать им «отдохнуть» минут пять, чтобы могла сравняться температура обоих плеч коромысла и чашек с дужками, так как части весов, которые пришлось трогать руками, могли при этом несколько нагреться.

К неисправности весов следует также отнести значительное отклонение нулевой точки от 10 (например, более чем на два деления в одну из сторон).

**16. Каждый анализ или группа связанных между собою анализов должны быть проведены на одних и тех же весах и с одним и тем же разновесом.**

Идеальных весов не бывает, а потому приходится рассматривать каждые весы как неравноплечие. Обычно эта разница в длине плеч невелика.

Применяемый разновес также не идеален и имеет постоянные ошибки. Если при анализе или при группе анализов, связанных между

собой, взвешивание производить на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом, то одни ошибки компенсируются другими (см. стр. 25). Если взвешивание производится на различных весах, то неравноплечность их может сказаться очень сильно (см. стр. 108).

**17. Размер сосуда, в котором взвешивается вещество (тара) не должен быть слишком большим.**

При большой массе сосуда влияние различных факторов на вес сосуда (например, его влажность, температура и т. п.) сказывается гораздо сильнее, чем при малой массе его.

**18. Не следует производить грубые взвешивания, не требующие большой точности, на аналитических весах.**

Кроме измерений, производимых непосредственно при анализе, приходится применять и ряд вспомогательных взвешиваний: например, отвешивание вещества для приготовления растворов, отвешивание порошков для сплавления навески и т. п. Так как для таких взвешиваний не требуется большой точности, то их следует делать на технических весах. Точное взвешивание на аналитических весах происходит дольше, неточное же взвешивание часто приводит к порче весов, вследствие грубого обращения с ними.

### Проверка разновесов

Хотя аналитические разновесы и изготавливаются с большой точностью, но раньше или позже, в зависимости от того, как с ними обращаются, они делаются уже не вполне точными. Не говоря уже о том, что некоторые ухитряются иногда обломать уголки у мелких гирек (обычно 0,01 и 0,2 г) или кусочек «ноги» у гусарика, — это часто остается, при невнимательном отношении к взвешиванию, не обнаруженным и ведет, разумеется, к неверным результатам. Более крупные гирьки также могут изменить свой вес вследствие, например, загрязнения. И хотя обычно имеет значение не абсолютная точность разновеса, а только относительная, т. е. что гирька в 2 г действительно в два раза тяжелее однограммовых, а гирька в 5 г — в пять раз и т. д., тем не менее необходимо от времени до времени проверять разновесы.

Проверку разновеса необходимо производить по методу двойного взвешивания.

Сравнительно удобным является следующий способ проверки разновеса (см. табл. 1).

Временно допустив, что вес гусарика правилен, сравнивают с ним гирьку в 10 мг ( $P_1$ ). Для этого ставят ее на левую чашку весов, а гусарик ( $P_2$ ) на правую (т. е. повесив его на 10 деление шкалы правого плеча коромысла). Записывают качания стрелки, а затем определяют точку равновесия  $e_1$ . Предположим, она соответствует 9,8 деления. Теперь переставляют гирьку с левой чашки на правую,

а гусарик — на 10 деление левого плеча коромысла, и вновь определяют точку равновесия (на весах с односторонней шкалой в обоих случаях вместо гусарика берут гирьку в 10 мг из другого разновеса). Предположим, вторая точка равновесия  $e_2$  соответствует 10,3 деления.

ТАБЛИЦА 1

## Результат проверки разновеса

| $P_1$           | $P_2$   | $e_1$<br>дел. | $e_2$<br>дел. | $S$<br>мг/дел. | $P_1 - P_2$<br>мг | $P$<br>г | $\Delta$<br>мг |
|-----------------|---|---------------|---------------|----------------|-------------------|----------|----------------|
| гусарик (10 мг) |   | —             | —             | —              | —                 | 0,01000  | 0,00           |
| 10 мг           | гусарик   | 9,8           | 10,3          | 0,25           | + 0,06            | 0,01006  | + 0,06         |
| 20 мг           | 10 мг + гусарик   | 10,5          | 9,5           | 0,25           | — 0,12            | 0,01994  | — 0,07         |
| 20' мг          | 20 мг   | 9,8           | 10,3          | 0,25           | + 0,06            | 0,02000  | — 0,01         |
| 50 мг           | $\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ мг} \\ 20 \text{ мг} \\ 20' \text{ мг} \end{array} \right.$         | 10,1          | 9,9           | 0,25           | — 0,03            | 0,04997  | — 0,05         |
| 100 мг          | $\left\{ \begin{array}{l} 10 + 20 + \\ + 20' + 50 \text{ мг} \end{array} \right.$                       | 9,6           | 9,8           | 0,25           | + 0,03            | 0,10000  | — 0,04         |
| 200 мг          | $\left\{ \begin{array}{l} 100 + 50 + \\ + 20 + 20' + 10 \text{ мг} \end{array} \right.$                 | 9,2           | 10,0          | 0,25           | + 0,10            | 0,20007  | — 0,01         |
| 200' мг         | 200 мг  | 10,3          | 9,4           | 0,25           | — 0,11            | 0,19996  | — 0,12         |
| 500 мг          | 100 + 200 + 200' мг   | 9,5           | 10,3          | 0,25           | + 0,10            | 0,50013  | — 0,07         |
| 1 г             | $\left\{ \begin{array}{l} 100 + 200 + \\ + 200' + 500 \text{ мг} \end{array} \right.$                   | 9,2           | 10,7          | 0,25           | + 0,19            | 1,00035  | — 0,04         |
| 1' г            | 1 г   | 10,0          | 10,0          | 0,25           | 0,00              | 1,00035  | — 0,04         |
| 1'' г           | 1 г   | 10,0          | 10,0          | 0,25           | 0,00              | 1,00035  | — 0,04         |
| 2 г             | 1 + 1' г  | 10,1          | 10,0          | 0,25           | — 0,01            | 2,00069  | — 0,09         |
| 5 г             | 1 + 1' + 1'' + 2 г  | 10,2          | 10,4          | 0,25           | + 0,03            | 5,00177  | — 0,19         |
| 10 г            | $\left\{ \begin{array}{l} 1 + 1' + 1'' + 2 + \\ + 5 \text{ г} \end{array} \right.$                      | 9,0           | 12,2          | 0,26           | + 0,41            | 10,00392 | — 0,00         |
| 10' г           | 10 г  | 10,3          | 11,0          | 0,26           | + 0,09            | 10,00401 | + 0,09         |
| 20 г            | 10 + 10' г  | 9,9           | 12,4          | 0,29           | + 0,36            | 20,00829 | + 0,45         |
| 50 г            | $\left\{ \begin{array}{l} 1 + 1' + 1'' + 2 + \\ + 5 + 10 + 10' + \\ + 20 \text{ г} \end{array} \right.$ | 9,6           | 11,6          | 0,37           | + 0,37            | 50,02010 | + 0,50         |

Разность веса гирьки и гусарика соответствует  $\frac{1}{2}(e_2 - e_1)$  делениям. Умножив это число делений на цену деления ( $S$ ), получают раз-



ницу в весе гирьки и гусарика в миллиграммах. \* В данном случае она равна:

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2} \cdot (10,3 - 9,8) \cdot 0,25 = +0,06 \text{ мг},$$

и, следовательно, вес гирьки ( $P$ ) равен  $10 + 0,06 = 10,06 \text{ мг}$  или  $0,01006 \text{ г}$  (если в равновесе имеются другие гирьки по  $10 \text{ мг}$ , то их проверяют точно также).

Поставив теперь на левую чашку следующую гирьку в  $20 \text{ мг}$  ( $P_1$ ), уравновешивают ее гусариком и гирькой в  $10 \text{ мг}$  (сумма их равна  $P_2$ ). Определяют точку равновесия  $e_1$  ( $10,5$ ), а затем, переменив гирьки местами, —  $e_2$  ( $9,5$ ). Аналогично предыдущему гирька в  $20 \text{ мг}$  отличается от веса уравновешивающих гирек ( $P_2$ ) на:

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2} \cdot (9,5 - 10,5) \cdot 0,25 = -0,12 \text{ мг}.$$

Вес гирьки равен:  $10 + 10,06 - 0,12 = 19,94 \text{ мг} = 0,01994 \text{ г}$ .

Далее, аналогично предыдущему, определяют вес второй гирьки в  $20 \text{ мг}$  ( $20$  с точкой). Вес гирьки в  $50 \text{ мг}$  определяют таким же способом, уравновесивая ее гирьками  $20 \text{ мг}$ ,  $20 \text{ мг}$  и гусариком. Так же, по методу двойного взвешивания, сравнивают более крупные гирьки с мелкими. Так, например, вес гирьки в  $1 \text{ г}$  сравнивают с суммой весов всех мелких гирек; гирьки  $1 \text{ г}$  и  $1 \text{ г}$  лучше сравнивать с гирькой  $1 \text{ г}$ .

Таким образом получают ряд цифр ( $P$ ), обозначающих веса гирек при предположении, что правилен вес гусарика. Удобнее считать правильным вес какой-нибудь из крупных гирь, например  $50 \text{ г}$  или  $10 \text{ г}$ , — при меньшем употреблении и при большем весе относительная погрешность такой гири значительно меньше.

Примем, например, что гирька в  $10 \text{ г}$  правильная. Так как вес ее по отношению к гусарику был определен в  $10,00392 \text{ г}$ , то надо все найденные веса  $P$  пропорционально исправить, т. е. умножить на  $\frac{10}{10,00392}$ .

Тогда поправка  $\Delta$  вычисляется по формуле:

$$\Delta = P \cdot \frac{100}{10,00392} - P_1$$

или удобнее — по формуле

$$\Delta = P - 10,00392 \cdot \frac{P_1}{10},$$

\* Это можно вывести из системы уравнений:

$$P_1 = P_2 + (e_0 - e_1) \cdot S,$$

$$P_2 = P_1 + (e_0 - e_2) \cdot S,$$

откуда

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2} (e_2 - e_1) \cdot S.$$

которая почти тождественна с предыдущей (естественно, что  $P$  и  $P_1$  должны быть выражены в одинаковых единицах).

Например: 1) поправка для гирьки в 5 г равна  $5,00177 - 10,00392 \cdot \frac{5}{10} = -0,00019$  г или  $-0,19$  мг; 2) для гирьки в 1 г соответствующая поправка равна  $1,00035 - 10,00392 \cdot \frac{1}{10} = -0,00004$  г или  $-0,04$  мг.

Найденные поправки даны в табл. 1 в столбце  $\Delta$ . При взвешиваниях эти поправки следует прибавлять к номинальным (обозначенным) весам гирек.

Каждая отдельная гирька может отклоняться от принятого для нее веса на 0,00005 г. Такой величиной отклонения можно пренебречь. Но так как при взвешивании применяется обычно не одна, а несколько гирек, то все эти неучтенные ошибки могут случайно оказаться одного знака и дать уже значительную погрешность. Чтобы уменьшить эту погрешность, стараются пользоваться по возможности всегда одними и теми же гирьками. Пусть например, пустой тигель весил 9,7232 г, а тигель с осадком весил 9,8648 г. В первом случае у нас был набор гирек: 5, 2, 1, 1<sup>\*</sup> г; 500, 200 и 20 мг; во втором же: 5, 2, 1, 1<sup>\*</sup> г; 500, 200, 100, 50 и 10 мг. Как видно, первые шесть гирек остались теми же самыми, а значит и ошибки, вносимые их неточностью, при вычитании первого веса из второго исчезают. Остаются только погрешности от последних нескольких гирек.

Основываясь на этом, и соблюдают последовательный порядок при вынимании гирек из ящика разновеса, т. е. гирька с точкой (например в 1<sup>\*</sup> г) ставится на чашку весов только в том случае, если гирька без точки уже стоит там, чтобы не применять в одном взвешивании одну из одноименных гирек (например без точки), а в другом — другую (например с точкой).

При определении веса по гирькам лучше суммировать отдельно номинальные веса гирек и отдельно поправки к ним, а затем к сумме номинальных весов прибавить сумму поправок.

### Проверка равноплечности и взвешивание на неравноплечных весах

Для проверки равноплечности весов поступают следующим образом. Какой-нибудь предмет, например фарфоровый тигель, поставив его на левую чашку, взвешивают с точностью до 0,0001 г (см. стр. 94—103). Переставив тигель на правую чашку, а гирьки на левую, повторяют взвешивание.

Предположим, что у весов длина левого плеча коромысла  $l_1$  не равна длине правого плеча  $l_2$ . Если коромысло хорошо уравновешено и левая чашка со стремечком кроме того точно уравновешивает правую чашку со стремечком, то можно отбросить их статические мо-

менты, как взаимно сокращающиеся, и считать, что момент относительно оси, т. е. относительно ребра опорной призмы взвешиваемого предмета, вес которого равен  $P$ , равен моменту уравнивающих его гирек, вес которых равен  $P_1$ , т. е.

$$P \cdot l_1 = P_1 \cdot l_2. \quad (\text{III})$$

Если теперь переставить взвешиваемый предмет на правую чашку и снова уравновесить его гирьками, поставленными на левую чашку, то уравнение моментов примет вид:

$$P_2 \cdot l_1 = P \cdot l_2, \quad (\text{IV})$$

где  $P_2$  — вес уравнивающих гирек.

Предположим, что  $l_2 > l_1$ . Тогда по уравнению (III)  $P_1 < P$ , а из уравнения (IV) следует, что  $P_2 > P_1$ .

Разделив почленно уравнение (III) на уравнение (IV), освобождаются от неизвестных  $l_2$  и  $l_1$ .

$$\frac{P}{P_2} = \frac{P_1}{P}, \quad (\text{V})$$

откуда

$$P = \sqrt{P_1 \cdot P_2}.$$

Допустим, например, что, поставив тигель на левую чашку, на правую положили 6,2348 г, а поставив его на правую, положили на левую 6,2354 г. Расхождение этих цифр определенно указывает на неравноплечность весов. Мера неравноплечности равна  $(6,2348 - 6,2354) : 2 = -0,0003$  г, т. е. — 0,3 мг.

Обычно для аналитических весов допускают неравноплечность, равную  $2,5 \cdot 10^{-6}$  от наибольшей нагрузки весов; при предельной нагрузке весов в 200 г это составит 0,5 мг.

Чтобы найти истинный вес  $P$ , надо взять среднюю геометрическую величину из результатов двух взвешиваний —  $P_1$  и  $P_2$ :

$$P = \sqrt{P_1 \cdot P_2} = \sqrt{6,2354 \cdot 6,2348} = 6,2351.$$

В виду сложности вычисления  $P$  по этой формуле, заменяют среднюю геометрическую величину средней арифметической:

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2} = 6,2351;$$

это дает достаточно точные результаты при обычно наблюдаемом очень небольшом расхождении между  $P_1$  и  $P_2$ .

Кроме указанного выше способа взвешивания на неравноплечных весах, можно применять способ взвешивания на одном плече коромысла. Как уже указывалось (стр. 100), в этом случае на левой чашке весов находится постоянная нагрузка гирь ( $P_0$ ). До взвешивания предмета на правую чашку весов устанавливают гири до равновесия их ( $P_1$ ). Вследствие неравноплечности весов  $P_1$  несколько отличается

от  $P_0$ . При взвешивании предмета на правую чашку устанавливают предмет ( $x$ ) и гири ( $P_2$ ). При равновесии  $x + P_2 = P_1$ , т. е.  $x = P_1 - P_2$ . Так как и  $P_1$  и  $P_2$  определены на одном плече коромысла, в получаемый вес предмета не требуется вносить поправки на неравноплечность весов. Этот принцип взвешивания используется в конструкциях одноплечных весов, где вместо второй чашки на левое плечо коромысла подвешивается постоянный груз (см. стр. 114).

Нужно указать, что такое определение истинного веса существенно важно при анализах, в которых приходится сравнивать вес, например, с объемом выделившегося газа. При определении количества азота в селитре, с одной стороны, имеется вес взятой селитры, с другой — вес полученной из нее окиси азота, который определяют не взвешиванием, а расчетом, исходя из объема газа. Если взять вместо истинного веса селитры  $P$ , например,  $P_1$  и допустить таким образом погрешность, равную

$$\frac{P - P_1}{P},$$

а вес окиси азота взять без этой погрешности, как определенный не взвешиванием, а измерением объема и пересчетом, то в результатах анализа и останется погрешность, равная

$$\frac{P - P_1}{P} \cdot 100\%.$$

Когда при анализе производят несколько взвешиваний на одних и тех же весах, поправки на неравноплечность коромысла не учитываются. Если же взвешивание производят на разных весах, ошибки надо учитывать, так как они могут быть очень большими.

Пусть требуется, например, определить вес какого-нибудь прокаленного осадка. Допустим, что имеется идеально правильный разновес и двое весов: идеально правильные весы А ( $l_1 = l_2$ ) и весы В, у которых правое плечо короче левого на  $0,01\%$ . Взвешиваем параллельно на обоих весах сперва пустой тигель (веса:  $a_1$  и  $b_1$ ), затем тигель с прокаленным в нем осадком (веса:  $a_2$  и  $b_2$ ). Так как у весов В правое плечо короче на  $0,01\%$ , то результаты получаются на  $0,01\%$  больше.

Весы А

$$(l_1 = l_2) \text{ или } \frac{l_1}{l_2} = 1,0000$$

Вес тигля пустого . . . .  $a_1 = 10,0000 \text{ г}$   
 . . . . с осадком . . . .  $a_2 = 10,1000 \text{ „}$

Вес прокаленного осадка  $a = 0,1000 \text{ г}$

Весы В

$$(l_2 = 0,9999 l_1) \text{ или } \frac{l_1}{l_2} = 1,0001$$

$b_1 = 10,0010 \text{ г}$   
 $b_2 = 10,1010 \text{ „}$

$b = 0,1000 \text{ г}$

Если бы пустой тигель взвесили на весах А ( $a_1 = 10,0000$ ), а тигель с осадком на весах В ( $b_2 = 10,1010$ ), то полученный вес осадка был бы равным  $b_2 - a_1 = 0,1010$ , т. е. на 1% больше истинного.

В некоторых случаях при определении веса небольшого количества вещества в тяжелом сосуде взвешивание дает большую ошибку. Например, взвешивание около 0,08 г прокаленной окиси кальция в тигле, помещенном в бюкс, вес которого вместе с тиглем около 40 г, дает при разных весах ошибку в 5%. Если же сюда прибавить погрешности от разных разновесов, то ошибка может еще увеличиться.

### Поправка на потерю веса в воздухе

Окружающий воздух влияет на вес взвешиваемого предмета: каждое тело, погруженное в воздух, теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненный им воздух. Такое влияние оказывает воздух как на взвешиваемое тело, так и на уравновешивающие его гирьки. Если бы объемы тела и гирек были одинаковы, то влияние воздуха было бы также одинаковым и, при равных массах, весы были бы в равновесии. Однако плотность гирек обычно больше плотности тела; поэтому объем тела больше объема гирек и тело вытесняет больше воздуха, чем гирьки; следовательно, на воздухе тело может быть уравновешено меньшей массой гирек.

Чтобы найти истинный вес тела ( $P_n$ ), надо в кажущийся вес тела, полученный при взвешивании на воздухе ( $P$ ), внести поправку на вес воздуха, соответствующий разнице объемов тела и гирек:

$$P_n = P + d_v \cdot \left( \frac{P}{d_\tau} - \frac{P}{d_p} \right),$$

где  $d_v$  — плотность (г/мл) для воздуха (обычно 0,0012),  $d_\tau$  — для тела и  $d_p$  — для разновеса (для латуни 8,4).

При обычных взвешиваниях таких поправок можно не делать, так как поправки либо очень малы, либо компенсируются. Например, если определять вес осадка в фарфоровом тигле, то поправку на вес тигля можно не делать: при вычислении веса осадка вес тигля вычитается из общего веса осадка с тиглем. Кроме того, обычно при анализе интересуются не просто весом осадка  $a$ , а процентным содержанием составной части  $p$  по отношению к взятой навеске  $n$ . Так как при этом  $p$  вычисляется по формуле:  $p = \frac{a}{n} \cdot \frac{M_1}{M_2}$  (где  $M_1$  и  $M_2$  — эквивалентные веса), то поправка на вес осадка частично компенсируется поправкой на навеску:  $\Delta p = \Delta a - \Delta n$  (см. стр. 24).

Например, если надо найти процентное содержание хлорида ( $d = 2,1$ ), его определяют в виде  $\text{AgCl}$  ( $d = 5,6$ ). При взвешивании латунными разновесами ( $d = 8,4$ ) поправку по приведенной выше формуле будут: для  $\text{AgCl}$   $\Delta a = +0,007\%$ , а для взятого

хлорида  $\Delta n = +0,043\%$ . Следовательно, поправки на процент хлора:  $\Delta p = +0,007 - (+0,043) = -0,036\%$  относительных.

Веса осадков собственно определяются не латунными гирьками, а алюминиевыми (гирьки от 500 до 10 мг — алюминиевые). Однако эти гирьки обычно проверяются по латунным, поэтому при расчетах следует для всех гирек брать плотность латуни 8,4.

Иногда взамен общепринятых атомных весов элементов, которые приведены к взвешиванию в пустоте, применяют так называемые «рациональные» или «воздушные» атомные веса, которые приведены к взвешиванию на воздухе. В этом случае поправок вводить не надо. Впрочем, при обычных анализах можно пользоваться общепринятыми атомными весами и поправок не вносить; если же требуется внесение поправок, то лучше и точнее их вычислить по формуле.

В тех случаях, когда все измерения производятся на весах, как, например, в случае определения кремнезема в полевом шпате (см. стр. 183), знание истинного веса совершенно необязательно, так как во всех определениях мы будем ошибаться на одну и ту же величину (в процентах); отношение же этих величин, т. е. процентное содержание  $\text{SiO}_2$ , будет свободно от ошибок.

Тогда же, когда определение производится не из отношения двух весов, а по одному весу, как это имеет место, например, при калибровке сосудов в объемном и газовом анализе (стр. 236), эти поправки, как и поправки на неравноплечность, следует вносить.

### В е с ы АДВ-200

Выше рассматривались веса сравнительно простой конструкции. Большинство весов старых конструкций аналогичны весам ВА-200, описанным выше. У некоторых из таких весов шкала коромысла не двусторонняя, как у весов ВА-200, а односторонняя, и, таким образом, при взвешивании требуется применять гусарик не в 10 мг, а в 5 мг. Иногда гусарик помещают не на коромысло, а на специальную линейку, прикрепленную параллельно коромыслу. Довольно разнообразна форма коромысла. Эти веса в большинстве случаев достаточно чувствительны и точны; они прочны, просты и сравнительно легко ремонтируются. Однако взвешивание на весах типа ВА-200 не очень удобно и отнимает сравнительно много времени. Поэтому при массовых анализах пользоваться ими утомительно. Особенно затруднительным при взвешивании является наблюдение качаний стрелки, а также укладывание на чашки весов пинцетом мелких гирек (например 10 мг); гирьки при этом часто портятся и даже ломаются.

В новых конструкциях весов эти недостатки в значительной степени устранены.

Рассмотрим устройство весов АДВ-200 завода Госметр.

Марка весов АДВ-200 обозначает, что эти веса автоматические демпферные с вайтграфом и для максимальной нагрузки в 200 г.

Такие весы отличаются от обычных, как показывает название, тремя особенностями.

1. Взвешивание на таких весах до некоторой степени автоматизировано. В частности при взвешивании на весы пинцетом помещают лишь крупные гири (не меньше 1 г), мелкие гири — сотни и десятки миллиграммов устанавливаются на весы автоматически, поворотом ручки специального приспособления, и по положению ручки сразу отсчитывают сумму всех этих гирек.

2. Демпферное устройство довольно быстро останавливает качания коромысла, и это позволяет определять положение равновесия непосредственно по одному, а не по нескольким отсчетам.

3. Оптическое приспособление, называемое вайтографом, позволяет определять перегрузку или недогрузку весов до 10 мг с точностью до 0,1 мг, и таким образом пользование при взвешивании гусариком совершенно отпадает.

Устройство этих весов показано на рис. 11.

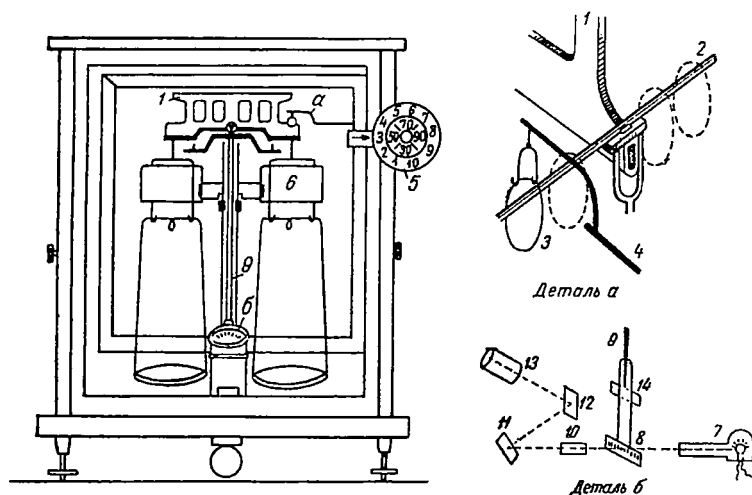


Рис. 11. Весы АДВ-200.

1. Приспособление для автоматической посадки гирек (рис. 11, а).

Для определения десятых и сотых долей грамма взвешиваемого предмета у весов АДВ-200 имеется набор из 8 гирек, аналогично обычному, состоящему из гирек в 500, 200, 100, 100', 50, 20, 10 и 10' мг. Однако эти гири, в отличие от обычных гирек, имеют форму колец.

К правому плечу коромысла весов 1 прикреплена линейка для подвешивания гирек 2. Каждая из гирек 3 подвешена на специальный крючок 4, расположенный над линейкой так, что линейка оказывается внутри колец. Крючки могут подниматься и опускаться специальным приспособлением с ручкой 5, на которой нанесены деления. Таким образом можно любую из гирек либо посадить на линейку



коромысла, либо снять с него. Деления на ручке позволяют сразу делать отсчеты гирек, посаженных на линейку; деления внешнего конца ручки показывают сотни миллиграммов, а деления внутренние — десятки миллиграммов. Например, на рис. 11 отсчет показаний ручки соответствует 350 мг.

## 2. Демпфер (воздушный успокоитель).

В обычных весах затухание колебания коромысла с чашками весов происходит чрезвычайно медленно; таким образом, обычно не дожидаются остановки качания, а делают несколько отсчетов крайних положений колеблющейся стрелки и затем вычисляют точку равновесия.

Назначение воздушного успокоителя — демпфера успокоить колебания коромысла. На весах АДВ-200 имеется два демпфера, по одному на каждое плечо коромысла.

Демпфер 6 представляет собой легкую пустую цилиндрическую коробку с крышкой (рис. 11, б). Сама коробка закреплена неподвижно к стойке весов, а крышка прикреплена к сережке чашек весов и, при качании коромысла, свободно поднимается внутри коробки, не задевая ее стенок. Вследствие этого воздух внутри коробки несколько сжимается и расширяется, происходит легкое торможение качаний коромысла, и оно быстро останавливается. Обычно, после двух качаний стрелка коромысла останавливается у деления шкалы, соответствующего точке равновесия.

## 3. Вайтограф (световой экран).

В обычных весах положение равновесия коромысла определяют только тогда, когда перегрузка или недогрузка не более 1 мг; таким образом приходится взвешивания заканчивать с помощью гусарика, что в значительной степени затрудняет взвешивание. Для того чтобы избежать этого, на весах АДВ-200, во-первых, уменьшили величину отклонений, вызванных нагрузкой 10 мг (т. е. по существу уменьшили чувствительность весов) так, чтобы отклонения стрелки уместились на ее шкале, а затем увеличили точность наблюдения отклонений стрелки с помощью оптического приспособления.

Имеются конструкции весов, где отклонения стрелки наблюдают непосредственно через окуляр лупы, как в микроскопе. На весах АДВ-200 отклонения стрелки наблюдают на световом экране — вайтографе, т. е. не прижимая глаза к окуляру лупы.

Устройство оптического приспособления для отсчета миллиграммов и долей миллиграмма показано на рис. 11, б. При освобождении арретира позадн весов загорается лампочка 7 (рис. 11, деталь б).

Пучок света от этой лампочки проходит через прозрачную шкалу 8 с делениями, прикрепленную к стрелке 9. Изображение этой шкалы проходит через лупу 10 и направляется двумя зеркалами 11 и 12 на экран вайтографа 13 из матового стекла.

На экране видна лишь та часть шкалы 8, которая располагается против лупы 10 при данном отклонении стрелки 9. Отсчет

по шкале дает непосредственно число миллиграммов и десятых долей миллиграмма, так как чувствительность весов так отрегулирована, что каждое большое деление шкалы, обозначенное цифрой, соответствует 1 мг. Эти деления разделены на 10 частей, что позволяет делать отсчеты до 0,1 мг.

Шкала 4 служит для наблюдения отклонений стрелки без вайтографа, т. е. до тех пор, пока взвешивание производится с гирьками более 10 мг.

### Весы микроаналитические ВМ-20

В ряде случаев анализ проводят с количествами вещества меньше чем обычно. Это необходимо, во-первых, тогда, когда в распоряжении для анализа имеется лишь небольшое количество вещества, во-вторых, анализ с малыми количествами в ряде случаев происходит быстрее, чем с большими, так как нагревание, растворение вещества, фильтрование осадков, выпаривание растворов, при малом количестве вещества требуют значительно меньше времени. Навеска вещества и количество получаемого при этом осадка будут значительно меньше и э требует более точных весов и аккуратной работы.

Во многих случаях достаточно удобным является анализ с количеством вещества в 10 раз меньше, чем обычно, т. е. с сотыми долями миллиграмма его. В этом случае применяют полумикроколичественный метод анализа.\*

Взвешивать такое количество вещества на обычных аналитических весах уже нельзя с достаточной точностью; например при взвешивании 10 мг вещества с точностью до 0,1 мг ошибка составит 1%, в то время как при взвешивании 100 мг, как это имеет место при обычном анализе, та же ошибка в 0,1 мг составит лишь 0,1%.

Таким образом для количественного полумикроанализа требуются и более чувствительные весы. К таким весам относятся весы ВМ-20 (весы микроаналитические на 20 г). Размер чашек и коромысла на таких весах соответственно меньше. Вследствие меньшей массы чувствительность весов соответственно увеличивается (см. формулу I на стр. 86). Кроме того, увеличена точность отсчета отклонений стрелки; для этой цели изображение микрошкалы, укрепленной на стрелке коромысла, увеличивается оптическим приспособлением в 30 раз и проектируется на световом экране (вайтографе).

Вследствие всего этого чувствительность микроаналитических весов ВМ-20 соответствует 0,01 мг/деления. Погрешности весов от неравноплечности равна около 0,03 мг.

Для весов ВМ-20 выпускается специальный разновес с набором гирек от 10 г до 1 мг и двумя гусариками на 5 мг. Гири от 10 г до 10 мг укладываются на чашку весов пинцетом, затем гусариком

\* При микроанализе имеют дело с количеством вещества еще в 10 раз меньшем.

определяют миллиграммы, а десятые и сотые доли миллиграмма отсчитывают на световом экране.

Для защиты от воздействия внешней среды, коромысло весов ВМ-20 защищено горизонтальной стеклянной перегородкой, отделяющей его от чашек весов, а следовательно от тепла рук взвешивающего.

Анализ с малыми количествами вещества необходимо вести более тщательно, чем анализ с обычными количествами. Необходимо учитывать уже значительное количество факторов, которые почти не сказываются при обычном макроанализе. При взвешивании необходимо следить за тем, чтобы температура взвешиваемого предмета была во всех случаях одинаковая ( $18-20^\circ$ ). Обращаться с полумикровесами требуется еще более осторожно, чем с обычными; например, при каждом открывании и закрывании дверцы надо давать небольшую выдержку ( $\sim 1$  мин.) для успокоения движения воздуха внутри витрины.

Микровесы имеют разнообразную конструкцию. Для взвешивания очень малых количеств, порядка до  $5 \text{ мг}$ , очень легкое коромысло (стеклянная нить) 1—2 (рис. 12) с одной чашкой 6 прикреплено на кварцевой нити 4, закрепленной в вилке 5. В зависимости от нагрузки чашки весов кварцевая нить закручивается больше или меньше. Отсчет

нагрузки делается по отклонению стрелки 3, закрепленной на левом конце коромысла на шкале 7.\*

Имеются и другие конструкции микровесов и ультрамикровесов, позволяющих производить взвешивание количеств порядка даже  $10^{-6} \text{ г}$ .

#### Одноплечные весы

К новым конструкциям аналитических весов относятся одноплечные весы, взвешивание на которых основано на принципе Д. И. Менделеева (см. стр. 108). В таких весах вместо второй чашки на правое плечо коромысла помещают постоянную нагрузку — максимальную для данных весов,

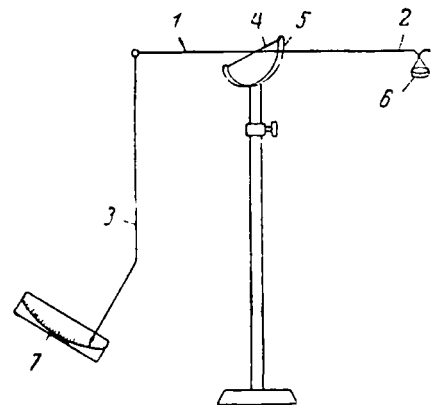


Рис. 12. Схема микровесов с кварцевой нитью.

1—2 — коромысло; 3 — указатель; 4 — кварцевая нить; 5 — вилка; 6 — чашка; 7 — шкала.

а предмет и гири помещают на другое плечо коромысла: предмет — на чашку весов, а гири — на линейки, прикрепленные к коромыслу. Установка гирь производится автоматически, как у весов АДВ-200, граммы отсчитывают на ручках, а миллиграммы и их доли — на световом экране. Иногда коромысло весов располагают не параллельно краю стола, а перпендикулярно ему. Таким образом, чашка весов,

\* И. М. Коренман. Количественный микроанализ, стр. 34, Госхимиздат, 1948.

на которой производят взвешивание, располагается не справа, а прямо перед взвешивающим; плечо же коромысла с постоянной нагрузкой располагается сзади этой чашки.

### Технические весы

Аналитические весы должны служить лишь для взвешиваний, производимых непосредственно при анализе. Для вспомогательных целей, например, для отвешивания вещества при приготовлении растворов реактивов, для отвешивания порошков, для сплавления навески и т. п., т. е. для случаев, когда не требуется большая точность взвешивания, не следует пользоваться таким точным прибором как аналитические весы: во-первых, это удлиняет время взвешивания, во-вторых, это обычно приводит к порче весов, вследствие грубого обращения с весами при неточном взвешивании на них.

Для таких взвешиваний следует применять так называемые технические весы 1 класса.

Обычные технические весы устроены проще, чем аналитические. Вместо агатовых призм применяют стальные; проще устроены коромысла с сережками и арретир. Такие весы выпускаются для различной нагрузки. Чувствительность технических весов 1 класса обычно около 10 мг. К весам прилагается специальный разновес. Не следует брать для этой цели аналитический разновес.

Удобны технические весы, выпускаемые заводом Госметр под наименованием „весы технические 1 класса, тип Т-1“ с индексом Т-1-1. Такие весы предназначены для взвешивания с предельной нагрузкой до 1 кг. Чувствительность весов составляет 10 мг/деление и погрешность взвешивания не более 10 мг. Эти весы так же, как и весы АДВ-200, имеют устройство для успокоения качаний стрелки, а также устройство для механического накладывания мелких гирь от 10 мг до 990 мг без открывания дверец витрины.

Успокоителем качаний коромысла является небольшая лопаточка на стрелке весов, опущенная в коробочку с вазелиновым или трансформаторным маслом — „масленный успокоитель“.

Коромысло не имеет гусарика и десятки и сотни миллиграммов определяются по шкале стрелки. Цена делений этой шкалы равна 10 мг.

## § 2. Посуда

### Стаканы

Из применяющейся в весовом количественном анализе посуды наибольшее значение имеют стаканы. Обычно применяются стаканы тонкостенные (химические), с носиком, емкостью 100, 200 и 400 мл.

На чистоту посуды следует обращать большое внимание, причем рекомендуется мыть ее немедленно после использования.

Моют сперва водопроводной водой, удаляя механически щеткой («ершом»), или палочкой с резиновым наконечником, или даже бумагой приставшие к стенкам нерастворимые в воде вещества. При этом надо наполнить очищаемый стакан водой и, погрузив туда щетку, не только постараться снять ею приставшие вещества, но и протереть всю внутреннюю поверхность стакана. Обрабатывать стакан мокрой щеткой, вылив из него воду, нерационально: в этом случае грязь только размазывается по стенкам.

Чистый стакан должен полностью смачиваться водой. Если после выливания из стакана воды на внутренней поверхности его видны капельки, то это значит, что стенки его «засалились», т. е. покрыты (хотя бы частью только) тончайшей жирной пленкой. При осаждении в таком стакане каких-нибудь веществ, они будут приставать к стенкам, что приведет к его потере.

Вообще и стекло и фарфор должны, после смачивания (наполнения) водой и сливания ее, оставаться покрытыми равномерной тонкой пленкой воды. Чтобы это было хорошо заметно, надо предварительно вытереть стеклянный предмет дочиستا снаружи. Если же наблюдаются остающиеся капельки воды или даже «сухие места», то сосуд необходимо снова промыть щеткой под водой. В тех же случаях, когда при помощи щетки не удастся достигнуть полного освобождения от «сала», приходится обращаться к помощи щелочного раствора  $\text{KMnO}_4$ , крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (технической) или даже хромовой смеси ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Это применяется лишь для особенно грязной посуды. Перечисленные растворы нельзя выливать в раковину без струи воды из водопроводного крана, — лучше их сливать в специальную банку.

Что касается нерастворимых в воде минеральных веществ, то их в большинстве случаев смывают небольшим количеством технической соляной кислоты. Другие растворители применяются редко.

После того как подвергающийся мытью стакан вполне чист и хорошо ополоснут водопроводной водой, его споласкивают раза 2—3 *небольшим количеством дистиллированной воды*. Снаружи стаканы, а также колбы, воронки, чашки и пр. (но не тигли или палочки) вытирают досуха чистым полотенцем.

В таком виде, т. е. чистый и мокрый внутри и сухой снаружи, стакан и применяется обычно для работы. При необходимости же иметь сухую посуду, ее следует высушить, установив опрокинутой над работающим сушильным шкафом или горячей батареей отопления, но ни в коем случае не вытирать ее внутри полотенцем. Как бы чисто ни было полотенце, после вытирания им, во-первых, остаются волокна на стенках, а, во-вторых, стакан уже не будет полностью смачиваться водой, т. е. снова покроется жирными пятнами.

### Пробирки для навески

Для взвешивания пробы вещества и отсыпания навески служат обычно небольшие пробирочки, емкостью около 2—3 мл. Эти пробир-

рочки должны быть небольшого веса и хорошо закрываться корковой или небольшой резиновой пробкой.

Так как при взвешивании пробирка легко скатывается с весов, полезно приделать к ней небольшую проволочную петельку на небольшом расстоянии от отверстия так, чтобы концы проволочки служили двумя короткими ножками и пробирочка могла стоять на трех точках опоры (рис. 13).

Удобны специальные пробирочки, у верхнего края которых припаяют две коротенькие ножки, чтобы пробирка не каталась на чашке весов; к донышку пробирки припаявают не слишком тонкий, изогнутый «хвост», за который пробирочку берут, перенося ее на весы и отсыпая из нее образец. Пробку делают либо притертую стеклянную, либо стеклянную же с надетым на нее отрезком резиновой трубки. Такая пробирочка имеет малый вес и небольшой объем; она спокойно стоит на весах, ее удобно брать, не нагревая теплом рук. Замена обычной пробки стеклянной уменьшает погрешность взвешиваний, происходящую от прикосновения рукой к корковой пробке.



Рис. 13. Пробирка для навески.

Часто рекомендуется для взятия навески применять стаканчик для взвешивания (*бюкс*, ампулку), который имеет два очевидных преимущества: у него — притертая стеклянная, т. е. не гигроскопическая, пробка (или крышка) и, кроме того, его можно ставить на чашку весов. Но значительно больший вес, а, главное, больший объем, снижают преимущества этого стаканчика.

Если принять, что объем воздуха в бюксе равен 50 мл, то вес его (воздуха) будет при обычных условиях около 0,0620 г. При отсыпании вещества бюкс может нагреться от рук на несколько градусов. Нагрев воздуха только на 1° даст уже уменьшение веса на 0,00023 г, что заметно скажется на навеске.

## Воронки

Для отфильтровывания осадков воронки лучше брать с углом конуса в 60° (удобнее вкладывать фильтр). Желательно, чтобы кончик трубки воронки был срезан наискось и отшлифован. Удобнее всего воронки с верхним диаметром 6—7 см для обычно применяющихся фильтров диаметром 7 или 9 см. Больших воронок следует избегать.

## Палочки

Для переливания жидкостей и для перемешивания применяются стеклянные палочки диаметром 4—6 мм; длина палочки должна быть на 5—7 см больше высоты стакана. Если же работают с фарфоровой чашкой, то, чтобы палочку можно было оставлять в чашке, она не должна быть длиннее полуторного диаметра чашки.

Чтобы отрезать палочку, прижимают ее большим пальцем левой руки к ребру напильника, обычно трехгранного, который держат остальными пальцами той же руки, и затем поворачивают палочку правой рукой на полный поворот кисти рук. Взяв ее затем обеими руками так, чтобы выпрямленные большие пальцы упирались друг в друга и в палочку, как раз напротив сделанной напильником метки, переламывают палочку, разводя в то же время слегка руки, как бы разрывая ее, чтобы не порезаться об острые кромки излома. Сбив затем напильником обычно остающиеся острые выступы на изломе, нагревают палочку в пламени горелки до начинающегося оплавления.

Желательно, чтобы рабочий конец палочки резко отличался от того, который берут в руки. Удобнее всего это сделать, надев на верхний (нерабочий) конец палочки кусочек резиновой трубочки длиной 8—10 мм.

Для извлечения из стакана последних следов осадка применяют вторую палочку с резиновым наконечником (специальным или из кусочка резиновой трубки), которым и счищают осадок.

Обмывая палочку, необходимо особенно тщательно следить за тем, чтобы на ней не оставалось жирных мест.

### Промывалка

Промывалку удобнее всего сделать из плоскодонной колбы (рис. 14) емкостью в 250—500 мл (большие колбы не удобны).

Доходящую до дна колбы трубку сгибают наверху под углом 60—70°, радиус закругления стараются сделать поменьше, чтобы, держа промывалку за горлышко около самого ранта безымянным пальцем и мизинцем с одной стороны и основанием большого пальца с другой, можно было средним и указательным пальцами использовать для управления наконечником.

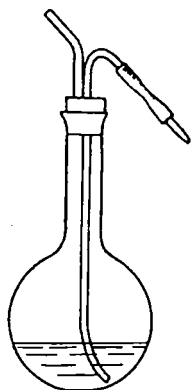


Рис. 14. Промывалка.

Чтобы приготовить хороший наконечник, берут трубочку того же, примерно, диаметра, что и длинная трубка промывалки, и оттягивают в пламени горелки. Отломав тонкий конец на расстоянии 6—7 см от того места, где трубка начинает утоньшаться, нагревают это место в пламени горелки, все время равномерно и довольно быстро вращая трубку до тех пор, пока внутренний диаметр трубки не уменьшится примерно раза в три. Вынув затем трубку из пламени, растягивают осторожно нагретое место, держа трубку вертикально, оттянутым концом вниз. По охлаждении обрезают сначала тонкий конец, оплавливают его осторожно, чтобы не заплавить совсем, и уже затем только обрезают другой конец.

Хорошо оплавленные концы наконечника и длинной трубки промывалки соединяют резиновой трубкой длиной 5—6 см.



Промывалка должна давать довольно тонкую струйку, чтобы экономнее расходовать промывную жидкость.

Чтобы не разбрызгать осадка при промывании его на фильтре, следует заполнить всю длинную трубку водой, дуя в промывалку над раковиной; когда польется вода и в трубке уже не останется пузырьков воздуха, зажимают резиновую трубку, давая стечь воде обратно, и только тогда начинают промывать осадок.

### Чашки

Для выпаривания жидкостей применяют фарфоровые или стеклянные (кварцевые) чашки диаметром 9—13 см.

Производить выпаривание можно также и в стакане на песочной бане или на асбестовой сетке (что много хуже); при этом необходимо следить, чтобы жидкость действительно только выпаривалась, но ни в коем случае не закипала бы, так как это может повести к более или менее значительным потерям вследствие разбрызгивания.

В фарфоровой чашке жидкость выпаривается на водяной бане и почти так же быстро, как в стакане на песочной бане; в этом случае не приходится опасаться закипания, если только баня снабжена приспособлением для автоматического поддержания уровня воды в ней. При отсутствии такого приспособления воде в бане не дают выкипать досуха, время от времени подливая ее. Если же вся вода выкипит, то водяная баня превратится в воздушную, и температура может подняться столь высоко, что начнется сильное кипение, а следовательно, и сильное разбрызгивание выпариваемой жидкости.

Чашки должны быть непременно с носиком; из чашки без носика совершенно невозможно сливать жидкость без значительных потерь.

### Часовые стекла

Для покрывания чашек, стаканов и воронок, а также и для других целей употребляются часовые стекла. Часовые стекла гораздо удобнее, чем плоские стеклянные пластинки: положенные выпуклостью вниз они лежат очень устойчиво и, кроме того, при разбрызгивании жидкости в стакане, что всегда происходит при выделении какого-нибудь газа (например, при разложении кислотой соды), мелкие брызги постепенно собираются в капельки, стекающие к середине стекла, откуда они падают каплями обратно в стакан.

### Фильтры

Для отфильтровывания осадка обычно применяют бумажные, беззольные фильтры. Обращение с такими фильтрами описано на стр. 131. Кроме того довольно часто при количественном анализе применяют стеклянные, фарфоровые и другие тигли для фильтрования. Такие

тигли служат не только для отфильтровывания осадка, но и для взвешивания его после высушивания, а иногда и для легкого прокаливания. Чаще всего применяются стеклянные тигли с дном из пористого стекла, изготавливаемые заводом «Дружная Горка» (рис. 15а).

Стеклянные тигли делаются с различной фильтрующей способностью, т. е. с порами различной величины. В зависимости от величины пор тигли обозначаются номерами: № 1 — с порами размером 100—120  $\mu$  (т. е. 0,1—0,12 мм) для грубых осадков; № 2 с порами 40—50  $\mu$  для препаративных работ; № 3 с порами 20—25  $\mu$ , например, для  $\text{AgCl}$ ; № 4 с порами 10  $\mu$  для очень мелких осадков —  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и т. д. Отфильтрованные в этих тиглях осадки можно затем просушивать при 300—400°.

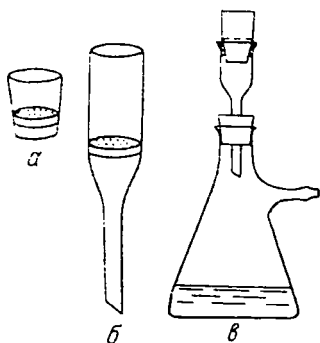


Рис. 15. Стеклянные тигли (фильтры).

Тигель вставляется посредством резинового кольца в особую стеклянную воронку, которая, в свою очередь, вставляется в отверстие резиновой пробки, закрывающей так называемую колбу Бунзена, применяемую для отсасывания фильтрата в разреженное пространство (рис. 15в). Для большей устойчивости этой колбе придана коническая форма. Колба — толстостенная, чтобы атмосферный воздух не мог раздавить ее при выкачивании из нее воздуха; несколько ниже горла к ней

припаян стеклянный отвод (трубка), который и соединяется при помощи резиновой трубки с разрежающим насосом. Для разрежения обычно применяется водоструйный насос. Большого разрежения для этой работы не нужно, а потому, если насос хорошо работает, то воду пускают не слишком сильной струей.

Все соединения прибора должны быть достаточно плотными, чтобы выкачиваемый насосом воздух пополнялся исключительно воздухом, засасываемым через тигель.

Иногда стеклянный фильтр имеет форму, изображенную на рис. 15б. В этом случае фильтр можно было бы непосредственно вставлять в отверстие пробки колбы, но в этом случае фильтр довольно трудно вынимать из пробки, что необходимо делать при его взвешивании. Удобнее помещать тигель не в пробку колбы, а в специальную резиновую манжетку, надеваемую на горло колбы Бунзена. Тигли такой формы не удобны для взвешивания, кроме того их масса значительно больше, чем у тиглей формы а.

Высушивать стеклянные фильтры следует осторожно, во избежание образования трещин.

Отъединив предварительно насос, т. е. сняв резиновую трубку с отрезка колбы Бунзена, тигель извлекают из резинового кольца, чтобы снять нависшие капельки промывной жидкости, прикладывают

к его донышку кусочек чистой фильтровальной бумаги и, наконец, ставят на чистое стекло (часовое или пластинка) в сушильном шкафу.

Если приходится высушивание производить при температуре  $\sim 130^\circ$  (см. определение  $\text{Cl}'$ , стр. 173), то во избежание образования на тигле трещин, его подогревают (в другом шкафу) до  $80\text{--}100^\circ$ , а затем ставят в шкаф, нагретый до  $130^\circ$ .

Иногда для отфильтровывания осадков употребляют фарфоровый тигель (тигель Гуча), у которого дно сделано в виде сита с мелкими отверстиями. На дно кладут слой специально обработанных асбестовых волокон, которые и образуют фильтр.

В тиглях этого типа осадки можно сушить при температурах до  $130^\circ$ .

Для получения фильтрующего слоя применяется специальный асбест (для тиглей Гуча). Это — сравнительно чистый, длинно-волокнистый асбест, промытый соляной кислотой и обычно прокаленный.\*

Приготовляют фильтр удобнее всего следующим образом. Некоторое количество асбеста взбалтывают с водой, следя за тем, чтобы не оставалось крупных комочков или нерасцепленных кусков минерала. Часть этой смеси наливают в небольшой стакан, дают несколько отстояться и декантируют воду вместе с мелочью в другой стакан.

Собрав прибор (тигель, воронка, колба, насос), взмучивают вновь более крупные волокна в прибавленной воде, наливают смесь в тигель и пускают в ход насос. Вода пройдет через отверстия в донышке, оставив в нем слой волокон, который должен быть толщиной в  $1\text{--}1,5\text{ мм}$ . Мелкие волокна во втором стакане взмучивают снова палочкой и, не останавливая работы насоса, наливают в тигель некоторое количество смеси с таким расчетом, чтобы образовался слой мелкого асбеста толщиной в  $0,5\text{--}1\text{ мм}$ .

Для защиты фильтрующего слоя от размывания жидкостью, приливаемой в тигель при отфильтровывании осадка, на мелкий асбест укладывают осторожно фарфоровое ситечко, которое в свою очередь, заливают взмученным в воде мелким асбестом, опять избегая слоя более  $0,5\text{--}1\text{ мм}$ . После этого тигель промывают несколько раз водой для вымывания неплотно улегшихся волокон, затем раза два  $1\%$ -ным раствором  $\text{HNO}_3$  и под конец один раз чистой водой.

В платиновых тиглях для фильтрования дно сделано из приготовленной особым способом пористой платины; имеющиеся в нем поры настолько мелки, что пропускают только жидкость, полностью задерживая осадки. Эти тигли допускают прокаливание при температуре даже выше  $1000^\circ$ , при соблюдении, разумеется, особых предосторожностей.

### Фарфоровые тигли

Фарфоровые тигли желателно выбирать низкой формы, т. е. так, чтобы высота была менее верхнего диаметра, который не должен быть более  $3\text{--}3,5\text{ см}$  (иначе тигель будет слишком тяжелым).

Очищая тигель, сперва выбрасывают оставшийся в нем от предыдущей работы осадок, затем его моют водопроводной водой, ополаскивают технической (желтой) соляной кислотой (после  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

\* Асбест — смесь силикатов  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ . Для тиглей Гуча надо брать наименее растворимую модификацию асбеста.

т. п. кипятят в нем  $\text{HCl}$ , а после  $\text{BaSO}_4$  — крепкую серную кислоту), снова моют водой и, наконец, убедившись после внимательного осмотра в полной чистоте тигля, его ополаскивают дистиллированной водой как изнутри, так и снаружи. Затем тигель ставят на предварительно вычищенный фарфоровый треугольник, лежащий на кольце штатива, и осторожно высушивают, подогревая газовой горелкой, которую водят под ним, держа наклонно в руке. Когда тигель вполне сух, нагрев усиливают, позволяя пламени по временам «лизать» тигель, и только тогда, когда тигель уже достаточно подогрет, можно подставить под него горелку.

### Платиновые тигли

В фарфоровых тиглях нельзя сплавлять соду, а тем более едкие щелочи, потому что сода и щелочи разъедают входящие в состав фарфора силикаты. Для сплавления с содой приходится применять платиновые тигли; для сплавления с едкой щелочью — железные, никелевые и серебряные.

Имея дело с платиновыми тиглями, необходимо помнить, что платина является очень мягким металлом и к тому же дорогим.

Раскаленная платина сравнительно легко соединяется с углеродом, образуя хрупкую углеродистую платину. Во избежание обуглероживания нельзя прокаливать платину в светящемся пламени, содержащем раскаленные частички угля, а также в восстановительном пламени газовой горелки (внутренний синий конус), содержащем углеводороды, способные при повышенной температуре разлагаться с выделением углерода. Если в пламени горелки внутренний конус виден только в нижней своей части, вершины же его не видно, то в таком пламени нельзя прокаливать платиновые тигли, так как даже в верхних частях пламени имеются еще неразложенные углеводороды.

Работая с платиновой посудой, необходимо иметь совершенно несветящееся (синее) пламя. Во время прокаливания или сплавления нельзя отлучаться, потому что синее пламя может превратиться в светящееся вследствие изменения состава газа в случае газовой горелки или вследствие засорения горелки в случае керосино- или бензинокалильных горелок (например, горелки Бартеля).

Прокаливать платиновый тигель желательно на треугольнике из толстой платиновой проволоки, но можно нагревать тигель и на фарфоровом треугольнике. Надо только следить за тем, чтобы фарфоровые трубки были целыми; в противном случае раскаленная платина может коснуться горячей железной проволоки и сплавиться с нею. Фарфора, покрытого окисью железа, как это часто наблюдается на старых треугольниках, следует избегать, потому что окись железа может восстановиться в пламени до металла и испортить платину.

Во избежание образования сплавов с другими металлами в платиновых тиглях нельзя прокаливать не только самые металлы, но и их окиси, а также углекислые, азотнокислые и некоторые другие соеди-

нения тяжелых металлов, дающие при прокаливании окислы. Углерод, выделяющийся при нагревании из содержащихся в осадке различных органических веществ (пыль, пиридин, попавший из раствора аммиака, разные органические кислоты и, наконец, самое главное — бумага фильтра), может восстановить окислы до металла, который и сплавится с платиной.

Не следует прокаливать в платиновом тигле осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и мышьяковые соединения, так как в присутствии угля могут образоваться свободные фосфор или мышьяк, также портящие тигель. Сильно действуют на платину свободные галоиды ( $\text{Cl}_2$ ;  $\text{Br}_2$ ), а потому в платиновой посуде нельзя нагревать соляную (и бромистоводородную) кислоту в присутствии окислителей, например:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (при сплавлении силикатов),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$  и т. п. Некоторые хлориды (напр.  $\text{FeCl}_3$ ) тоже не рекомендуется прокаливать и даже выпаривать в платиновой посуде.

Едкие щелочи очень сильно действуют на платину при высокой температуре, а потому в платиновых тиглях (и чашках) нельзя прокаливать не только свободные щелочи, но также и азотнокислые, сернистые, борнокислые и фосфорнокислые соли щелочных металлов.

Даже обычно прокаливаемые в платиновой посуде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  несколько разъедают ее, но это уже неизбежное зло, с которым приходится мириться.

### Экссикаторы

Взвешивать на весах, как уже указывалось, можно только предметы, принявшие температуру помещения. Только что прокаленные вещества, остывая в тиглях на воздухе, могут снова поглотить значительное количество воды, так как в воздухе всегда содержится некоторое, иногда довольно значительное количество водяных паров. Чтобы избежать поглощения влаги, тиглям дают охлаждаться в *экссикаторе*, т. е. в стеклянном сосуде с шлифованной крышкой, в котором воздух искусственно высушен водоотнимающими веществами.

В обычно применяющихся экссикаторах (рис. 19, стр. 140) в нижнюю коническую часть для поглощения влаги чаще всего насыпают зернистый хлористый кальций. В особых случаях применяют:  $\text{CaO}$  или  $\text{NaOH}$  для освобождения одновременно и от  $\text{CO}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  — для высушивания и хранения иода и, наконец,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — для создания в экссикаторе абсолютно сухой атмосферы. Серная кислота применяется редко вследствие неудобств, связанных с нахождением ее в экссикаторе. В качестве осушающих веществ рекомендуют также:  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (ангидрон),  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (дегидрит),  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силикагель ( $\text{SiO}_2$ ).

Пользуясь обычным экссикатором с  $\text{CaCl}_2$ , не следует упускать из вида, что воздух в нем никогда не бывает абсолютно сухим; упругость водяного пара над образующимися кристаллогидратами хлори-

стого кальция ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) будет при обычной температуре, хотя и небольшой, но все-таки заметной (например над  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — в 1 л воздуха остается около 1 мг водяных паров). Поэтому никогда не следует оставлять тигли в эксикаторе большее время, чем это требуется для полного охлаждения; в противном случае прокаленное вещество может снова поглотить некоторое количество влаги, отняв ее от хлористого кальция. Это более всего заметно при  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и особенно при  $\text{CaO}$ . Осушающее действие ангидрона, дегидрида,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , силикагеля — значительно выше (в 1 л воздуха остаются десятые и даже тысячные доли миллиграмма водных паров).

На основание верхней цилиндрической части эксикатора устанавливается фарфоровая пластинка с ножками и отверстиями для тиглей. Значительно менее удобны круги из медной сетки. Часто применяют фарфоровый треугольник, у которого проволочки отгибаются так, что они превращаются в ножки, упирающиеся в стенки и не дающие треугольнику возможности перемещаться в эксикаторе. Но треугольник удобен только для одного тигля; фарфоровый же вкладыш позволяет ставить в эксикатор не только несколько тиглей, но и другие предметы (например, бюксы, пробирки и пр.).

### Посуда для микроанализа

При анализе малых количеств веществ, т. е. при микроанализе, не следует применять посуду обычного макроанализа. В больших стаканах, воронках и чашках возможны, при малых количествах вещества, относительно большие потери его. Поэтому для микроанализа применяют специальную посуду.

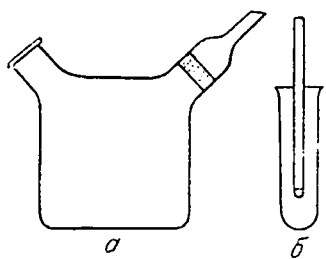


Рис. 16. Сосуды для микроанализа.

В том случае, когда количество вещества в 10 раз меньше, чем при обычном анализе, т. е. в случае проведения полумикроанализа, применяется посуда по форме почти не отличающаяся от обыкновенной; в этом случае меняется лишь размер ее. Например емкость применяемых стаканов  $\sim 10\text{--}20$  мл, и соответ-

ственно меньше берут воронки для фильтрования, стеклянные фильтры и т. п.

Во избежание потерь осадка на стенках сосуда рекомендуется применять специальные сосуды, являющиеся одновременно и стаканом для осаждения и стеклянным фильтром (рис. 16,а). Анализ еще меньших количеств вещества производят в еще меньших сосудах. Удобно применять в этом случае простые трубочки для фильтрования, погружаемые в фильтруемый раствор (рис. 16,б). В этом сосуде произ-

водится как осаждение, так фильтрование и взвешивание осадка. Фильтрование происходит отсасыванием жидкости через фильтровальную трубку при создании вакуума в этой трубке. Пробирка вместе с трубкой взвешивается вначале анализа и после отфильтровывания раствора, промывания сосудов, трубочки и высушивания их.

### § 3. Приемы анализа

Главными общими операциями при весовом количественном анализе являются: подготовка вещества для анализа, взятие навески, растворение ее, осаждение, отфильтровывание и промывание осадка, высушивание фильтра с осадком, прокаливание и, наконец, определение веса осадка. Далее следует расчет.

#### Средняя проба

Для анализа берут *среднюю пробу* вещества.

Общие принципы отбора средней пробы рассматривались выше (см. стр. 48). Как уже указывалось, размер пробы зависит от величины ее кусков. Уменьшение размера пробы производится последовательным чередованием измельчения и отбора меньшей пробы.

В зависимости от количества вещества пробы берут, например, из каждого вагона, из каждой бочки или ящика, а если их очень много, то из каждой десятой или двадцатой бочки и т. д. При этом из вагонов пробы берут из разных мест; из бочек тоже обычно сверху, снизу и из середины.

Все взятые пробы перемешивают, причем крупные куски измельчают до величины ореха.

Из всей этой смеси отбирают некоторую часть (от  $\frac{1}{2}$  до  $\frac{1}{100}$ , в зависимости от размера зерен пробы). Необходимо, чтобы эта часть также была среднего состава; часто для этого рекомендуют расположить пробу в виде плоской кучки, затем разделить ее двумя взаимноперпендикулярными разрезами на четыре равные части и взять две противоположные, отбрасывая две другие. Рекомендуется также при уменьшении пробы пользоваться специальным делителем проб, представляющим собой ящик с перегородками без дна.

Пробу измельчают до размеров горошины и тщательно перемешивают. Отсюда берут опять некоторую часть. Так получают среднюю пробу, которую и отсылают в лабораторию для анализа.

В лаборатории среднюю пробу измельчают до размеров песчинок или совершенно в порошок, если образец неоднороден (это либо заметно на-глаз, либо можно предполагать). Если вещество трудно растворимо или совершенно нерастворимо в воде или кислотах, то его приходится растирать в очень тонкий порошок (см., например, определение S в колчедане или  $\text{SiO}_2$  в силикате, стр. 176 и 185).

Процентное содержание той или иной составной части может меняться с изменением влажности вещества. Так, например, если



сухое вещество, содержащее 37,0%  $\text{SiO}_2$ , увлажняется на 5%, то 37,0 г  $\text{SiO}_2$  распределяется не на 100 г, а на 105 г. Таким образом процент  $\text{SiO}_2$  изменится с 37,0 до  $37 \cdot \frac{100}{105} = 35,5$ .

Это обстоятельство надо учитывать при отборе средней пробы и, во избежание необходимости каждый раз определять содержание  $\text{SiO}_2$ , параллельно с определением  $\text{SiO}_2$  производить определение и влажности анализируемой пробы.

При хранении вещества по мере надобности определяют влажность и производят соответствующие пересчеты.

Особое внимание правильному отбору средней пробы должно уделяться при полумикро- и микроанализе. Так как навеска для такого анализа должна быть значительно меньше, средняя проба должна быть более тщательно измельчена и перемешана (см. стр. 48); в то же время необходимо устранять возможные загрязнения пробы при этом.

### Расчет навески

Зная приблизительно, сколько в исследуемом образце составной части, которую требуется определить, рассчитывают, сколько надо взять вещества для анализа или, иначе говоря, какую надо взять *навеску*.

Расчет должен предшествовать анализу, чтобы не получить слишком малого или, наоборот, слишком большого количества прокаленного осадка. В первом случае неизбежные потери, погрешности анализа, неточность весов и т. п. внесут слишком большую (в процентах) ошибку; во втором же случае, при очень больших навесках, при осаждении получатся столь большие количества осадков, что невозможно промывать их достаточно тщательно.

Работая с бумажными фильтрами, обычно берут такую навеску, чтобы вес прокаленного осадка был около: 0,07—0,10 г для осадков, образующихся в аморфном, студенистом виде ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и т. п.), и 0,10—0,15 г для кристаллических осадков ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и т. п.); для случая очень тяжелого осадка ( $\text{BaSO}_4$ ) можно допустить, чтобы вес его после прокаливания был 0,2 и даже 0,5 г, а для осадка трудно прокаливающегося вещества ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) лучше принять меньшую величину, 0,07—0,09 г.

Рассчитаем, например, какую навеску серного колчедана следует взять для определения в нем процентного содержания серы.

В хорошем колчедане бывает до 50% серы, в плохом — значительно меньше. Рассчитывать следует на максимальное содержание.

Вычисляют сначала содержание серы, например, в 0,5 г  $\text{BaSO}_4$ :

$$\begin{array}{l} 32 \text{ г S содержится в } 233 \text{ г BaSO}_4 \\ x \text{ „ S „ „ „ } 0,5 \text{ „ BaSO}_4 \end{array}$$

отсюда

$$x = \frac{32 \cdot 0,5}{233} = 0,07 \text{ г серы.}$$

Если содержание серы в колчедане будет равно 50%, то

$$\begin{array}{ccccccc} 100 \text{ г колчедана} & \text{содержат} & 50 \text{ г серы} \\ y \text{ г} & & 0,07 \text{ г} \end{array}$$

откуда

$$y = \frac{100 \cdot 0,07}{50} = 0,14 \text{ г колчедана.}$$

Если в колчедане окажется не 50, а только 20% серы, то и тогда вес полученного осадка  $\text{BaSO}_4$  будет равен 0,2 г, что вполне достаточно.

Учитывая неоднородность образца, можно несколько увеличить навеску и взять ее в пределах от 0,12 до 0,18 г.

Следует иметь в виду, что размер навески, удобный для анализа, чаще устанавливается опытным путем и обычно указывается в руководствах.

### Взятие навески

Величина взятой навески всегда определяется по разности двух взвешиваний.

Сперва берут чистую и сухую пробирку для взвешивания (см. стр. 116), закрывают ее чистой воздушно-сухой пробкой и взвешивают с точностью до 0,01 или лучше до 0,001 г.

Пробка должна быть воздушно-сухой, чтобы она не менялась в весе во время последующих взвешиваний. Слишком влажная, не успевающая высохнуть после мытья, пробка будет, очевидно, заметно терять в весе, а пробка, побывавшая в эксикаторе, где она могла отдать часть своей обычной влажности, будет, наоборот, увеличиваться в весе во время взвешивания за счет поглощаемой из воздуха влаги.

Поэтому *никогда не следует держать в эксикаторе пробку, которую придется потом взвешивать*; ее следует держать в ящике стола завернутой в чистую бумажку для защиты от загрязнения.

Заменять обычную когковую пробку резиновой не совсем выгодно вследствие слишком большого веса последней.

Насыпав вещество в пробирку для взвешивания (приблизительно 2—3-кратное количество от рассчитанной навески), взвешивают ее с точностью до четвертого знака.

Предположим, что берется навеска серного колчедана и что пробирка с образцом весит 5,4237 г. Пустая же пробирка с пробкой весит, как это определили предварительно, 5,245 г. Значит, в пробирке содержится  $5,4237 - 5,245 = 0,179$  г образца. Желательно же взять навеску в 0,12 г, т. е. приблизительно в  $1\frac{1}{2}$  раза меньше того, что имеется в пробирке. Отсыпают поэтому в заранее приготовленный чистый стакан около  $\frac{2}{3}$  (на-глаз) от всего количества образца в пробирке, внимательно следя за тем, чтобы не просыпать или не распылить вещество; осторожным постукиванием пробирки,

обычно о край стакана, сбрасывают в стакан или обратно в пробирку оставшиеся на ее краю частицы образца и тут же над стаканом закрывают пробкой. Во время отсыпания образца пробку надо держать над стаканом, чтобы не потерять крупинок вещества, которые могли пристать к пробке (рис. 17).



Рис. 17. Отсыпание вещества (взятие навески).

После этого взвешивают пробирку вторично (разумеется, опять с точностью до четвертого знака). Предположим, что вес ее 5,3055 г. Записывают результаты взвешиваний в журнал:

|                                     |                 |
|-------------------------------------|-----------------|
| Вес пробирки до отсыпания . . . . . | 5,4237 г        |
| „ „ „ после отсыпания . . . . .     | 5,3055 „        |
| Навеска колчедана . . . . .         | <u>0,1182 г</u> |

Взятая навеска в 0,1182 г достаточно близко подходит к желательному весу в 0,12 г, а потому можно считать эту навеску удовлетворительной.

Химик, определяющий чуть ли не ежедневно серу в колчедане, может, разумеется, просто на-глаз определить с достаточной точностью количество отсыпаемого вещества, чтобы получить приемлемую на-

веску. Для молодого же химика, берущего навеску в первый раз, вовсе не так просто угадать — достаточно ли он отсыпал вещества. Только второе взвешивание показало бы — отсыпано ли слишком мало или слишком много. В первом случае можно исправить дело, подсыпав в стакан еще некоторое количество вещества, хотя, вообще говоря, это нежелательно, так как многократное подсыпание, связанное с открыванием и закрыванием пробирки, может повести к неточности (потерям); во втором случае — просто придется выбросить навеску и взять другую в чистый стакан.

Небольшое количество образца в пробирке и знание веса пустой пробирки нужны для того, чтобы облегчить работу.

Навески берутся в специальных пробирках или стаканчиках для взвешивания (см. стр. 116), брать их на часовом стекле или в чашечке неудобно в том отношении, что обычно вещества (особенно в виде тонких порошков) гигроскопичны и могут изменять во время взвешивания свою влажность.

Разумеется, нельзя брать навески прямо на чашках весов или на бумажке. В первом случае очень страдают весы, не говоря уже о невозможности перенести без потерь отвешенное вещество с чашки весов в стакан; во втором — к неточности за счет изменения влажности образца прибавляются, не говоря уже о потерях вещества на самой бумаге, значительно большие неточности за счет изменения влажности бумаги, которая вообще очень гигроскопична.

Обычно навеску берут непосредственно в чистый, можно мокрый стакан, хотя иногда предпочитают сухой стакан (см., например, определение S в пирите, стр. 177). Имея дело с мокрым стаканом, надо обращать внимание на то, чтобы край его был досуха протерт фильтровальной бумагой, так как при прикосновении к стакану пробиркой можно захватить капельку воды. В особых случаях навеску можно брать и непосредственно в тигель, колбу и т. п.

Чтобы свести к минимуму изменение влажности вещества при измельчении его в ступке и отвешивании навески, обычно работают с воздушно-сухими образцами, что и следует иметь в виду при хранении образца. Пробирку с веществом лучше всего поэтому закрывать в бумагу и класть в стол; ее нельзя держать в эксикаторе, где вещество может частично подсохнуть и поэтому несколько изменить свой состав. Абсолютно же сухие вещества, применяемые, например, в объемном анализе, приходится хранить непременно в эксикаторе и в закрытых бюксах или в пробирках с пробками. При взятии навески из такой пробирки необходимо заменить высушенную в эксикаторе корковую пробку воздушно-сухой.

### Растворение навески

Взятую навеску растворяют, в зависимости от исследуемого вещества, в воде, кислотах и т. п., причем надо обратить внимание на то, чтобы стакан был непременно покрыт часовым стеклом во

избежание потерь, если растворение сопряжено с выделением газов или с парообразованием (при растворении в кипящей кислоте). В остальных случаях достаточно накрыть стакан стеклянной пластинкой (хотя бы осколком оконного стекла) или даже просто листочком чистой бумаги для защиты от пыли.\*

### Осаждение

Основные принципы осаждения рассматривались ранее (см. стр. 54).

Условия, в которых производится осаждение, т. е. порядок приливания реактивов, количества и концентрации их, температура и время осаждения, обычно указываются в описании метода анализа. Важно совершенно точно, без малейших отклонений, придерживаться этих прописей анализа. Следует помнить, что даже незначительные изменения метода анализа часто могут привести к серьезным ошибкам. Методы анализа разрабатывались на основании испытания влияния разнообразных факторов, и выработанные условия, описанные в прописи анализа, наиболее благоприятны. Прописи анализа устанавливаются часто как стандартные (ГОСТы) и, следовательно, должны выполняться точно различными аналитиками.

Растворы реактивов для осаждения готовятся заранее. Концентрации этих растворов должны быть достаточно точными, однако нет необходимости, чтобы точность приготовления растворов достигала 0,1%; обычно допустимо, если ошибка будет около 1% относительных (например, допустимо брать вместо 10%-ного раствора 9,9%-ный раствор или 10,1%-ный раствор). Таким образом, для отweighивания веществ при приготовлении этих растворов вполне достаточно пользоваться техническими весами (см. стр. 115).

Необходимое для осаждения количество раствора измеряют мензуркой и обычно берут с некоторым определенным избытком.

Хотя избыток осадителя необходим, но очень большого избытка следует избегать, так как это может привести к нежелательному химическому взаимодействию осадителя с образовавшимся осадком, причем растворимость осадка может даже увеличиться; например,  $\text{AgCl}$  в избытке  $\text{HCl}$  растворимо с образованием  $\text{HAgCl}_2$ .

В тех случаях, когда избыток осадителя не опасен и может быть удален полностью при прокаливании или даже высушивании осадка ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  — при осаждении  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{HCl}$  при осаждении ионов  $\text{Ag}^+$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  — при осаждении  $\text{Ca}^{++}$  и т. д.), можно брать избыток в 100% и даже более. В тех случаях, когда от избытка осадителя приходится освобождаться промыванием ( $\text{BaCl}_2$  — при осаждении  $\text{SO}_4^{--}$ ;

---

\* Часто учебные анализы даются уже в виде готовых растворов, в которых работающим приходится определять только абсолютное количество интересующей их составной части, так что обе эти операции — взятие навески и растворение — отпадают.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — при осаждении  $\text{Mg}^{++}$  и т. п.), берут избыток лишь в 20—30%, а в некоторых случаях и еще меньше.

Измеренное количество реактива обычно переносят в небольшой стакан с носиком; если необходимо, — разбавляют, нагревают и затем осторожно приливают в стакан с анализируемым раствором по стеклянной палочке. Стакан с реактивом держат в левой руке, а стеклянную палочку в правой; это позволяет удобнее перемешивать анализируемый раствор палочкой (осадитель можно также приливать по стенке стакана с анализируемым раствором). Перемешивание анализируемого раствора при приливании осадителя необходимо для того, чтобы условия осаждения по всему раствору были одинаковыми. Ни в коем случае нельзя приливать осадитель сразу — в один прием, так как в этом случае возможно разбрызгивание анализируемого раствора.

После осаждения кристаллических осадков раствор обычно оставляют на некоторое время отстаиваться, чтобы осадок „созрел“ (см. стр. 60). Время созревания можно сократить, если в этот период раствор нагревать и перемешивать. Требуемое время и температура для этого указываются в прописи анализа. Чтобы при выдерживании раствор с осадком не загрязнялся, необходимо стакан закрыть стеклом (если раствор холодный, стакан можно закрыть черным листом бумаги; горячий раствор закрывать бумагой нельзя, так как пары воды, конденсируясь на бумаге и стекая в раствор, могут внести в раствор загрязнения из бумаги).

### Фильтрование

Для отфильтровывания осадков можно употреблять фильтры из обычной фильтровальной бумаги, но, так как она оставляет после сжигания довольно значительные количества золы, вес последней приходится учитывать при определении веса осадка. Поэтому из бумаги необходимо предварительно нарезать большое количество кружков точно одинаковой величины (по шаблону) и затем, сжигая десять кружков во взвешенном тигле, определить вес золы десяти, а, следовательно, и одного кружка. При этом необходимо помнить, что в бумаге часто содержатся  $\text{CaCO}_3$  и т. п. вещества, которые будут растворяться при фильтровании кислых растворов, а потому взятые для определения золы кружки бумаги необходимо перед сжиганием обработать тем же раствором, какой будет применяться при фильтровании осадка (например кислый раствор при осаждении  $\text{BaSO}_4$ ). Затем фильтры дочиста промывают водой, высушивают и только потом озоляют.\*

### Беззолые фильтры

От всех этих лишних операций освобождаются, применяя так называемые *беззолые* фильтры, т. е. фильтры, обработанные предварительно слабой соляной и плавиковой кислотами.

\* Относительно применения стеклянных фильтров см. стр. 120 и 143.

Подобные фильтры оставляют после сгорания всего 0,00003 — 0,00007 г золы, т. е. количество, которым вообще пренебрегают как величиной, меньшей одной десяти тысячной доли грамма. Если же вес золы, который всегда бывает указан на обложке пакета с беззольными фильтрами, больше 0,0001 г, то из полученного веса осадка необходимо вычесть вес золы фильтра.

Беззольные фильтры выпускаются готовыми в виде пачек по 100 шт. (Московский завод им. Д. И. Менделеева). Для различных осадков готовят фильтры различной степени пористости: для мелкокристаллических осадков ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) применяются наиболее плотные фильтры; пачки таких фильтров помечены синей ленточкой. Более рыхлые фильтры обозначаются белой ленточкой, а самые рыхлые — черной.

Размер фильтра выбирают по величине осадка. Фильтры диаметром 7 см являются наиболее удобными для кристаллических осадков. Для объемистых осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и т. п. применяют 9 см фильтры. Соответственно фильтру подбирают и воронку. Грубейшей ошибкой считается, если после укладки фильтра в воронку края его лежат выше края воронки, — в этом случае необходимо фильтр обрезать.

В количественном анализе применяются почти исключительно гладкие фильтры. Плоенные и гофрированные фильтры почти невозможно отмыть полностью от отфильтровываемых, находящихся в растворе веществ (примесей, избытка осадителя и т. п.).

### *Укладывание фильтра в воронку*

Фильтр необходимо складывать в высшей степени аккуратно. Сперва его складывают, перегибая точно по диаметру, т. е. так, чтобы его края точно совпадали; затем, если воронка развернута под углом в  $60^\circ$ , его следует перегнуть точно пополам под углом в  $90^\circ$ . Но, к сожалению, воронки бывают часто не совсем правильно сделаны, и угол их бывает иногда больше, иногда меньше  $60^\circ$ .

Складывая фильтр во второй раз точно пополам, получают конус, угол при вершине которого точно равен  $60^\circ$ , а потому, если угол конуса воронки меньше или больше, бумажный конус будет неплотно прилегать к стенкам воронки, что совершенно недопустимо. Приходится приспособливаться к имеющейся воронке и складывать фильтр не точно перпендикулярно, а под некоторым другим углом.

Проще всего попытаться сложить из писчей бумаги конус с нужным углом при вершине и, когда, после нескольких попыток, удастся сложить конус, плотно входящий в конус воронки, постараться запомнить, на какой угол надо отклониться от  $60^\circ$  для полного совпадения кромок при втором сгибании фильтра.

Сложенный сухой фильтр помещают по возможности в сухую воронку и, придерживая пальцем, смачивают дистиллированной водой. Как только фильтр будет достаточно смочен, он перестает «выскакивать» из воронки, и палец можно отнять.



Осторожным надавливанием пальца удаляют затем оставшиеся между фильтром и стеклом пузырьки воздуха, в особенности тщательно проглаживая оба сгиба фильтра, чтобы бумага везде плотно прилегала к стеклу. Эту часть работы надо выполнить весьма аккуратно; в противном случае останутся канальчики, по которым впоследствии при фильтровании будет прорываться воздух, и вследствие этого трубка воронки будет то наполняться жидкостью, то почти сразу освобождаться от жидкости. Под влиянием возникающих по этой причине толчков, часть осадка может пройти сквозь фильтр или через его край.

Воронку надо устанавливать правильно, чтобы вся верхняя кромка фильтра лежала в одной горизонтальной плоскости; иначе часть фильтра, расположенная выше и не заливаемая постоянно промывной водой, будет подобно фитилю вследствие капиллярности поднимать вместе с жидкостью и те вещества, от которых мы стараемся отмыть осадок, и отлагать их там. Промыть такой фильтр дочиста почти невозможно. По тем же соображениям приходится требовать, чтобы фильтр был точным кругом, вырезанным острыми ножницами (еще лучше — хорошим штампом, как это сделано у готовых фильтров), и, кроме того, оба раза согнут точно через центр.

Стенки воронки должны возвышаться над краем фильтра по крайней мере на 5 мм; однако это расстояние может достигать не более 20 мм, и слишком больших воронок следует избегать.

Уложенный в воронку фильтр промывают два раза дистиллированной водой, доливая его каждый раз почти доверху. Когда собираются отфильтровывать горячий раствор, это промывание производят горячей водой, чтобы заодно прогреть и воронку. После промывания фильтр готов к употреблению.

### *Фильтрование и промывание*

Фильтруемую жидкость наливают на 3—4 мм ниже верхней кромки фильтра; в противном случае часть осадка может подняться вследствие капиллярности и перейти через край.

Отфильтровывание осадка и промывание его нерационально разбивать на две самостоятельные операции. Обычно на фильтр сперва сливают — *декантируют* прозрачный раствор, отстоявшийся над осадком, затем заливают осадок в стакане промывной жидкостью, взмучивают его палочкой, дают снова осесть и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Подобное декантирование повторяют несколько раз и только затем переносят осадок на фильтр, т. е. собственно отфильтровывают его.

### *Декантирование*

Приступая к декантированию, сперва убеждаются, что палочка безукоризненно чиста и вполне смачивается водой. Жидкость льют обязательно по палочке (рис. 18), которую держат одной рукой (обычно левой) почти отвесно над фильтром так, чтобы нижний конец ее был

примерно на уровне верхней кромки фильтра, но не над центром его, а лучше над сложенной втрое частью фильтра, чтобы не прорвать его ударом струи. Другой рукой берут стакан, прикладывают его носик к палочке и осторожно, чтобы не взмутить осадка, наливают жидкость на фильтр доверху.

Не изменяя положения палочки, прекращают выливание, выпрямляя снова стакан, но ни в коем случае не отводя его носика от палочки, чтобы последняя капелька сбегала по палочке, а не по наружной стенке стакана. Висящую на конце палочки капельку опускают обратно в стакан, касаясь палочкой внутренней стенки стакана несколько ниже носика. Теперь стакан можно поставить на стол. Палочку же кладут на край стакана так, чтобы ее рабочий конец (нижний) лежал в выемке носика, другой же конец — на противоположном краю. Полученный фильтрат немедленно испытывают на полноту осаждения, приливая к нему около 1 мл раствора осадителя.

Слив таким образом почти всю отстоявшуюся, прозрачную жидкость, по возможности не переводя осадка на фильтр, заливают оставшийся в стакане осадок промывной жидкостью в количестве примерно 20—25 мл, взмучивают весь осадок,

чтобы его лучше промыть, и, после того как весь осадок снова соберется на дне, декантируют вторично.

При декантации частички осадка промываются лучше, чем на фильтре, где осадок слеживается более или менее плотной массой. Поэтому при промывании трудно отмывающихся, объемистых аморфных осадков декантацию следует повторять раз 5—6. Желательно для лучшего промывания сливать при этом каждый раз по возможности всю жидкость, не давая в то же время осадку попадать на фильтр, чтобы не замедлить (и иногда очень значительно) скорости прохождения жидкости через фильтр. В случае легко отмывающихся кристаллических осадков число декантаций можно снизить до двух—трех.

### *Перенесение осадка*

Для перенесения осадка на фильтр, его взмучивают промывной жидкостью, количество которой должно быть таким, чтобы поместилось на фильтр в один прием.

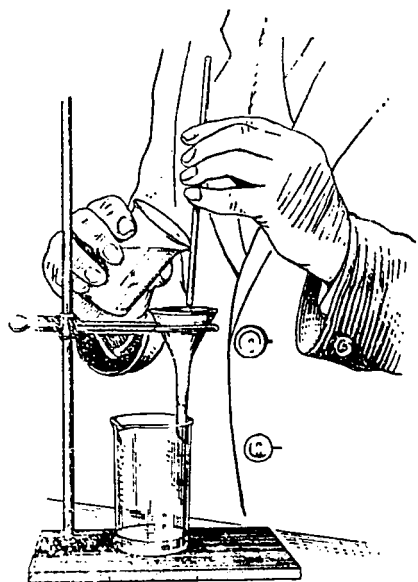


Рис. 18. Фильтрация.

Полученную мутную жидкость, не давая осадку осесть, переливают, как обычно, по палочке на фильтр; большая часть осадка удалится при этом из стакана.

Эту, наиболее опасную в смысле потерь, операцию необходимо проводить тщательно, соблюдая все указанные выше правила. Особенно важно не отводить носика стакана от стеклянной палочки до тех пор, пока не стечет последняя капля, так как иначе осадок может попасть на внешнюю стенку стакана, что приводит к потере осадка. Приливают затем в стакан новую порцию промывной жидкости из промывалки, ополаскивая при этом струйкой из наконечника всю внутреннюю поверхность стакана, а также и палочку. Взмутив осадок, его снова переводят на фильтр, причем количество осадка в стакане становится еще меньше. Так продолжают до полного перенесения всего осадка на фильтр.

Проставшие к стенкам стакана частички осадка удаляют легким потиранием мокрой стеклянной палочкой, которую при каждом взмахе погружают кончиком в имеющуюся на дне стакана промывную жидкость. Следует помнить, что палочка должна быть хорошо оплавлена, и, кроме того, потирать стенки стакана надо очень осторожно чтобы не поцарапать стакана. Таким способом удастся перенести остатки осадка на фильтр без риска потерять часть его, если только достаточно внимательно следят за тем, чтобы жидкость переливалась исключительно по палочке, а не подтекала бы по наружной стороне стакана, и чтобы капли жидкости на палочке попадали обратно в стакан, а не на стол.

Можно смывать остатки осадка, держа опрокинутый стакан наклонно над фильтром и ополаскивая тонкой струйкой из промывалки внутреннюю поверхность стакана. Однако этот способ дает хорошие результаты только в руках опытного аналитика, так как сопряжен со значительным риском разбрызгать промывную жидкость, а вместе с ней и нужный осадок.

Упорно пристающие к внутренним стенкам стакана остатки осадка, которые не удалось отмыть ни струйкой жидкости, ни потиранием палочкой, приходится удалять палочкой с резиновым наконечником. Предварительно удаляют бывшую в работе палочку, тщательно ополоснув ее в стакан.

Палочку с наконечником (см. стр. 117) тщательно промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и затем применяют так же, как обычную стеклянную палочку, т. е. протирают систематически всю внутреннюю поверхность стакана, погружая наконечник в жидкость при каждом взмахе. Резиновым наконечником протирают также и стеклянную палочку, применявшуюся при осаждении.

При пользовании палочкой с наконечником всегда часть осадка будет теряться вследствие прилипания к резине, поэтому пользоваться ею следует в крайнем случае, когда мы заведомо знаем, что если бы мы не протерли нашего стакана резиновым наконечником, то потери

были бы еще больше. Во избежание потерь недопустимо пользование палочкой с наконечником при осаждении или при перенесении осадка на фильтр.

### Промывание осадка

Для промывания осадка на фильтре наливают на осадок по каплям небольшие порции промывной жидкости (см. стр. 78), стараясь при этом, чтобы осадок смывался сверху вниз. Для этой цели удобно пользоваться промывалкой, направляя струю из нее несколько ниже верхнего края фильтра. Это необходимо делать осторожно, чтобы струей воды из промывалки не выбросить осадка из фильтра. Следует при этом наливать на фильтр лишь небольшое количество промывной жидкости, например,  $\frac{1}{3}$  по высоте фильтра.

Налитая жидкость должна полностью стечь, перед тем как промывать осадок следующий раз. Так повторяют несколько раз, до полного отмывания нелетучих солей.

### Проверка на полноту промывания

Когда весь осадок перенесен на фильтр, берут около 5 мл промывной воды в чистую пробирку и проверяют полноту промывания. При этом необходимо применять чувствительную и быстро дающую результаты качественную реакцию. Например, при осаждении иона  $\text{SO}_4^{4-}$ , казалось бы, можно испытывать промывные воды на ион  $\text{Ba}^{++}$ , который мы взяли в избытке. Но в случае следов  $\text{Ba}^{++}$  осадок  $\text{BaSO}_4$  выпал бы только через несколько часов, а надо знать — сейчас же продолжать промывание или закончить его. Поэтому в данном случае выгоднее сделать пробу на ион  $\text{Cl}'$ , так как раствор  $\text{AgNO}_3$  даст со следами хлора муть или хотя бы опалесценцию немедленно; в нашем же растворе присутствовало достаточное количество ионов  $\text{Cl}'$ , так как мы прибавляли при осаждении некоторое количество соляной кислоты и, кроме того, вели осаждение хлористым барием.

Этой проверкой на полноту промывания никогда нельзя пренебрегать. Надо принять за правило — заканчивать промывание только после того, как убедимся в его полноте.

Фильтраты и промывные воды собирают в стакан. Кончик воронки должен быть на 5—10 мм ниже верхнего края стакана и непременно должен касаться внутренней поверхности его. Делается это для того, чтобы фильтрат стекал спокойно по стенке стакана и не разбрызгивался. Даже в тех случаях, когда фильтрат более не нужен, следует придерживаться этого правила на случай попадания осадка каким бы то ни было образом в фильтрат.

Выгодно собирать в один стакан самый фильтрат и первую порцию промывной жидкости, остальные же порции промывной жидкости — в другой стакан. В таком случае, если фильтр прорвется или осадок пройдет через фильтр или через край его, придется для

спасения анализа фильтровать через новый фильтр меньшее количество жидкости. Во избежание загрязнения, берут для фильтрата всегда безукоризненно чистый стакан, даже в тех случаях, когда фильтрат не нужен.

В заключение следует указать, что вся операция **фильтрования и промывания осадка** должна быть проведена в один прием без перерывов. При перерывах, в особенности продолжительных (например на всю ночь), осадок подсыхает, слипается в плотные массы и после этого его почти невозможно полностью промыть.

Это весьма важное правило надо иметь в виду уже в момент осаждения: необходимо установить, хватит ли времени для заканчивания промывания до ухода из лаборатории. При этом надо учесть время, требующееся для созревания осадка, и, кроме того, надо прибавить еще некоторый запас времени на непредвиденные случайности.

В случае, если все-таки необходимо прервать промывание, то можно посоветовать только одно — декантировать фильтрат (как обычно через фильтр) и одну или две промывные воды, ни в коем случае не допуская попадания осадка на фильтр, затем залить осадок новой порцией промывной жидкости, а воронку закрыть часовым стеклом и в таком виде оставить анализ, например, до другого дня. На другой день сперва промывают фильтр два раза промывной жидкостью, наливая ее доверху, и только после этого продолжают декантирование, перенесение осадка и т. д.

Этот прием допустим только при кристаллических осадках, промываемых холодной промывной жидкостью.

Все стаканы как с осадком, так и для фильтратов должны при первой же возможности покрываться стеклом (в крайнем случае бумагой) для защиты от пыли.

### Высушивание осадка

Вполне промытый осадок (не забыть проверить на полноту промывания!) защищают от пыли куском бумаги, загнув ее края вокруг воронки. В таком виде, при необходимости прервать работу, осадок помещают в стол, вставив воронку в горло конической колбы или в кольцо штатива, или, сделав в куске бумаги дырки, помещают воронку в сушильный шкаф, где и высушивают вместе с фильтром при температуре 60—80°.

Высушивание не следует вести очень тщательно. Когда бумага фильтра стала уже сухой, что определяют просто на-глаз, можно приступить к следующей операции — прокаливанию.

Высушивание фильтра производится обычно только для того, чтобы не треснул фарфоровый тигель, в котором ведут прокаливание, и, кроме того, чтобы не потерять осадка вследствие его разбрасывания в случае, если при нагревании в тигле вода начнет превращаться слишком энергично в пар.

В тех же случаях, когда желательно прокалывать осадок отдельно от фильтра, например, в случае прокалывания  $MgNH_4PO_4$ , следует доводить высушивание до конца.

### Подготовка тигля для осадка

Прокалывание осадка производится в предварительно прокаленном и взвешенном тигле. Подготовку тигля следует произвести во время промывания и высушивания осадка.

Перед прокалыванием надо убедиться, что тигель совершенно чист. Если, например, в тигле осталось некоторое количество сернокислого бария от предыдущего прокалывания и в нем собираются прокалывать кремневую кислоту, то нельзя рассчитывать на точные результаты определения, так как часть кремневой кислоты выделит при прокалывании эквивалентное количество серного ангидрида из оставшегося  $BaSO_4$  и результаты получатся слишком низкие.

Тигель прокалывают либо в пламени газовой горелки, поставив его на фарфоровый треугольник на кольце штатива, либо в муфельной печи.

При прокалывании тигля в муфельной или тигельной электрических печах железо, входящее в состав глазури многих тиглей, окисляется, и тигель окрашивается в рыже-бурый цвет. Подобное окисление сопряжено с увеличением веса. Поэтому необходимо принять за правило прокалывать пустой тигель непременно в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком.

Сернокислый барий не выдерживает прокалывания при слишком высокой температуре, следовательно, тигель с осадком  $BaSO_4$  придется прокалывать в пламени газовой горелки. Подготавливая тигель для этого осадка, непременно надо прокалывать его тоже в пламени газовой горелки. Другие осадки приходится прокалывать при возможно высокой температуре, для чего пользуются либо электрической тигельной печью, либо бензиновой горелкой Бартеля (можно применять и керосиновую горелку этой системы, которая хорошо работает на бензине второго сорта), либо пламенем газовой горелки с дутьем (паяльной). Пустой тигель необходимо прокалывать тоже в тигельной печи или на паяльной горелке, или на горелке Бартеля для уменьшения возможности ошибки за счет изменения веса самого тигля. Прокалывание в тигельной печи обычно заменяют прокалыванием в муфельной печи, в которую можно поместить одновременно несколько тиглей.

После, примерно, пятнадцатиминутного прокалывания пустого тигля ему дают охладиться в эксикаторе. Время, затрачиваемое на охлаждение тигля, зависит от его веса, толщины его стенок и температуры, при которой его поместили в эксикатор. Для экономии времени выгодно дать тиглю охладиться сперва на открытом воздухе до

400—500°, для чего убирают горелку, ждут, когда видимый накал исчезнет (тигель перестает светиться при температуре около 550—600°), ожидают еще около минуты и только тогда берут его подогретыми над пламенем (а не в пламени!) тигельными щипцами и ставят в эксикатор.

При работе с эксикатором нужно внимательно следить, чтобы хлористый кальций не касался помещаемых в эксикатор предметов; для этого необходимо время от времени протирать внутреннюю верхнюю часть эксикатора сырой тряпочкой (чтобы удалить могущую попасть туда пыль хлористого кальция), а фарфоровый вкладыш или металлическую сетку вынимать из эксикатора, тщательно промывать, и, просушив (фарфор — полотенцем, а сетку — теплым воздухом), снова ставить на место.

Никогда не следует засыпать хлористым кальцием больше половины нижней части эксикатора, чтобы какой-нибудь кусочек его не мог коснуться дна тигля. Шлиф крышки эксикатора надо смазать тонким слоем вазелина.

Если в эксикатор поставить горячий тигель и сразу же закрыть крышкой, то обычно через 2—3 секунды расширившийся от нагревания воздух приподнимает крышку и нередко даже сбрасывает ее на стол или на пол.

Чтобы не рисковать крышкой, ее придерживают руками и время от времени, сдвигая ее вбок на долю секунды, выпускают воздух. Спустя несколько секунд замечают, что крышка присасывается разрежением за счет начавшегося охлаждения воздуха (крышка начинает сдвигаться с трудом). Теперь уже крышка не будет сброшена. Однако при перенесении эксикатора на другое место крышку все-таки следует придерживать.

Охлаждать тигли следует в эксикаторе от 25 до 60 минут в зависимости от веса, размеров и толщины стенок тигля. Совершенно недопустимо прокаливать тигель с каким бы то ни было осадком до самого ухода из лаборатории и оставлять его на ночь в эксикаторе, рассчитывая произвести взвешивание на другой день. Если же тигель не успевают после прокаливания взвесить в тот же день, то, оставляя его на ночь в эксикаторе, на следующий день обязательно вновь прокаливают, вновь охлаждают в течение положенного времени в эксикаторе и только после этого взвешивают.

Чтобы по охлаждении тигля открыть эксикатор, сдвигают осторожно крышку в сторону (см. рис. 19), стараясь, чтобы поступающая внутрь эксикатора струя воздуха не выбросила части осадка.

Тигли, прокаливаемые в печи, следует сперва выдержать на воздухе 1—2 мин. (штатив, кольцо, треугольник), ставя в эксикатор не слишком горячими.

Тигель взвешивают, когда он совершенно остыл.

Время остывания до взвешивания зависит от размера тигля. Обычно достаточно 30—40 минут. Можно убедиться в том, что тигель остыл,



держа его щипцами в правой руке и слегка касаясь его доньшком тыльной стороны кисти чистой левой руки (например, около основания большого пальца): должен чувствоваться чуть заметный холодок; однако при таком способе температура тигля может заметно отличаться от нормальной (т. е. от  $18-20^{\circ}$ ) и кроме того можно случайно загрязнить тигель, поэтому лучше не проверять охлаждения наощупь, а руководствоваться временем.

Необходимо помнить, что взвешивание не вполне остывшего тигля не только ведет к значительным ошибкам данного определения, но и к ошибкам при взвешивании у других работающих, вследствие нагревания левого плеча коромысла.

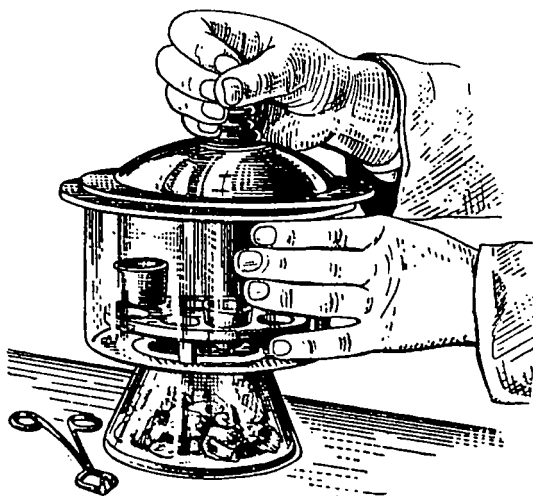


Рис. 19. Эксикатор (открытие его).

годнее сжечь фильтр отдельно (например, при определении  $Mg^{++}$ , см. стр. 166).

Для того чтобы перенести осадок в тигель, фильтр вместе с осадком извлекают из воронки при помощи оттянутой в острый конус стеклянной палочки, но не трубки (слишком хрупка), или чистой зубочистки из гусиного пера, свертывают его пакетиком и затем кладут во взвешенный тигель.

### Свертывание высушенного фильтра

Свертывание фильтра производится, например, следующим образом (рис. 20). Фильтр не разворачивают полностью, а оставляют сложенным пополам (I). Берут в руки полукруг сложенного пополам фильтра, сгибом к себе, так, чтобы осадок помещался в правой половине. Начинают сворачивать фильтр справа, сгибая по линии, перпендикулярной к диаметру, на расстоянии примерно трети радиуса от правого края (II); затем сгибают по линии, параллельной диаметру,

на таком же расстоянии от дальнего края, чтобы получилось некоторое подобие мешочка (III), и, наконец, сворачивают весь фильтр пакетиком справа налево (IV). Прежде чем закончить свертывание пакетика, левой частью фильтра, где не было осадка, протирают верхнюю часть воронки, где могут находиться частицы попавшего наверх осадка.

### Сжигание фильтра и начало прокаливания

Свернутый фильтр в тигле начинают постепенно нагревать горелкой, причем последнюю держат в руке, то приближая пламя к тиглю, то удаляя его. Таким образом легче достигается равномерное и постепенное нагревание тигля. При быстром нагревании бумага образует плотно спекшийся уголь, полное сгорание которого требует значительного времени. Когда вся бумага обуглится, горелку ставят под тигель и сжигают уголь, усиливая постепенно нагревание, для чего сперва увеличивают пламя, а затем поднимают горелку (или опускают кольцо штатива, на котором стоит в треугольнике тигель) так, чтобы пламя охватило по возможности весь тигель.

Если осадок нужно прокалить в тигельной печи, то тигель переносят в нее, но только тогда, когда почти весь уголь выгорел. Прокаливаемый в пламени горелки тигель не следует закрывать крышкой, чтобы обеспечить необходимый для полного сжигания фильтра доступ воздуха. Опасаться попадания пыли в тигель не следует, так как от этого тигель защищен восходящим током раскаленного воздуха. Прикрывая тигель крышкой, правда, удалось бы заметно повысить температуру, но, во-первых, для некоторых осадков этого вовсе не требуется (например  $\text{BaSO}_4$ ) и, во-вторых, для осадков, требующих прокаливания при более высокой температуре, температура пламени горелки все равно недостаточна, и их приходится прокалывать дополнительно в печи.

При прокаливании же тиглей в тигельной печи их необходимо покрывать крышками, чтобы защитить от возможности попадания в них осколков шамотовой крышки, которой закрывается печь. Крышка тигля должна входить внутрь печи с достаточным зазором (примерно в 2 мм), так как в противном случае фарфоровая крышка тигля, входя свободно в холодном состоянии в горячую печь, расширится при нагревании и упрется в цилиндрические стенки тигельной печи. В результате гибнет анализ, а иногда даже и печь.

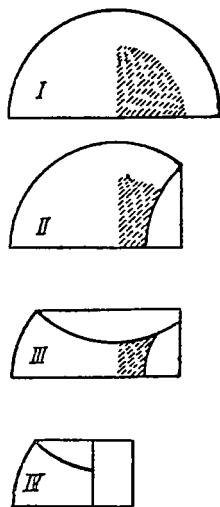


Рис. 20. Свертывание фильтра.

Тигель продолжают прокаливать и после полного исчезновения частичек угля (осадок  $\text{BaSO}_4$  — 15 минут, осадки  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  — 30 минут, осадок  $\text{CaO}$  — 60 минут). Затем тиглю дают слегка остыть (см. стр. 139), ставят в эксикатор и, наконец, взвешивают.

### Проверка на полноту прокаливания

Прокаливание непременно повторяют (30—60 минут, смотря по осадку) и снова взвешивают. Если при этом замечается расхождение в весе больше, чем на две или три десятитысячные доли грамма, то прокаливание повторяют еще раз. Одной из грубейших ошибок является попытка заменить прокаливание до постоянного веса — прокаливанием в течение нескольких часов, чтобы избежать повторного взвешивания.

Результаты взвешивания записываются в журнал своевременно.

### Пример записи взвешивания в журнале

#### Определение $\text{Ca}^{++}$

Чувствительность весов: ненагруженных 2,9 дел./мг или 0,35 мг/дел., при нагрузке 5—10 г — 2,5 дел./мг или 0,40 мг/дел.

|                          | №<br>взвешивания | Нулевая<br>точка | Нагрузка       | Точка<br>равновесия | Вес    |
|--------------------------|------------------|------------------|----------------|---------------------|--------|
| Вес пустого тигля        | 1                | 10,1             | 6,473<br>6,474 | 10,6<br>13,1        | 6,4732 |
| То же                    | 2                | 10,2             | 6,473<br>6,474 | 10,0<br>12,5        | 6,4731 |
|                          |                  |                  | 1 мг           | 2,5 дел.            |        |
| Вес тигля с $\text{CaO}$ | 1                | 10,2             | 6,563          | 8,2                 | 6,5638 |
| То же                    | 2                | 10,1             | 6,560          | 10,9                | 6,5597 |
| "                        | 3                | 10,0             | 6,559          | 9,0                 | 6,5594 |
| "                        | 4                | 10,2             | 6,559          | 9,4                 | 6,5593 |

При взвешивании тигля с  $\text{CaO}$  чувствительность весов принималась  $\frac{1}{2,5} = 0,4$  мг/дел.

В приведенном примере постоянный вес пустого тигля (6,4731 г) был определен сразу же после второго прокаливания; постоянный же вес тигля с осадком  $\text{CaO}$  (6,5593 г) был достигнут только после

четвертого прокаливания. Изменения веса тигля с  $\text{CaO}$  (6,5638, 6,5597, 6,5594 и 6,5593 г) давали право рассчитывать, что при пятом и последующих прокалываниях убыль в весе будет не более 0,0001 г. Но осадок  $\text{CaO}$  прокаливается довольно трудно; другие же осадки обычно показывают постоянный вес уже после третьего и даже второго прокалывания.

Во всяком случае необходимо прокалывать до постоянного веса, т. е. до изменения в весе не более 0,0002 г для большинства осадков или до 0,0004 г для осадков подобных  $\text{CaO}$ .

### Высушивание осадков вместо прокалывания

Вместо прокалывания осадков при высокой температуре нередко применяют высушивание их при сравнительно невысокой или даже при комнатной температуре.

Для такого метода анализа осадок должен быть отфильтрован не на бумажный фильтр, а на стеклянный или асбестовый (см. стр. 120). Такое определение веса осадка применяется обычно для  $\text{AgCl}$  (см. стр. 173) и рекомендуется также и для других осадков:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{HgS}$ . Как видно в этом случае, весовая форма осадка может быть другой, по сравнению с прокаленным осадком.

Следует иметь в виду, что многие вещества, остающиеся в осадке после промывания, которые можно было бы удалять прокалыванием, не могут быть удалены высушиванием осадка. Например, температура кипения крепкой (98,3%) серной кислоты равна 338°. Поэтому, если осадок не прокалывать, а высушивать, серную кислоту надо отмыть. Промывать осадки растворами солей аммония также нельзя, так как температура разложения этих солей довольно высока ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 350°,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 210°). Таким образом в большинстве случаев приходится промывать осадки водой (что связано с потерями осадка) или спиртом. Кроме того, надо иметь в виду, что многие осадки при высушивании удерживают кристаллизационную воду, а также и другие составные части, которые могли бы быть удалены при прокалывании. Так, фосфат магния осаждается обычно в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , но частично может осесть и  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . После прокалывания и того и другого вещества получается одно и то же вещество —  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; при высушивании же осадка содержание кристаллизационной воды, остающейся в осадке, неопределенно, и рассчитывать содержание магния по формуле шестиводной соли нельзя.

Осадок, собранный на стеклянный фильтр, промывают сперва как обычно, а затем тремя порциями по 5 мл 96% спирта (высушенного  $\text{KOH}$ ) и высушивают в токе воздуха (полезно влажность воздуха сделать определенной, пропуская воздух через насыщенный раствор  $\text{CaCl}_2$ ). Выдерживание осадка в эксикаторе в этом случае не производится; осадок взвешивается на фильтре в весовом стаканчике—бюксе.

Высушивание осадков происходит значительно быстрее, чем прокаливание их, и заканчивается обычно через 15 минут.

### Запись результатов анализа

Получив окончательный вес прокаленного и высушенного осадка, производят расчет, пересчитывая сначала вес осадка на интересующую нас составную часть и затем, если требуется, определяя процентное содержание этой части.

#### Пример записи в журнале

##### Определение серы в угле

1. Ход анализа (кратко).

2. Данные:

|  |           |        |
|--|-----------|--------|
| Вес пробирки с углем . . . . .                 | 7,2437    |        |
| Вес пробирки после отсыпания навески . . . . . | 6,2284    |        |
| Навеска угля . . . . .                         | 1,0153    |        |
| Вес тигля пустого . . . . .                    | 1) 5,2347 |        |
|  | 2) 5,2346 | 5,2346 |
| Вес тигля + BaSO <sub>4</sub> . . . . .        | 1) 5,5241 |        |
|  | 2) 5,5241 | 5,5241 |
| Вес BaSO <sub>4</sub> . . . . .                |           | 0,2895 |

3. Расчет

233,4 г BaSO<sub>4</sub> содержат 32,06 г S  
 0,2895 г BaSO<sub>4</sub> " " " " x г S,

откуда

$$x = \frac{0,2895 \cdot 32,06}{233,4} = a \text{ г S}$$

1,0153 г угля содержат a г S  
 100 " " " " y г S,

отсюда

$$y = \frac{a \cdot 100}{1,0153} = \frac{0,2895 \cdot 32,06 \cdot 100}{233,4 \cdot 1,0153} = 3,92\%$$

4. Дата и подпись.

Все расчеты производят с точностью, соответствующей точности анализа (см. стр. 26), до первой сомнительной цифры. Обычно весовой анализ производится с точностью в 0,1% относительных, поэтому вычисления достаточно производить с точностью до четвертой значащей цифры, применяя для этого четырехзначные логарифмы. В тех случаях, когда точность применяемого метода составляет, как в данном примере, около одного относительного процента, вычисления производят с точностью до третьей значащей цифры.

## Глава IV

## ПРИМЕРЫ ВЕСОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

§ 1. Определение Ва<sup>++</sup>

Нейтральный раствор хлористого бария (содержащий не более 0,2 г Ва<sup>++</sup>) разбавляют дистиллированной водой примерно до 70 мл. Последний объем определяют на-глаз, зная емкость стакана, в котором ведется осаждение.

Для этого определения удобны стаканы в 150 или 200 мл, чтобы жидкость после осаждения занимала от половины до трех четвертей всей емкости; из более полных стаканов будет трудно сливать жидкость на фильтр.

## Расчет количества осадителя

Требуется осадить 0,2 г бария, что составляет  $\frac{0,2}{137}$  г-иона Ва<sup>++</sup>; 1 г-ион Ва<sup>++</sup> требует для осаждения 1 г-мол или 2 г-эquiv H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т. е. 1 л 2 н. раствора кислоты.

Следовательно для 0,2 г Ва<sup>++</sup> требуется  $\frac{0,2}{137}$  л или  $\frac{0,2 \cdot 1000}{137} = 1,5$  мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Беря избыток в 100%, отмеривают мензуркой 3 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и разбавляют до 30 мл в небольшом стакане.

К раствору хлористого бария прибавляют 1—2 мл разбавленной (10%-ной) соляной кислоты, которую можно отмерить каплями: 20 капель, отсчитываемых при прибавлении кислоты из стаканчика с носиком (но не из мензурки), составляют около 1,0—1,3 мл.

## Нагревание раствора перед осаждением

Нагревают затем оба стакана (с растворами Ва<sup>++</sup> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на асбестовой сетке до кипения. Раствор Ва<sup>++</sup> нагревают только до начала кипения, т. е. до появления первых пузырьков водяного пара, внимательно следя за тем, чтобы раствор не закипел, так как кипение вызвало бы значительные потери вследствие разбрызгивания.

Удобно нагревать раствор на водяной бане, так как при этом исключается возможность разбрызгивания, но при подобном нагревании не может быть достигнута температура выше 90°, что отразится на качестве осадка.

Осаждение BaSO<sub>4</sub>

Стакан с горячим раствором ВаCl<sub>2</sub> ставят на стол (лучше на бумажку, чтобы стакан не прилип к столу) и прибавляют при энергичном помешивании палочкой горячий раствор серной кислоты примерно по 2—3 капли в секунду.

## Созревание осадка

Когда приливание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окончено, палочку дочиста ополаскивают над стаканом стружкой воды из промывалки, ополаскивают затем верхний край стакана от попавших туда при размешивании частичек  $\text{BaSO}_4$ , накрывают часовым стеклом или стеклянной пластинкой и оставляют стоять. При отсутствии часового стекла или пластинки можно после охлаждения прикрыть стакан чистым листочком бумаги, края которой нужно загнуть вниз, чтобы она не слетела и не открыла бы доступа пыли.

Для лучшего созревания осадок оставляют стоять часов на 12; более продолжительное стояние не вредит.

Если желают ускорить созревание осадка, то стакан с горячим раствором выдерживают на водяной бане при постоянном помешивании в течение 20—30 минут. При помешивании плавающие кристаллы скорее укрупняются (см. стр. 60). Затем снимают стакан с бани, дают остыть до комнатной температуры и фильтруют.

## Отфильтровывание и промывание

Для отфильтровывания  $\text{BaSO}_4$  берут плотный фильтр («синяя ленточка») и аккуратно укладывают его в воронку (см. стр. 132).

Прозрачную отстоявшуюся жидкость декантируют на фильтр, промывают осадок еще два декантацией, беря каждый раз по 25—30 мл промывной жидкости, затем переносят его на фильтр (см. стр. 134) и, наконец, промывают окончательно на фильтре до исчезновения следов  $\text{Cl}'$  в промывных водах, для чего испытывают собранные в чистую пробирку 2—3 мл фильтрата примерно 5 каплями раствора  $\text{AgNO}_3$  (или  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ). Не должна появляться не только муть, но даже и опалесценция.

## Промывная жидкость

В качестве промывной жидкости берут очень разбавленную серную кислоту (примерно 2—4 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 200 мл воды). Ионы  $\text{SO}_4^{''}$  понижают растворимость  $\text{BaSO}_4$ . Окончательное промывание осадка на фильтре (один-два раза) производится 1%-ным раствором азотно-кислого аммония (3 мл 33%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на 100 мл воды). Это промывание имеет целью удалить из осадка и фильтра серную кислоту, иначе при последующем высушивании фильтр станет хрупким и при перенесении его в тигель можно рассыпать осадок. Промывание ведется на холоду, т. е. жидкостью, имеющей обычную комнатную температуру.

Воронку с промытым осадком накрывают чистым листочком бумаги (загнуть края, чтобы она не слетела) или небольшим часовым стеклом и ставят в сушильный шкаф, предназначенный для сушки осадков в воронке (см. стр. 137).



## Прокаливание

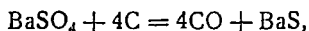
Чисто промытый тигель прокаливают в тех же условиях, в каких будет прокаливаться осадок  $\text{BaSO}_4$ , т. е. в пламени газовой горелки. Повторным прокаливанием убеждаются в постоянстве веса тигля.

Прокаленный тигель ставят на чистую стеклянную пластинку или на кусок глянцевитой бумаги (лучше черной) и переносят в него осадок вместе с фильтром (см. стр. 140). В случае, если несколько крупинок осадка упадут на бумагу, их стряхивают в перенесенный на треугольник (на кольцо штатива) тигель, снимая прилипшие к бумаге частички очень маленьким кусочком беззольного фильтра, который помещают затем тоже в тигель.

Фильтр сжигают медленно, нагревая тигель неполным пламенем горелки, которую держат в руке. В случае, если фильтр вспыхнет пламенем, что весьма нежелательно вследствие возможных потерь, горелку немедленно убирают.

Прокаливание  $\text{BaSO}_4$  выгодно производить в наклонно поставленном тигле. Тигель ставят наклонно, упирая его доньшко в середину одной из фарфоровых трубок треугольника. Горелку устанавливают под дном тигля, сместив ее несколько вбок, чтобы не весь тигель был охвачен пламенем; иначе через нижний, наклоненный край тигля внутрь его будет попадать не чистый воздух, а продукты горения газа.

Остающиеся частицы угля могут восстановить часть  $\text{BaSO}_4$  по реакции:



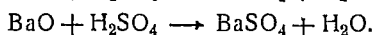
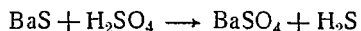
что неизбежно приведет к слишком низким результатам.

Попадающий же в тигель воздух будет немедленно снова окислять  $\text{BaS}$  в  $\text{BaSO}_4$ .

Прокаливание при более высокой температуре, чем температура газовой горелки, может разложить часть осадка по реакции:



Если все-таки часть  $\text{BaSO}_4$  восстановилась до  $\text{BaS}$ , что иногда бывает заметно по изменению чисто белого цвета осадка в зеленоватый, то в остывший тигель прибавляют 2—3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затем осторожно нагревают под тягой до прекращения выделения тяжелых белых паров ( $\text{SO}_3$ ); причем горелку избегают ставить под тиглем, а держат в руке, то поднося пламя к тиглю, то снова удаляя его:



При удалении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  могут быть потери осадка вследствие разбрызгивания, поэтому обработку  $\text{H}_2\text{SO}_4$  надо применять лишь в крайнем случае и очень осторожно.

После полного удаления избытка серной кислоты осадок снова прокаливают при указанных условиях.

Часто рекомендуемая обработка осадка азотной кислотой обычно не достигает цели.

Убедившись в постоянстве веса тигля с прокаленным осадком, производят расчет.

## § 2. Определение $Al^{+++}$

### 1. Метод осаждения аммиаком

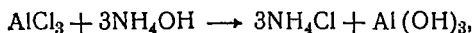
Слабокислый раствор, как это обычно бывает при анализе хлористого или азотнокислого алюминия, содержащий около 0,05 г алюминия, разбавляют водой, примерно до 125 мл, в стакане, емкостью на 200—300 мл, прибавляют туда 5 мл 10%-ного раствора  $NH_4Cl$  и нагревают на водяной бане.

Можно отдельно нагреть воду до кипения и влить в раствор, содержащий  $Al^{+++}$ . \*

Вычислять количество аммиака, необходимого для осаждения  $Al^{+++}$ , не приходится, так как неизвестно количество свободной кислоты в растворе. Если известно, что количество свободной кислоты велико, то выгодно перед разбавлением нейтрализовать большую часть кислоты прибавлением по каплям 10%-ного раствора аммиака до тех пор, пока выделяющийся в месте падения капель осадок  $Al(OH)_3$  не будет с трудом растворяться при помешивании палочкой. В этом случае прибавление  $NH_4Cl$  будет не только излишним, но даже вредным, потому что в присутствии очень большого количества аммонийных солей осадок  $Al(OH)_3$  будет несколько растворяться.

### Осаждение $Al(OH)_3$

Аммиак осаждает алюминий по реакции:



хотя, в сущности говоря, гидрат окиси алюминия образуется вследствие гидролиза, если свободная кислота, выделившаяся при этом,

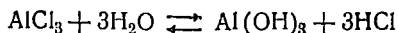
---

\* Н. А. Тананаев предлагает осаждать  $Al^{+++}$  не из разбавленного раствора, как в данном случае, а из концентрированного, так как в этом случае получается более плотный и легче фильтруемый осадок. Вероятно, при этом осадок захватывает несколько большее количество загрязнений, так как осаждение происходит при большей концентрации всех солей.

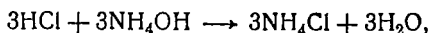
При осаждении  $Al^{+++}$  по этому способу раствор разбавляют водой перед осаждением меньше, чем обычно, — не до 125 мл, а, например, до 50 мл. Остальное количество горячей воды добавляют после осаждения.

При обычном анализе сложных веществ (например, при анализе силиката), алюминий осаждают (вместе с железом и титаном) из разбавленного раствора.

будет связываться аммиаком:

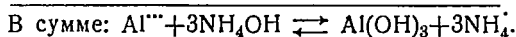
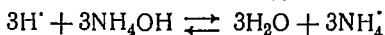
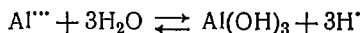


и

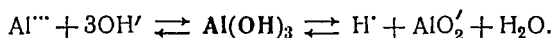


что в сумме и дает вышеприведенную реакцию.\*

В ионном виде эти уравнения напишутся следующим образом:



Осаждение  $Al^{+++}$  затрудняется тем, что как недостаток, так и избыток аммиака весьма вреден.  $Al(OH)_3$  — соединение амфотерное и, следовательно, в растворе диссоциирует и как основание и как кислота:

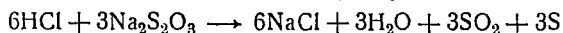
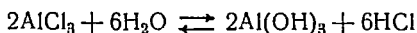


При осаждении  $Al^{+++}$  реакция идет слева направо. При недостатке аммиака гидроксильных ионов будет недостаточно, и часть алюминия останется в растворе в виде  $Al^{+++}$ . При избытке аммиака реакция не остановится на образовании  $Al(OH)_3$ , но может пойти и дальше, вправо, в сторону образования иона  $AlO_2^-$ , со связыванием ионов  $H^+$ . Степень растворения будет тем больше, чем больше концентрация ионов  $OH^-$ . Если бы в растворе было много ионов  $OH^-$ , то процесс растворения мог бы дойти до конца (действительно в растворе сильной щелочи осадок гидрата окиси алюминия растворим чрезвычайно легко). В растворе аммиака в виде ионов находится лишь около 1% общего числа молекул, поэтому концентрация  $OH^-$  в таком растворе недостаточна для полного растворения осадка, но все же может привести к большим потерям.

Чтобы избежать этого, аммиак прибавляют по каплям в виде слабого (например 2%-ного) раствора и только до очень слабого запаха. Кроме того, понижают степень диссоциации неизбежно введенного избытка аммиака присутствием ионов  $NH_4^+$ , для чего и прибавляют раствор  $NH_4Cl$ .

Для более точного определения необходимого количества аммиака часто рекомендуют применять различные индикаторы. Например, можно добавлять к раствору  $Al^{+++}$  несколько капель раствора метилового

\* Хлористый водород можно нейтрализовать и другим способом, например, тиосульфатом натрия:



или смесью подкислого и иодноватокислого калия:



красного и прибавление аммиака заканчивать при изменении окраски раствора от одной капли аммиака из красной в желтую; в присутствии фенолового красного прибавление аммиака заканчивают при переходе окраски из желтой в оранжевую (не красную). Применение этих индикаторов основано на том, что при осаждении  $Al^{+++}$  минимальная растворимость осадка лежит при концентрации гидроксильных ионов около  $10^{-7}$  г-ион/л (рН между 6,5 и 7,5). При меньшей концентрации  $OH'$  (т. е. при меньшем рН) алюминий остается в растворе в виде  $Al^{+++}$ , а при большей — в виде  $AlO_2'$ . Применяемые индикаторы изменяют окраску именно при значениях рН около 7.

### Значение прибавки $NH_4Cl$

0,01 н. раствор  $NH_4OH$  диссоциирован примерно на 5% (при температуре осаждения алюминия), но в присутствии большого количества ионов  $NH_4'$  степень его диссоциации резко уменьшается.

И, действительно, если согласно уравнению:

$$\frac{[NH_4'] \cdot [OH']}{[NH_4OH]} = K$$

резко увеличить концентрацию ионов аммония  $[NH_4']$ , то почти во столько же раз уменьшится концентрация ионов гидроксила  $[OH']$ . В нашем случае концентрация ионов аммония  $[NH_4']$ , соответствующая  $NH_4Cl$  как прибавленному нами, так и образовавшемуся при нейтрализации свободной кислоты и при разложении  $AlCl_3$ , примерно в 200 раз больше концентрации ионов аммония, соответствующей 0,01 н. раствору аммиака в чистой воде, а потому концентрация ионов гидроксила будет в 200 раз меньше, т. е. степень диссоциации аммиака будет порядка 0,03%.

Хотя аммиак и присутствует, что можно констатировать по запаху, но степень его диссоциации настолько мала, что он не может в заметных количествах перевести  $Al(OH)_3$  в алюминат или пептизировать осадок с образованием коллоидного раствора.

### Техника осаждения и фильтрования

Приступать к осаждению ионов  $Al^{+++}$  можно, только имея достаточно времени для работы, потому что осаждение, декантирование, перенесение на фильтр и окончательное промывание должны быть непременно проведены в один прием, т. е. без перерывов.

Предварительно нагревают раствор на сетке или на водяной бане почти до кипения (примерно до  $90^\circ$ ), ставят стакан на стол и осторожно осаждают гидрат окиси алюминия 2%-ным раствором аммиака, прибавляя последний по каплям до чуть ощутимого запаха, при хорошем помешивании раствора.

Во избежание опасности прилить избыток аммиака можно добавить в раствор 1—2 капли раствора метилового красного или фенолового красного и приливать аммиак до изменения их окраски (см. выше). После осаждения полезно продержать раствор в течение 2—3 мин. при слабом нагревании.

Фильтрование и промывание осадка нужно вести при температуре, возможно близкой к  $100^\circ$ , во избежание образования коллоидного раствора. Для этого стакан с осадком помещают внутрь горячей водяной бани.

Когда  $\text{Al}(\text{OH})_3$  осядет (что произойдет через 5—20 минут), прозрачную жидкость сливают на прогретый горячей водой рыхлый девятисантиметровый фильтр (желательна «черная» или «красная ленточка», несколько хуже «белая ленточка»). При этом со стаканом обращаются по возможности осторожно, чтобы не взмутить осадка. Декантацию проводят возможно полнее, т. е. стараются слить как можно больше прозрачного раствора; не следует допускать проскакивания осадка на фильтр, так как это может во много раз замедлить фильтрование.

Осадок заливают примерно 50 мл кипящей промывной жидкости; затем снова декантируют по отстаиванию и т. д. Декантирование повторяют 4 раза и только после этого переводят осадок на фильтр, доканчивая там его промывание кипящей промывной жидкостью до исчезновения реакции на ион  $\text{Cl}'$ .

Несмотря на всю неприятность промывания декантированием, последнее необходимо провести 4 или даже 5 раз. В противном случае в осадке останется много примесей (например примесь  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при осаждении  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из раствора квасцов), которые и не удастся отмыть полностью на фильтре. Оставшиеся в результате в осадке щелочные соли при прокаливании будут очень медленно испаряться, но, к сожалению, не полностью. Работающий затратит очень много времени для достижения постоянства веса (обычно после 5-го или 7-го прокаливании), который все-таки будет слишком большим, за счет неиспарившихся щелочных солей. Если декантация идет плохо и раствор охлаждается, то, в крайнем случае, осадок переносят на фильтр и тщательно промывают при перемешивании его на фильтре струей воды из промывалки.

### Промывная жидкость

В качестве промывной жидкости берут 15 мл 33%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 10—15 капель 2%-ного раствора аммиака на 500 мл воды. Промывную жидкость следует держать все время очень слабо кипящей.

Азотнокислый аммоний прибавляют к воде, чтобы ввести туда сильный электролит, препятствующий образованию коллоидного раствора  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Реакция  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , как соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, не будет точно нейтральной, а слегка кислой. Прибавка аммиака изменяет реакцию промывной жидкости до слабощелочной.

### Проверка на полноту осаждения

Далее необходимо убедиться (это можно сделать и на другой день), что в фильтрате отсутствует алюминий. Алюминий может оказаться в фильтрате по двум причинам: либо было прилито слишком мало аммиака и его не хватило для осаждения всего алюминия, либо аммиака было слишком много и образовалось заметное количество алюмината.

Для проверки прибавляют 5 капель разбавленной соляной кислоты и, нагрев содержимое стакана до кипения, прибавляют по каплям 2%-ный аммиак, также до очень слабого запаха.

Если после 5-минутного стояния не будет обнаружен осадок, то раствор можно вылить. Замеченный же осадок отфильтровывают, применяя новый фильтр, и после достаточного промывания на фильтре (проба на ион  $\text{Cl}'$ ) сжигают вместе с первым фильтром.

### Прокаливание осадка

Осадок после высушивания сжигают вместе с фильтром в тигле, предварительно прокаленном до постоянного веса. Фильтр сжигают на газовой горелке. Заканчивают прокаливание в тигельной печи (или в пламени паяльной горелки) в течение примерно 30 мин. после выгорания последних частиц угля.

### Особенности прокаливания и взвешивания $\text{Al}_2\text{O}_3$

И в печи, и в эксикаторе тигель следует держать закрытым крышкой: в первом случае для защиты от осколков шамота, во втором — от поглощения паров воды, так как прокаленный в указанных условиях осадок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заметно гигроскопичен.

Взвешивают тигель, как обычно, без крышки, причем вес получается заметно преувеличенным за счет поглощения воды во время взвешивания. Чтобы свести эту ошибку к минимуму, при последующих взвешиваниях сперва ставят гири и сажают гусарик соответственно первому результату взвешивания и только после этого извлекают тигель из эксикатора и взвешивают.

Таким образом удастся сократить время, потребное для взвешивания, а вместе с тем и уменьшить ошибку вследствие гигроскопичности окиси алюминия.

При взвешивании окиси алюминия не следует применять метод определения двух точек равновесия — точки перегруза и точки недо-

груза: за этот промежуток времени вес осадка может измениться. Достаточно определить одну из этих точек и рассчитать вес по заранее известной чувствительности весов (ср. запись веса  $CaO$ , стр. 142).

Прокаливание ведут до постоянного веса (допустимо расхождение в 0,0001 и, в крайнем случае, в 0,0002 г), но не менее трех раз, так как результаты первого взвешивания явно ненадежны. Лишь в случае прокаливания при  $1200^{\circ}$  и выше окись алюминия не должна быть гигроскопична, но все же и в этом случае взвешивание ведут быстро.

## 2. Метод осаждения оксидом

К слабо солянокислому раствору, содержащему не более 0,1 г  $Al_2O_3$  и разбавленному до 100—150 мл, прибавляют 30 мл раствора оксинацетата. Для приготовления этого раствора 3 г оксина растворяют в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до 100 мл и прибавляют к нему по каплям аммиак до появления мути, которую затем растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты.

Исследуемый раствор с оксинацетатом нагревают до кипения и переносят на кипящую водяную баню. Для выделения осадка оксихинолината алюминия необходимо понизить концентрацию водородных ионов в растворе, что достигается прибавлением уксуснонатриевой (или аммониевой) соли, т. е. повышением концентрации  $CH_3COO'$ . Прибавляют по каплям 2 н. раствор ацетата до не исчезающей мути; затем делают перерыв на 1 мин. или несколько больше, чтобы дать возможность выпавшему аморфному осадку оксихинолината превратиться в кристаллический. После этого можно прибавить остальное количество ацетата, а именно 50 мл, считая на 0,1 г  $Al_2O_3$ . Смесь оставляют стоять на водяной бане в течение 10 минут, а затем приступают к фильтрованию.

Над зеленовато-желтым осадком  $Al(C_9H_6ON)_3$  раствор должен быть окрашен в желтый цвет, что подтверждает наличие избытка оксина.

Осадок отфильтровывают либо на бумажном фильтре, когда предполагают прокаливать осадок, либо на стеклянном тигле для фильтрования (который можно заменить тиглем Гуча с асбестом), когда имеют в виду взвешивать высушенный осадок.

Прозрачный желтый или оранжево-желтый фильтрат часто мутнеет или вследствие выпадения оксихинолината алюминия, который иногда не успевает полностью выкристаллизоваться, или самого оксина, который в холодной воде растворяется значительно меньше, чем в горячей. Для проверки нагревают замутившийся фильтрат до кипения. Если муть при кипячении совершенно исчезнет, то это будет доказательством, что весь алюминий выпал в осадок и что был взят слишком большой избыток оксинхинолинацетата.

Промывание оксихинолината алюминия производят сперва небольшим количеством горячей воды, а затем холодной водой до полного



обесцвечивания стекающей с фильтра промывной воды. Растворимость осадка в горячей воде настолько ощутительна, что может привести к заметной потере; только пока имеется значительный избыток оксина, промывание горячей водой не опасно.

Промытый осадок оксихинолината (на стеклянном фильтре или в тигле Гуча) высушивают при  $130^{\circ}$  до постоянного веса. Слишком высокой температуры в сушильном шкафу необходимо избегать из-за возможного частичного разложения осадка. По весу осадка  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  вычисляют вес алюминия, который составляет  $5,87\%$  от веса оксихинолината.

В то время как оксихинолинаты многих металлов или не содержат кристаллизационной воды, или отдают ее легко при  $100-130^{\circ}$ , имеется еще ряд других оксихинолинатов, которые либо совершенно не могут быть высушены при этой температуре, либо требуют столь продолжительного высушивания, что разложение их принимает вполне ощутимые размеры. В таких случаях приходится прокаливать осадок оксихинолината и определять вес полученной окиси металла.

При этом поступают следующим образом. Фильтр с промытым оксихинолинатом сперва высушивают, а затем прокаливают в предварительно взвешенном тигле под слоем безводной щавелевой кислоты, которой берут около 3 г. Щавелевая кислота разлагает проходящие сквозь ее слой пары оксихинолинатов и связывает металлы в виде оксалата, снова дающего при прокаливании окись. Щавелевую кислоту необходимо предварительно проверить на отсутствие минеральных примесей: при прокаливании 3 г ее во взвешенном тигле не должно остаться золы, которая могла бы быть обнаружена взвешиванием (т. е. не более  $0,0001$  г).

Высушивание фильтра с оксихинолинатом проводят очень осторожно; затем очень медленно повышают температуру до полного сгорания частичек угля. В случае необходимости (как, например, при определении алюминия) прокаливание заканчивают при максимально высокой температуре, чтобы полностью обезводить полученную окись и сделать ее менее гигроскопичной.

Некоторые оксихинолинаты (например, индия или галлия) настолько летучи, что даже прокаливание со щавелевой кислотой не предохраняет от потерь. В таких случаях необходимо определять вес высушенного оксихинолината или заканчивать анализ каким-либо объемным методом (см. стр. 385).

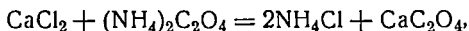
В заключение необходимо указать, что оксин — реактив весьма дорогой. Поэтому при массовых анализах необходимо позаботиться о регенерации его. Высушенные осадки оксихинолината алюминия растворяют в  $10\%$ -ной соляной кислоте с некоторой добавкой спирта, значительно ускоряющего растворение. Растворы эти собирают и, когда их наберется достаточное количество, подвергают переработке. Для этого превращают солянокислый раствор в уксуснокислый прибавкой избытка уксуснонатриевой соли. Прибавлением раствора  $\text{CuSO}_4$

осаждают оксин в виде  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2$ , отфильтровывают и слегка промывают. Точно так же из собираемых фильтратов и промывных вод при определении алюминия (и других металлов) осаждают оксин в виде медной соли.

Оксихинолилат меди растворяют в соляной кислоте; медь осаждают далее сероводородом и отфильтровывают. Из фильтрата сперва удаляют выпариванием сероводород; затем после нейтрализации содой, применяя избыток последней, отгоняют оксин с водяным паром.

### § 3. Определение $\text{Ca}^{++}$

Кальций можно осадить оксалатом аммония по реакции:



но осадок получается при этом в виде чрезвычайно мелких кристаллов, сросшихся в друзы. С одной стороны, такой осадок будет проходить через поры фильтра или, в лучшем случае, закупоривать их и сильно замедлять фильтрацию, а, с другой стороны, такой осадок очень трудно хорошо промыть.

Для уяснения этого явления сперва рассчитывают, какова растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в чистой воде, зная, что его произведение растворимости

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Концентрация ионов кальция  $[\text{Ca}^{++}]$  будет равна концентрации оксалат-ионов,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]$ , если имеется раствор  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в воде:

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{20 \cdot 10^{-10}} = 4,47 \cdot 10^{-5},$$

т. е. в 1 л раствора содержится  $4,47 \cdot 10^{-5}$  грамм-молекул  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в виде ионов. Пересчитывают это количество на граммы, зная, что молекулярный вес  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  — 128,1:

$$4,47 \cdot 10^{-5} \cdot 128,1 = 5,73 \cdot 10^{-3} = 0,0057 \text{ г.}$$

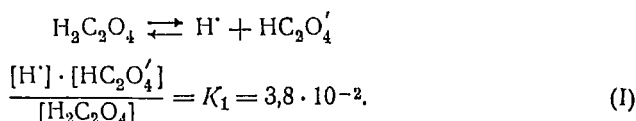
При температуре осаждения, равной 90—95°, растворимость примерно вдвое больше.

Казалось бы, при такой сравнительно высокой растворимости кристаллы могут «вырасти» в крупные. На самом же деле, вследствие некоторого запаздывания выпадения кристаллов, в раствор успевают ввести достаточно большой избыток ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ , чем резко снижается растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , вследствие чего  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и выпадает в виде очень мелких кристаллов.

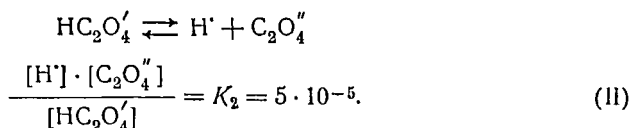
#### Получение более крупных кристаллов

Для получения более крупных кристаллов осаждение ведут следующим образом. Раствор хлористого кальция подкисляют соляной кислотой, приливают к нему раствор щавелевой кислоты и только после этого нейтрализуют свободную кислоту аммиаком.

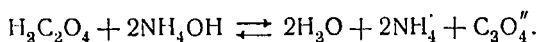
Щавелевая кислота относится к числу средних по силе кислот, так как ее константа диссоциации равна  $3,8 \cdot 10^{-2}$ :



Не представляющий в данном случае интереса анион  $\text{HC}_2\text{O}_4'$  в свою очередь диссоциирует:



Получающийся при этом анион  $\text{C}_2\text{O}_4''$  необходим для осаждения иона  $\text{Ca}^{++}$ , но, как указывают константы диссоциации, концентрация ионов  $\text{C}_2\text{O}_4''$  является небольшой величиной. Прибавка свободной соляной кислоты (т. е. ионов  $\text{H}^+$ ) понижает концентрацию ионов  $\text{C}_2\text{O}_4''$  до столь малой величины, что, несмотря на значительную концентрацию ионов  $\text{Ca}^{++}$  в растворе, произведение растворимости для  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (равное  $2 \cdot 10^{-9}$ ) не достигается, и осадок не образуется. Прибавляя аммиак, сперва нейтрализуют избыток соляной кислоты, а затем и щавелевой, переводя ее в сильно диссоциированный оксалат аммония по схеме:



Концентрация  $\text{C}_2\text{O}_4''$  становится достаточной для достижения произведения растворимости для  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , и эта соль начинает выпадать в осадок. Так как в данном случае происходит постепенное понижение растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , то соль выпадает в осадок в виде сравнительно крупных кристаллов.

Учитывая сравнительно значительную растворимость осадка в чистой воде (0,0060 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  или 0,0069 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 1 л), промывание необходимо вести с прибавкой одноименного иона ( $\text{C}_2\text{O}_4''$ ).

Подкисляя раствор перед приливанием раствора щавелевой кислоты, всегда рискуют прилить слишком много соляной кислоты. Вследствие обратимости реакции растворения, количество кислоты, потребное для растворения осадка, должно быть значительно больше, чем это соответствует стехиометрическому соотношению, выводимому из уравнения реакции. Это количество вычисляется из произведения растворимости осадка и константы диссоциации щавелевой кислоты (см. стр. 52 и 209, задачи 54 и 55). Часто количество кислоты в исследуемом растворе неизвестно, нейтрализация ее отнимает слишком много времени, а потому выгоднее поступать, как описано ниже.

## Техника осаждения

К раствору хлористого (или азотнокислого) кальция, содержащему не более 0,1 г кальция, прибавляют 35 мл 0,5 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  [содержащего 3,5%  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. Выпавший осадок растворяют в  $\text{HCl}$ , прибавляя ее по каплям и избегая большого избытка. Разбавив водой до 100 мл, нагревают на сетке до 70—80° и осаждают  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при энергичном размешивании, прибавляя по каплям (1—2 в секунду) с некоторыми интервалами разбавленный водой (1:1) 10%-ный раствор аммиака. Аммиак прибавляют до заметного, не очень слабого запаха.

Отфильтровывать осадок лучше всего на следующий день, но ни в коем случае не раньше, чем через 6 часов после осаждения, чтобы осадок успел полностью выпасть из раствора и достаточно созреть.

Нагревание стакана с выпавшим осадком на водяной бане в течение двух часов сразу же после осаждения заметно улучшает качество осадка и может заменить длительное выдерживание осадка.

## Отфильтровывание и промывание

Фильтр берут плотный («синяя ленточка»), желательно 7 см в диаметре. Прозрачную отстоявшуюся жидкость декантируют на фильтр, промывают осадок еще раз три декантацией, переводят его на фильтр и заканчивают промывание на фильтре все той же холодной промывной жидкостью (3,5%-ный раствор оксалата аммония, разбавленный в десять — двадцать раз дистиллированной водой) до полного исчезновения иона  $\text{Cl}'$  в промывных водах. Когда полагают, что промывание закончено, собирают около 5 мл промывной воды в пробирку, разбавляют равным объемом 2 н.  $\text{HNO}_3$  и прибавляют около 1 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . При прибавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  не должно образовываться мути; опалесценция же допустима. Параллельным опытом с промывной жидкостью из промывалки убеждаются в чистоте ее, т. е. в отсутствии в ней  $\text{Cl}'$ .

## Прокаливание

Промытый осадок перед прокаливанием следует просушить.

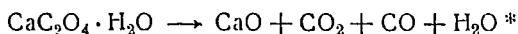
Так как осадок щавелевокислого кальция сначала прокаливают в тигельной печи, затем взвешивают в бюксе или в закрытом тигле, то пустой тигель прокаливают также в тигельной (или муфельной) печи и взвешивают с крышкой или поместив в бюкс.

Прокаленному вместе с крышкой тиглю дают сперва несколько остыть на треугольнике, помещенном на кольцо штатива, затем охлаждают в эксикаторе рядом с открытым бюксом. Спустя 5 минут переносят тигель в бюкс, закрывая последний крышкой. В обоих случаях как при взвешивании пустого тигля, так и при взвешивании тигля

с осадком приходится перед взвешиванием выжидать минут 40—60, так как иначе результаты взвешивания могут оказаться слишком низкими (теплый тигель).

Фильтр помещают в тигель вместе с осадком и сжигают в пламени газовой горелки. После сжигания тигель осторожно прокаливают еще некоторое время, чтобы избежать разбрасывания осадка, вследствие слишком бурного выделения газов и паров воды.

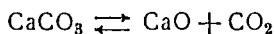
При прокаливании осадка и фильтра происходит разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



Если принять во внимание, кроме сказанного выше, еще образование продуктов коксования фильтра и наличие гигроскопической воды, то необходимость осторожности при сжигании фильтра, особенно в начале прокаливания, — становится вполне понятной.

Когда уголь выгорел, тигель прокаливают около часа в тигельной печи, приподнимая, примерно, через каждые 5 минут крышку печи и крышку тигля, чтобы дать возможность удалиться скопившемуся в тигле углекислому газу.

Разложение углекислого кальция



есть процесс обратимый, а потому оно дойдет до конца только в том случае, если мы позаботимся об удалении углекислого газа или, иначе говоря, об уменьшении его концентрации внутри тигля.

По закону действующих масс:

$$\frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K.$$

Уменьшение концентрации  $\text{CO}_2$ , т. е.  $[\text{CO}_2]$ , должно увеличивать количество  $\text{CaO}$  за счет уменьшения количества  $\text{CaCO}_3$ . Константа  $K$  — величина постоянная только при данной определенной температуре, с повышением температуры она резко возрастает, т. е. разложение  $\text{CaCO}_3$  идет полнее. Поэтому и для полного разложения  $\text{CaCO}_3$  нужна высокая температура электрической печи ( $1200^\circ$ ).

Хотя паяльные горелки (бензиновые или газовые) и дают почти такую же температуру, как и печи, но они менее пригодны для прокаливания  $\text{CaCO}_3$ , потому что в продуктах горения бензина или газа, охватывающих весь тигель, содержится много углекислого газа; парциальное давление его внутри тигля не сможет стать ниже некоторой определенной величины, в результате чего часть  $\text{CaCO}_3$  останется неразложенной.

\* Разложение  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при этом происходит в две стадии: при  $450\text{—}525^\circ$  образуется  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CO}$ , а при  $900\text{—}1200^\circ$   $\text{CaCO}_3$  разлагается на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  (см. стр. 81).

## Взвешивание осадка

Оксид кальция очень гигроскопичен и, кроме того, поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха, поэтому взвешивание тигля с крышкой следует производить быстро (см. стр. 152) и не задерживать тигля слишком долго в эксикаторе перед взвешиванием, потому что крышка накрывает тигель весьма неплотно, только защищая его от излишней циркуляции воздуха; поэтому стояние тигля в эксикаторе сверх положенных 40—50 минут вызовет значительное увеличение в весе осадка  $\text{CaO}$  за счет паров воды и углекислого газа внутри эксикатора. Чтобы поглощение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  осадком уменьшить, следует при взвешивании тигель с осадком поместить в стаканчик с хорошо закрываемой стеклянной пробкой — бюкс.

Взвешивая тигель в бюксе, надо позаботиться о том, чтобы прикосновением руки не прогреть воздуха в бюксе (см. стр. 117), а потому бюкс следует брать из эксикатора и ставить на чашку весов тигельными щипцами. Если же по необходимости бюкс берут руками, то касаться его можно только кончиками пальцев и ставить на весы возможно скоро, не держа долго в руке.

Если шлиф бюкса очень хорошо притерт, то возможно, что воздух в нем окажется несколько разреженным, и полученный вес будет преуменьшенным. В таких случаях необходимо, прежде чем поставить бюкс на чашку весов, слегка приоткрыть на долю секунды крышку бюкса, чтобы довести давление воздуха в нем до атмосферного.

Так как осадок при взвешивании все же поглощает из воздуха пары воды и  $\text{CO}_2$ , первое взвешивание производят возможно быстро с точностью до 1 мг. Затем тигель прокаливают вторично в течение 30 минут и после охлаждения снова взвешивают, но уже заранее поместив на чашку весов все гирьки, потребовавшиеся при первом взвешивании. Затем, быстро передвигая гусарик, устанавливают десятые доли миллиграмма. Прокаливание продолжают до получения постоянного веса (расхождение не свыше 0,0003 г), что редко достигается и после третьего прокаливания, так как этот осадок — один из наиболее трудно прокаливаемых.

Значительно проще определить ион  $\text{Ca}^{++}$  в виде  $\text{CaSO}_4$ , для чего, как указано выше, осаждают кальций оксалатом аммония и после отфильтровывания, промывания и высушивания осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, прокаленный предварительно на горелке Теклу. Фильтр сжигают на этой же горелке, и после *полного охлаждения* тигля (на что надо обратить серьезное внимание) образовавшуюся отчасти окись кальция,  $\text{CaO}$ , гасят весьма осторожно водой, что лучше провести, поставив холодный тигель на стеклянную пластинку и накрыв его мокрым изнутри большим стаканом. Через 30 минут почти вся  $\text{CaO}$  превратится в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Далее прибавляют небольшой избыток разбавленной серной кислоты и содержимое тигля выпаривают досуха на водяной

бане. Тигель в продолжение выпаривания должен стоять на платиновом или, в крайнем случае, на фарфоровом кольце бани, но не на обычном медном. Избыток серной кислоты удаляют под тягой весьма осторожным нагреванием на небольшом пламени горелки Теклу, которую держат наклонно в руке, то на долю секунды касаясь тигля пламенем, то снова отводя пламя на несколько секунд. Когда тяжелые белые пары перестанут выделяться, горелку подставляют под тигель и прокаливают его 5 минут до очень слабого темнокрасного каления. Слишком высокой температуры необходимо избегать, ввиду того, что  $\text{CaSO}_4$  разлагается на  $\text{CaO} + \text{SO}_3$  значительно легче, чем  $\text{BaSO}_4$ .

После достаточного охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают и, прибавив одну каплю концентрированной серной кислоты, снова удаляют избыток ее; прокалив еще 5 минут, убеждаются в постоянстве веса.

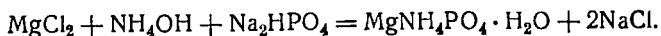
Еще проще перевести  $\text{CaO}$  в  $\text{CaSO}_4$  концентрированной серной кислотой. Для этого озоление фильтра проводят при возможно низкой температуре; в совершенно охлажденный тигель прибавляют три капли концентрированной серной кислоты; далее изгоняют под тягой избыток кислоты, что необходимо проделать чрезвычайно осторожно, и, наконец, слегка прокаливают тигель в течение 5 минут. Повторная обработка одной каплей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим прокаливанием необходима.

Вместо прокаливания оксалата кальция иногда рекомендуется его высушивать и затем взвешивать в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; в этом случае осадок фильтруют на стеклянном фильтре (см. стр. 120), соединенном с толстостенной колбой и водоструйным насосом для отсасывания воздуха. Осадок промывают сперва, как обычно, раствором оксалата аммония, затем небольшим количеством воды, а затем ацетоном или высушенным спиртом (3 раза по 5 мл) и высушивают при комнатной температуре в токе воздуха или при  $110^\circ$  около 1 часа.

## § 4. Определение $\text{Mg}^{++}$

### 1. Метод осаждения фосфатом

Магний осаждается фосфатом натрия в присутствии аммиака в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в горячем растворе или в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на холоду:



Для получения крупнокристаллического осадка осаждение  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  производится из возможно горячего раствора, содержащего уже ион  $\text{PO}_4^{---}$  и свободную соляную кислоту, слабым раствором аммиака, который прибавляют медленно до очень слабощелочной реакции. После полного осаждения к раствору прибавляют некоторое



количество крепкого аммиака, чтобы довести концентрацию до 2—2,5%.

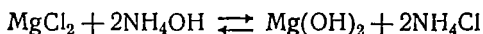
Слишком раннее прибавление крепкого аммиака вызывает обычно выпадение очень мелкого осадка — возможно основных фосфатов магния.

Осаждение производят либо из возможно горячего раствора (в этом случае крепкий аммиак прибавляют лишь после охлаждения раствора), либо наоборот, из холодного раствора, и полученный осадок переосаждают. Второй метод значительно длительнее, но дает лучшие результаты.

В этом параграфе дан, главным образом, метод осаждения  $Mg^{++}$  из горячего раствора. Метод осаждения его из холодного раствора с переосаждением дан на стр. 171.

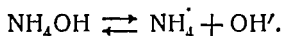
### Значение прибавки $NH_4Cl$

Чтобы аммиак не мог осадить часть ионов магния в виде гидрата окиси по уравнению:



к раствору прибавляют предварительно достаточное количество ионов  $NH_4^+$  (например в виде  $NH_4Cl$ ) для снижения степени диссоциации аммиака.

Аммиак является слабым основанием и диссоциирует на ионы  $NH_4^+$  и  $OH^-$  по схеме:



Концентрации ионов и молекул связаны уравнением:

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Прибавка значительного количества сильно диссоциированного хлористого аммония резко увеличит концентрацию ионов аммония  $[NH_4^+]$ , вследствие чего концентрация ионов гидроксила резко понизится за счет некоторого увеличения концентрации недиссоциированных молекул, и произведение растворимости:

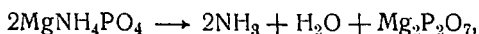
$$PR = [Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

не может быть достигнуто, и, следовательно, осадок  $Mg(OH)_2$  при медленном прибавлении слабого раствора аммиака не образуется.

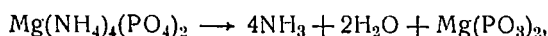
Но при быстром приливании аммиака, в особенности крепкого, гидрат окиси магния все-таки может образоваться и, не успев раствориться в  $NH_4Cl$ , останется в виде примеси к осадку. Кроме образования  $Mg(OH)_2$  здесь возможно также выпадение  $Mg_3(PO_4)_2$ , а также основных фосфатов магния и соосаждение кислых и средних солей фосфорной кислоты и  $Mg^{++}$  или  $NH_4^+$ .

Соосаждение  $Mg(OH)_2$  и  $Mg_3(PO_4)_2$  приводит к пониженным результатам определения магния.

Однако необходимо избегать очень большого избытка ионов  $NH_4^+$ , так как в этом случае может отчасти образоваться осадок состава  $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$  [т. е. —  $MgNH_4PO_4 + (NH_4)_3PO_4$ ], вместо осадка состава  $MgNH_4PO_4$ . В то время как последняя соль дает при прокаливании пирофосфорномагниевою соль:



первая соль дает метафосфорномагниевою соль:



которая при последующем прокаливании превращается в пиромасоль, \* но, к сожалению, не полностью. Полученный осадок явится неопределенной смесью этих двух солей, и нельзя будет вычислить содержащееся в нем количество магния. Если же вычислять содержание  $Mg$ , считая, что прокаленный осадок целиком перешел в  $Mg_2P_2O_7$ , то результат будет повышенным. Поэтому при слишком больших количествах ионов  $NH_4^+$  в растворе необходимо перед осаждением магния удалить аммонийные соли (см. стр. 172) или же полученный осадок переосадить.

### Растворимость $MgNH_4PO_4$

Произведение растворимости для  $MgNH_4PO_4$

$$IP = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Определим растворимость этой соли в 1 л чистой воды. Обозначим растворимость через  $x$  г-мол на литр. Каждая молекула соли дает по одному иону  $Mg^{++}$ ,  $NH_4^+$  и  $PO_4^{---}$ , поэтому

$$[Mg^{++}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{---}] = x^3 = 2,5 \cdot 10^{-13},$$

откуда:

$$x = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = \sqrt[3]{250 \cdot 10^{-15}} = 10^{-5} \cdot \sqrt[3]{250} = 6,3 \cdot 10^{-5}.$$

Чтобы узнать вес, умножим число ионов (грамм-молекул) на молекулярный вес  $MgNH_4PO_4$ , равный 137,4:

$$6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 137,4 = 0,009 \text{ г/л.}$$

Если принять, что фильтрата вместе с промывной жидкостью будет только 250 мл (на самом деле бывает значительно больше), то потеря выразится:

$$0,009 \cdot 0,25 = 0,0023 \text{ г.}$$

что, разумеется, совершенно недопустимо.

\*  $2Mg(PO_3)_2 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + P_2O_5$ , причем  $P_2O_5$  удаляется, повидимому, в виде  $HPO_3$ , присоединяя воду (например из воздуха).

### Расчет количества осадителя

24,3 г  $Mg^{++}$  реагируют с 358 г  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$   
0,03 г  $Mg^{++}$  " " " "  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ .

$$x = \frac{0,03 \cdot 358}{24,3} = 0,45 \text{ г } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$$

1000 мл раствора содержат 90 г соли  
у " " " 0,45 " "

$$y = \frac{0,45 \cdot 1000}{90} = 5 \text{ мл.}$$

## Техника осаждения

Для осаждения берется 2—2½%-ный раствор аммиака, который прибавляется постепенно (приблизительно по 1 капле в секунду при энергичном размешивании палочкой).

Перед осаждением аммиаком полезно в раствор прибавить 2—3 капли метилоранжевого.

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  чрезвычайно легко дает пересыщенные растворы, из которых соль выпадает сразу в виде большого количества очень мелких кристаллов. Чтобы этого избежать, рекомендуется при помешивании еще совершенно прозрачного раствора, т. е. до начала выпадения осадка, слегка задевать кончиком палочки стенку стакана во время помешивания, так как это вызывает кристаллизацию.

Когда на стенках стакана появились полосы осадка, стараются в дальнейшем не задевать стенок палочкой, чтобы количество приставшего к стакану осадка было возможно меньше.

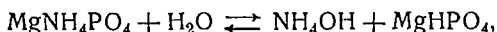
Аммиак прибавляют до слабого запаха или до перехода окраски метилоранжевого из красной в желтую, после чего можно быть уверенным, что жидкость имеет слабощелочную реакцию и что весь  $\text{Mg}^{++}$  выделился в осадок, если только было взято достаточное количество фосфата натрия, в чем мы, в свою очередь, должны убедиться при первом же декантировании.

Убедившись еще раз, что жидкость (а не палочка, на которую могла случайно попасть капля аммиака, и не стенка стакана) имеет запах аммиака, оставляют стакан спокойно стоять  $1\frac{1}{2}$ —2 часа.\*

Только после этого срока прибавляют к раствору около 30 мл 10%-ного раствора аммиака (можно на-глаз прибавить четверть того объема, который занимает раствор с осадком), перемешивают и снова оставляют стоять на  $1\frac{1}{2}$  или, лучше, на 2 часа. Этих сроков желательно придерживаться довольно точно для получения более легко промываемого и легче прокаливающегося осадка.

### Выбор промывной жидкости

При промывании осадка чистой водой значительное количество его терялось бы вследствие гидролиза:



причем растворимость последней соли значительно больше растворимости  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

По закону действующих масс:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{MgHPO}_4]}{[\text{MgNH}_4\text{PO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K.$$

Следовательно, для того чтобы заставить приведенную выше обратимую реакцию почти полностью пойти справа налево, достаточно прибавить большое количество аммиака к промывной воде. На прак-

\* Если осаждение разбавленным аммиаком производят без нагревания раствора, сроки прибавления крепкого аммиака и выдерживание раствора после этого иные (см. стр. 173).

тике для промывания берется 2—2,50%-ный раствор аммиака; концентрация аммиака в таком растворе будет достаточна, чтобы значительно понизить растворимость  $MgNH_4PO_4$  и предохранить его от гидролиза.

### Фильтрование и промывание осадка

Прозрачную жидкость над осадком декантируют на фильтр средней плотности («белая ленточка»), диаметром в 7 см. Повторяют декантацию один раз с 25 мл промывной жидкости, переносят осадок на фильтр и кончают промывку той же промывной жидкостью— 2—2 1/2%-ным аммиаком до отрицательной реакции на ион  $Cl'$  (5 мл фильтрата подкисляют слабой  $HNO_3$  и пробуют 1 мл  $AgNO_3$ ).

Учитывая недопустимость перерывов в работе, за осаждение  $Mg^{++}$  можно приниматься, только имея в своем распоряжении 6—7 часов для работы.

В фильтрат от первой декантации следует прибавить 1 мл  $Na_2HPO_4$ , чтобы убедиться в полноте осаждения.

### Переосаждение

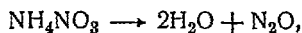
Часто, и особенно тогда, когда осаждение  $MgNH_4PO_4$  производилось на холоду, рекомендуют производить переосаждение осадка. В этом случае поступают так, как это описано на стр. 172.

### Сжигание фильтра и прокаливание осадка

Фильтр хорошо просушивают (при температуре не выше 90°) и сжигают отдельно от осадка (см. ниже). Необходимо помнить, что сжигание фильтра и прокаливание осадка следует вести осторожно и постепенно.

В некоторых случаях, особенно при определении фосфорной кислоты, выгодно обработать вполне промытый осадок раствором  $NH_4NO_3$ , чтобы и бумага и осадок содержали после высушивания сухой нитрат аммония. Промытый до полного удаления  $Cl'$  осадок  $MgNH_4PO_4$ , после полного стекания промывной жидкости, заливают на фильтре смесью из 4 мл 33%-ного раствора  $NH_4NO_3$  и 1 мл 10%-ного раствора  $NH_3$ . После того как избыток взятого раствора стечет из воронки, фильтр высушивают, не вынимая из воронки, а затем сжигают вместе с осадком в предварительно взвешенном тигле.

При осторожном прокаливании  $Mg_2P_2O_7$  получается в этом случае более рыхлым, вследствие имеющего место разложения:



и уголь выгорает, как правило, значительно быстрее.

### Особенности сжигания фильтра и прокаливания осадка

При прокаливании осадка вместе с фильтром часто получается черный, а не белый осадок, что можно объяснить только тем, что осадок  $MgNH_4PO_4$  при неосторожном нагревании расплавляется раньше полного своего разложения на пирофосфат, аммиак и воду. Расплавившаяся часть обволакивает частички еще несгоревшего угля, и хотя она в дальнейшем и разлагается, но уголь остается покрытым довольно плотным слоем пирофосфата, сильно затрудняющим доступ кислорода воздуха. Уголь бывает иногда настолько плотно ошлакован, что повторное продолжительное прокаливание не даст никакого изменения веса.

Взвешивать осадок, содержащий видимые кусочки угля или имеющий серый цвет от мелких, распределенных по всей массе частичек угля, ни в коем случае не следует, так как результаты взвешивания будут слишком высокими.

Для получения белого осадка фильтр следует сжечь отдельно. Для этой цели очень удобна не слишком тонкая платиновая проволока, длиной около 30 см, один конец которой либо впиан в стеклянную палочку, либо просто зажат пробкой в специально фарфоровой подставке. Осадок высыпает, по возможности, в тигель, свернутый пакетиком фильтр обматывают платиновой проволокой и подвешивают в горизонтальном положении над тиглем, стоящим на глянцевитой бумаге или на вышеупомянутой подставке. Фильтр поджигают маленьким пламенем горелки, дают ему сгореть и затем стряхивают золу в тигель.

При отсутствии платиновой проволоки сжигание фильтра приходится вести прямо в тигле. Хорошо высушенный осадок высыпает из фильтра на черную глянцевую бумагу, стараясь оставить на фильтре как можно меньше осадка; неплотно свернутый фильтр помещает во взвешенный тигель, где и сжигают бумагу. Когда в тигле выгорит весь уголь и осадок будет чисто белым, тиглю дают остыть и в него пересыпают лежащий на бумаге осадок.

Высыпая осадок на глянцевитую бумагу, его следует для защиты от пыли и от распыления прикрыть, например, сухим чистым стаканом или, лучше, большой воронкой с заткнутым бумажкой концом.

Несколько хуже сгорает фильтр, если высыпать осадок из фильтра прямо в тигель, а слабо смятый фильтр осторожно класть сверху и поджигать его маленьким пламенем горелки.

Во всяком случае необходимо помнить, что при этом способе сжигания ни фильтр не будет свободен от осадка, ни осадок не будет свободен от органических веществ (волокна бумаги, пыль, органические вещества, например пиридин из аммиака). Поэтому нагревание надо начинать весьма осторожно, так как, в противном случае, возможно плотное ошлакование частичек. Лучше всего поставить тигель на треугольник и, взяв в руку горелку, быстрым движением касаться тигля пламенем, чтобы оно только «облизывало» тигель; затем, отведя пламя в сторону секунд на пять, снова на доли секунды подвести горелку к тиглю, после чего сделать снова паузу секунд в пять и т. д., сокращая постепенно паузы до 2—3 секунд. Когда от фильтра останется только уголь, т. е. вся бумага прококсуется, горелку, горящую неполным пламенем, можно подставить под тигель, довести затем пламя до полной величины и после получасового или часового прокаливания на полном пламени горелки перевести тигель в тигельную печь.

После полного выгорания угля тигель прокалывают еще минут 30 и, по охлаждении в эксикаторе, взвешивают.

Даже получив постоянный вес при безукоризненно бесом осадке, нельзя быть уверенным в том, что в тигле не осталось несгоревшего угля. Для проверки приливают в холодный тигель  $1\frac{1}{2}$ —2 мл концентрированной

чистой  $HNO_3$  (плотн. 1,40). Под тягой устанавливают штатив с двумя кольцами: на нижнее кладут сетку с асбестом, на верхнее — треугольник с тиглем (расстояние между дном тигля и асбестом должно быть около 10—15 мм). Подставляют горящую маленьким пламенем горелку под асбест и нагревают тигель теплым воздухом на этой примитивной воздушной бане.

$Mg_3P_2O_7$  растворяется в горячей кислоте, обнажая несгоревшие частицы угля. Если никаких угольков не будет обнаружено по растворении осадка, то считают, что прокаливанию закончено. Если же заметны угольки, необходимо выпарить всю кислоту досуха и снова прокалить осадок.

Выпаривание ведут чрезвычайно осторожно, ни под каким видом не доводя жидкости до кипения, потому что при кипении на ее поверхности появляются пузырьки пара, которые, лопаясь, непременно образуют брызги, вызывающие большие потери. В неопытных и неосторожных руках потери могут достигнуть 20% веса всего осадка.

Нагревание регулируют таким образом, чтобы над тиглем можно было заметить, при внимательном наблюдении, только чуть заметный пар. Следует помнить, что закипание жидкости означает гибель анализа.

Выпарив все досуха, выдерживают тигель еще минут 15 в тех же условиях и, только после этого, убрав сетку с асбестом, начинают нагревать тигель на небольшом пламени, двигая горелку под тиглем.

Здесь наступает второй опасный момент — выделение бурых паров. При растворении пирофосфата в азотной кислоте образуется азотнокислый магний, который и разлагается в начале прокаливании. Этот период (назовем его *периодом выделения бурых паров*) надо провести тоже осторожно, во избежание заметных потерь. Когда же выделение окислов азота совершенно закончилось, тигель прокалывают минут 5 на полном пламени горелки и, наконец, переносят в печь. Угольки, которые были раньше ошлакованы пирофосфатом, теперь обнажены и сравнительно быстро выгорают.

Если, несмотря на прокалывание в течение 4—5 часов, получить белый осадок не удается, то также прибегают к способу обработки крепкой азотной кислотой. Надо только помнить, что эта обработка довольно рискована в руках аналитика, не обладающего очень большим опытом, а потому к ней следует прибегать только в крайнем случае. Проверку же доведенного до постоянного веса чисто белого осадка следует описанным способом производить всегда, заканчивая анализ.

Другие способы обработки черных осадков — прибавление 2—3 капель  $HNO_3$  или нитрата аммония в виде кристаллов или крепкого раствора — почти так же рискованы, как и способ с азотной кислотой, но, однако, обычно не приводят к желаемым результатам, — уголь не выгорает полностью.

Вместо прокалывания осадка фосфата магния иногда рекомендуют взвешивать его в виде  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  на стеклянном фильтре (см. стр. 143). Осадок промывают, как обычно, раствором  $NH_3$ , а затем спиртом (3 раза по 5 мл) и высушивают в токе воздуха при комнатной температуре. Впрочем, при таком методе состав осадка может быть непостоянным, так как при осаждении может выпадать  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .

## 2. Метод осаждения оксином

Метод осаждения магния 8-оксихинолином — „оксином“ основан на том, что к слабо кислому раствору, содержащему  $Mg$ , приливают уксуснокислый раствор 8-оксихинолина, а затем избыток аммиака. При этом выпадает бледножелтый осадок  $Mg(C_8H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$ .



Этот метод позволяет отделять  $Mg^{++}$  от  $K^+$  и  $Na^+$  лучше, чем фосфатный метод, так как определению  $K^+$  и  $Na^+$  фосфат мешает. В присутствии достаточного количества хлористого или азотнокислого аммония возможно осадить  $Mg^{++}$ , не осаждавая  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  и  $Ba^{++}$ .

Осадок при высушивании при  $130-140^\circ$  теряет кристаллизационную воду и переходит в  $Mg(C_9H_6ON)_2$ .

Нейтральный или слабокислый раствор  $Mg^{++}$  (например, фильтрат от  $CaC_2O_4$ ) в объеме около 150 мл, содержащий достаточное количество аммонийных солей, чтобы не выпадал осадок  $Mg(OH)_2$ , нагревают до  $75-80^\circ$ , приливают избыток (10—20 мл) 50%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 н. уксусной кислоте и затем, при помешивании, — по каплям раствор аммиака (1:1) до сильнощелочной реакции. При избытке реактива раствор должен окраситься в желтый цвет.

Раствор с осадком оставляют стоять без подогревания в течение одного часа, время от времени помешивая его, затем фильтруют через стеклянный пористый фильтр № 3 или № 4: промывают холодной водой; растворяют в 2—2,5 н. соляной кислоте и вновь осаждают, как первый раз. Затем осадок высушивают в течение одного часа при  $130-140^\circ$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют до постоянного веса.

### § 5. Определение $PO_4^{+++}$

Раствор, содержащий ионы  $PO_4^{+++}$  и не содержащий посторонних катионов, кроме  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$ , осаждают избытком (20—30%) хлористого (или сернокислого) магния. Подкислив соляной кислотой, прибавив 10 мл  $NH_4Cl$  и разбавив до 100 мл, раствор нагревают до кипения и осаждают аммиаком так же, как осаждают магний. Часто для осаждения пользуются магнезиальной смесью, содержащей в 1 л 50 г  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 100 г  $NH_4Cl$  и немного  $HCl$ . В таком случае прибавка дополнительно соляной кислоты уже излишня, прибавка же 5 мл  $NH_4Cl$  желательна.

Остальные операции производятся совершенно так же, как и определение  $Mg^{++}$  (см. § 4), с той только разницей, что крепкий аммиак прибавляют не сразу, а постепенно во избежание возможности образования осадка  $Mg(OH)_2$ .

### § 6. Определение $Ca^{++}$ и $Mg^{++}$ при совместном их присутствии

Определение  $Ca^{++}$  и  $Mg^{++}$ , при их совместном присутствии, задача довольно трудная, хотя схема такого анализа довольно проста: прежде всего определяют кальций, осаждая его оксалатом аммония, а затем в фильтрате осаждают магний фосфатом аммония (или натрия).

При осаждении  $Ca^{++}$  оксалатом аммония реагирует также и  $Mg^{++}$ . Растворимость оксалата магния —  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$  сравнительно

невелика (0,04 г на 100 г). Таким образом  $\text{Mg}^{++}$  может выпасть в осадок. Однако, при избытке оксалата аммония, растворимость оксалата магния увеличивается, так как образуются оксалатные комплексные ионы магния.

Вследствие взаимодействия  $\text{Mg}^{++}$  с  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  при анализе раствора, содержащего  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ , возможны следующие осложнения.

1. Растворимость оксалата кальция в присутствии  $\text{Mg}^{++}$  увеличивается, так как магний связывает ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ . Естественно, что для полного осаждения  $\text{Ca}^{++}$  требуется больший избыток оксалата аммония, чем в случае отсутствия  $\text{Mg}^{++}$ . Однако, при слишком большом избытке оксалата аммония, может увеличиться растворимость и  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ; кроме того в этом случае затрудняется последующее осаждение  $\text{Mg}^{++}$  (см. п. 3).

2. Осадок оксалата кальция захватывает значительное количество магния. Это и понятно, так как  $\text{Mg}^{++}$ , реагируя с ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , способен адсорбироваться (удерживаться) осадком, как в момент его образования (соосаждение), так и после (см. стр. 61).

При образовании осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  концентрация  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  в растворе уменьшается, вследствие чего диссоциация комплексного оксалата магния увеличивается и, следовательно, уменьшается растворимость его.

Для удержания  $\text{Mg}^{++}$  в растворе требуется значительный избыток оксалата аммония. Однако избыток не должен быть слишком большим, так как это затрудняет осаждение  $\text{Mg}^{++}$ . \*

3. Выделить  $\text{Mg}^{++}$  фосфатом натрия из раствора, содержащего избыток оксалата аммония и хлористого аммония, довольно трудно. Часто осадок появляется лишь после долгого стояния раствора. Полученный осадок загрязнен избыточным фосфатом натрия (а также аммиаком и оксалатом натрия), в результате чего при взвешивании прокаленного осадка получается завышенный результат.

Все это приводит к следующему:

1. При осаждении  $\text{Ca}^{++}$  необходимо прибавлять достаточный, но не слишком большой, избыток оксалата аммония.

Например, для осаждения  $\text{Ca}^{++}$  из раствора, содержащего не более 100 мг  $\text{Ca}^{++}$  и 70 мг  $\text{Mg}^{++}$ , добавляют 50 мл 0,5 н. раствора оксалата аммония, что составляет 3 мол.  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  на один атом магния. \*\*

\* Оксалат аммония, в количестве 1 г на 100—200 мл не мешает определению.

\*\* 100 мг Ca составляет  $\frac{100}{40} = 2,5$  мг-иона; 70 мг Mg составляют  $\frac{70}{24} = 2,9$  мг-иона; 50 мл 0,5 н. раствора составляют 50,05 = 25 мг-экв или 12,5 мг-мол  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\frac{12,5 - 2,5}{3} \approx 3$ .

2. Чтобы уменьшить увлечение оксалата магния оксалатом кальция, осаждение ведут из достаточно разбавленного раствора: концентрация  $Mg^{++}$  не должна превышать 0,02 н.

3. После осаждения  $Ca^{++}$  осадок переосаждают, т. е. отфильтровывают, затем растворяют в соляной кислоте и вновь осаждают, добавляя оксалат аммония и аммиак.

4. Перед осаждением магния удаляют аммонийные соли, особенно оксалат аммония.

5. После осаждения магния фосфатом аммония (натрия) осадок переосаждают.

При очень малом содержании  $Ca^{++}$ , наряду с большими количествами  $Mg^{++}$ , все эти меры не дают положительных результатов. Нередко осадок оксалата кальция совсем не образуется. В этом случае изменяют схему анализа. Сперва осаждают магний вместе с кальцием в виде фосфатов. Прокаленный и взвешенный осадок пиррофосфатов растворяют в небольшом избытке разбавленной серной кислоты. Приливают спирт и оставляют стоять в течение нескольких часов. Осадок  $CaSO_4$  отфильтровывают, промывают спиртом, высушивают, растворяют в соляной кислоте и определяют  $Ca^{++}$ , осаждая его оксалатом аммония.

Возможно также непосредственное осаждение  $CaSO_4$  в присутствии спирта, но этот метод неприменим при наличии большого количества щелочных металлов, как это бывает при анализе силикатов.

**Определение  $Ca^{++}$ .** К раствору, содержащему не более 0,1 г  $Ca^{++}$  и 0,07 г  $Mg^{++}$ , прибавляют 50 мл 0,5 н. (3,5% раствора)  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Выпавший осадок растворяют в соляной кислоте, избегая избытка последней, и разбавляют до 200 мл. Прибавив к раствору 3—5 капель раствора метилоранжевого, который скрасит всю жидкость в красный цвет, нагревают до 70—80° и, наконец, осаждают кальций, прибавляя при энергичном помешивании 20%-ный аммиак со скоростью 1—2 капли в секунду до полного исчезновения розового оттенка или, точнее говоря, до перехода его в слабо заметный в мутной жидкости желтый оттенок.

Под конец аммиак следует прибавлять с некоторыми интервалами.

Для получения более крупных и более чистых кристаллов желательно выдержать стакан часа два на водяной бане, взмучивая по временам осадок палочкой и затем дав немного постоять спокойно.

После осаждения прозрачную жидкость декантируют, фильтруют через плотный фильтр (7 или 9 см) и повторяют декантацию 2—3 раза, беря каждый раз по 20—25 мл холодной промывной жидкости (0,1%-ный раствор оксалата аммония), избегая попадания осадка на фильтр.

Подставив стакан с полупромытым осадком под воронку, через которую уже профильтровалась последняя промывная жидкость, на фильтр наливают горячей соляной кислоты (10%-ную  $HCl$  разбавляют втрое) и промывают фильтр 3—4 раза кипящей водой.

Если теперь промыть фильтр (в другой стакан) один раз водой с несколькими каплями  $\text{NH}_3$  и два раза чистой водой, то фильтр будет пригоден для вторичного отфильтровывания  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Надо только прикрыть его (например часовым стеклом) от пыли.

В стакан с растворенным осадком  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  прибавляют 20 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , разбавляют до 100 мл и подкисляют соляной кислотой (если не весь осадок растворился). Подкрасив метилоранжевым, нагревают до кипения и снова осаждают кальций, прибавляя, как и раньше, аммиак.

Декантирование и промывание вторично осажженного  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  начинают, примерно, через 6 часов после осаждения. Раньше промывать не следует во избежание неполноты осаждения кальция; оставлять же осадок дольше тоже не следует, так как он адсорбирует заметные количества магния. При осаждении кальция в первый раз осадок еще можно оставить на ночь, так как все равно не удастся получить осадок без магния; при втором же осаждении необходимо строго придерживаться этого срока (6 час.).

Осадок промывается и прокаливается, как было указано при определении иона  $\text{Ca}^{++}$ .

**Определение  $\text{Mg}^{++}$ .** В фильтрах и промывных водах от обоих осадков кальция определяют магний.

Осаждать в них сразу магний в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  нельзя в виду, во-первых, слишком большого объема и, во-вторых, громадного избытка аммонийных соединений.

Удаление аммонийных солей лучше всего производить выпариванием раствора до небольшого объема и разложением их окислением азотной кислотой: ионы аммония при этом окисляются до  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а ионы оксалата до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Раствор подкисляют азотной кислотой и выпаривают до небольшого объема; затем приливают 5 мл крепкой азотной кислоты и, закрыв чашку и стакан, в котором производилось выпаривание, часовым стеклом, осторожно нагревают до прекращения сильного выделения пузырьков газа. Затем приливают еще 5 мл азотной кислоты и вновь нагревают; так повторяют до полного прекращения реакции. Для удаления 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  требуется около 3—4 мл азотной кислоты.

Разумеется, выпаривание и, тем более, удаление аммонийных солей должно производиться под тягой.

После удаления аммонийных солей в охладившуюся чашку вливают 10 мл 10%-ной соляной кислоты, чтобы растворить  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , образовавшийся при выпаривании вследствие гидролиза. Кислотой ополаскивают всю чашку. Прибавив затем 15—20 мл воды, нагревают на водяной бане и фильтруют в чистый стакан через маленький промытый предварительно 5%-ной  $\text{HCl}$  фильтр для отделения от примеси угля, образовавшегося при прокаливании оксалатов, возможной в аммиаке и аммонийных солях пегматидина и т. п.

Чашку смывают три раза небольшими порциями воды, промывая затем ею фильтр, и в полученном фильтрате определяют далее магний.

Если содержание оксалата аммония относительно невелико (не более 1 г на 100 мл раствора), удаление аммонийных солей можно опустить. Необходимо лишь предварительно выпарить раствор для уменьшения объема. В этом случае перед выпариванием к раствору следует добавить около 2 мл 10%-ной  $\text{HCl}$ , чтобы уменьшить разъедание глазури чашки во время выпаривания и предотвратить связанное с этим загрязнение раствора кремневой кислотой.

Выпаривание производится в фарфоровой чашке диаметром в 12—14 см на водяной бане; это продуктивнее и безопаснее, чем выпаривание в стакане на асбестовой сетке или на песчаной бане, так как при выпаривании последним способом возможны значительные потери в случае закипания. На водяной же бане выпаривание идет спокойно и, кроме того, быстрее, потому что поверхность испаряющейся жидкости значительно больше и бортики чашки, мешающие циркуляции воздуха, гораздо ниже стенок стакана. Надо только следить за тем, чтобы не выкипела вся вода в водяной бане, если последняя не снабжена исправно действующим приспособлением для автоматического пополнения водой.

Чашку не следует наполнять жидкостью больше чем на половину ее емкости. Остальной раствор подливают из стакана по мере выпаривания.

Так как при выпаривании соединения аммония могут «выползть» по стенке чашки до самого края и даже переходить через край, то необходимо во время палочкой сбрасывать кристаллы со стенок обратно в жидкость. В данном случае полезно сделать верхний край чашки не смачивающимся водой. Для этого чистую и непременно сухую чашку протирают внутри у самого края предварительно вымытым и вытертым досуха пальцем, смазанным вазелином и снова протертым бумажкой, чтобы на нем осталось только ничтожное количество вазелина. Если на чашке окажется значительный, видимый глазом слой вазелина, то от такого смазывания будет только вред, так как пары воды сравнительно легко смывают весь вазелин, который и расплывается по поверхности жидкости, сильно задерживая выпаривание.

По мере выпаривания жидкость подливают в чашку, ополаскивая под конец стаканы раза по три малыми количествами (по 5 мл) воды. Выпарив жидкость примерно до 120 мл, переливают ее в стакан, смывают чашку, употребляя три раза по 5 мл воды из промывалки с узким наконечником.

Далее с раствором, после его выпаривания и удаления аммонийных солей, поступают следующим образом.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 2—3 капли метилового красного, подкисляют 5 мл 2 н.  $\text{HCl}$  и прибавляют избыток 10%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (~10 мл). Затем, при помешивании раствора стеклянной палочкой, приливают 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски в желтую (см. стр. 164). Когда осаждение закончено, к раствору приливают 10 мл концентрированного аммиака, хорошо перемешивают и оставляют стоять 12 часов (стакан закрывают часовым стеклом или чистой бумагой).

Затем осадок *переосаждают*: для этого прозрачную жидкость над осадком осторожно сливают через плотный фильтр (синяя лента), стараясь, чтобы осадок на фильтр почти не попадал. Затем осадок декантируют 3—4 раза (без проверки полноты отмывания  $\text{Cl}'$ ).

Под воронку с осадком, попавшим на фильтр, подставляют стакан с осадком, который на фильтре растворяют в небольшом количестве горячей соляной кислоты (1 : 4, т. е. содержащий на один объем крепкой кислоты 4 объема воды). После этого фильтр промывают 50%-ной соляной кислотой и три раза водой.

К полученному раствору ( $\sim 100$  мл) прибавляют 1—2 мл 90%-ного раствора фосфата натрия или аммония, и затем осаждают аммиаком, как и первый раз.

Раствор с осадком оставляют стоять при комнатной температуре 4—12 часов, после чего осадок отфильтровывают, промывают 2,50%-ным раствором аммиака до полного отмывания  $\text{Cl}'$  (проба с  $\text{AgNO}_3$ , подкисленным  $\text{HNO}_3$ ).

Осадок прокаливают, как это описано на стр. 166, и взвешивают.

Для определения магния можно его осадить в фильтрате от  $\text{Ca}^{++}$  в виде оксихинолята (см. стр. 167).

### § 7. Определение $\text{Cl}'$

Ион хлора осаждают ионом серебра; полученный осадок приходится высушивать до постоянного веса в виду того, что прокаливание его, даже самое осторожное, обычно ведет к значительному разложению. Чистое хлористое серебро не разлагается даже при температуре плавления ( $455^\circ$ ), но примеси (уже следы их), а тем более фильтр и продукты его сгорания ускоряют разложение. Но хлористое серебро может быть высушено до постоянного веса только при температуре около  $130^\circ$ . Сушка при более низкой температуре затянулась бы на слишком продолжительное время, в течение которого осадок мог бы в значительной мере разложиться. Так как бумажный фильтр не может выдержать подобной температуры, то приходится сушить на фильтре из пористого стекла.

Для  $\text{AgCl}$  лучше применять тигель № 3 (впрочем пригоден и более пористый тигель № 2). Пористый стеклянный тигель предварительно промывают 2 раза 1%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  и чистой водой и высушивают при  $130^\circ$ .

Тигель сушат часа два, тщательно следя за тем, чтобы температура не поднялась выше  $130^\circ$ , и охлаждают в течение часа. \* Необходимо при этом, во избежание трещин на тигле, соблюдать осторожность (см. стр. 121).

#### Расчет количества осадителя

Для осаждения хлора берут 0,1 н. раствор  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитаем объем этого раствора, необходимый для осаждения количества хлора, не превышающего 0,15 г.

\* Тигель приходится выдерживать целый час в эксикаторе, в случае если он имеет значительный вес.





Не промывая осадка декантацией, переносят его на фильтр и там уже промывают, применяя в качестве промывной жидкости раствор  $\text{HNO}_3$  (2—3 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  на 100 мл воды).

Иногда очень мелкие частицы  $\text{AgCl}$  проходят через фильтр, и фильтрат получается мутным. В таких случаях приходится вторично пропускать фильтрат через фильтр, который вследствие наличия осадка  $\text{AgCl}$  обычно делается более плотным и лучше задерживает муть.

Чтобы ошибочно не принять за прошедшую через фильтр муть, образованную избытком  $\text{AgNO}_3$  с тем небольшим количеством  $\text{Cl}'$ , которое содержится в водопроводной воде, надо, во-первых, тщательно ополоснуть приготовленный для фильтрования прибор дистиллированной водой и, во-вторых, следить, чтобы водопроводную воду из насоса, вследствие изменения давления, не перебрало бы в колбу Бунзена. Для этого между колбой Бунзена и насосом выгодно поставить буферную склянку емкостью не менее 1 л с двумя трубками, как у промывалки, из которых длинная, доходящая до дна, соединена резиновой трубкой с насосом, а короткая, кончающаяся под самой резиновой пробкой, соединена с колбой.

Фильтрат содержит остатки азотнокислого серебра, которое может быть регенерировано. Поэтому фильтрат (и  $\text{AgCl}$  после окончания задачи) надо выливать не в раковину, а в специальную банку для серебряных остатков.

### Проверка на полноту промывания

Когда предполагают, что осадок уже промыт, дают жидкости в тигле окончательно профильтроваться, ждут еще 2—3 минуты и, наконец, впускают в прибор воздух, для чего снимают с отростка колбы Бунзена резиновую трубку, сперва стянув ее настолько, чтобы она держалась на стекле только самым концом (например 2 мм); сжимают затем конец трубки двумя пальцами, чтобы образовалась узенькая щель между резиной и стеклом, и, когда врывающийся в нее воздух перестанет шипеть, снимают ее совсем. Все это делается для того, чтобы не потревожить фильтра толчком воздуха при быстро снятой трубке.

Содержимое колбы, если в нем предполагается определять еще что-либо, переливают в стакан, колбу ополаскивают тщательно возможно малым количеством дистиллированной воды (3—4 раза) и, собрав вновь прибор, продолжают промывание осадка, чтобы иметь возможность проверить полноту промывания, т. е. отсутствие в промывных водах  $\text{Ag}$ . Для этого небольшое количество промывных вод испытывается в пробирке добавкой разбавленного раствора соляной кислоты. При полноте промывания не должно получаться никакой мути. В последний раз тигель промывают водой с ничтожной примесью  $\text{HNO}_3$ .

## Высушивание осадка

Тигель с промытым осадком сушат при  $130^{\circ}$  для первого раза 2 часа, охлаждают в эксикаторе 60 минут и взвешивают; затем повторяют высушивание по часу до получения постоянного веса (здесь можно допустить разницу в весе в  $0,0002—0,0003$  г, учитывая большой вес осадка и самого тигля).

Необходимо помнить, что температура в сушильном шкафу ни в коем случае не должна превышать  $130^{\circ}$ ; в противном случае возможны значительные потери. Если шкаф не снабжен отлично действующим автоматическим регулятором, то его совершенно недопустимо оставлять без надзора, так как напряжение в электрической сети может неожиданно значительно повыситься, что приведет к резкому повышению температуры.

§ 8. Определение  $\text{Ag}^+$ 

Ион серебра осаждается соляной кислотой, и выделившееся хлористое серебро высушивается в пористом тигле при  $130^{\circ}$ .

К раствору, содержащему не более 0,6 г серебра, прибавляют 7—8 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  и, разбавив до 100 мл, осаждают 3 мл 10%-ной соляной кислоты. Нагревают либо после приливания  $\text{HCl}$ , либо до приливания.

Остальные операции те же, что и при определении  $\text{Cl}^-$ .

## § 9. Определение серы в пирите

Пирит или железный колчедан, называемый часто серным колчеданом, по составу соответствует формуле  $\text{FeS}_2$ , но всегда бывает более или менее загрязнен посторонними примесями, вследствие чего содержание в нем серы бывает не более 50%.

Из различных способов определения серы в пирите чаще всего применяется метод окисления серы смесью азотной и соляной кислот (метод Лунге).

## Подготовка вещества для анализа

Сперва измельчают в порошок весь имеющийся образец и после хорошего перемешивания отбирают 1 г вещества, которое подвергают еще более тонкому измельчению.

Измельчение производят в чистой агатовой ступке, беря в нее не более 0,15—0,20 г в один прием. В достаточно хорошо измельченном порошке не должно быть заметно никаких блестящих частичек, наличие которых показывает, что часть образца осталась нерастертой в виде мелких кристалликов. Если втереть немного порошка в кожу, то не должно оставаться царапающих кожу крупинок.

Взяв хорошо измельченный образец в пробирку для взвешивания, еще раз осматривают его при хорошем освещении, поворачивая пробирку в руках и тем заставляя вещество пересыпаться. Несколько обнаруженных при этом блесков указывают на необходимость снова перетереть весь образец. В пробирке должен быть виден совершенно матовый серый порошок.

Измельчение должно быть произведено тщательно, от этой операции в значительной мере зависит успех всего определения.

### Навеска

Навеску пирита выбирают (см. стр. 126) в пределах 0,10—0,15 г; только в случае заведомо низкопроцентного пирита навеску можно увеличить до 0,20 г.

### Растворение навески

Навеску пирита берут в чистый сухой стакан емкостью 100—200 мл, определяя ее вес по разности двух взвешиваний пробирочки. Взятую навеску обливают 10 мл смеси из 1 объема HCl (плотн. 1,19) и 4 объемов HNO<sub>3</sub> (плотн. 1,42) и немедленно накрывают стакан часовым стеклом. При отсутствии последнего можно пользоваться небольшой глазированной снаружи, чистой и сухой фарфоровой чашкой. Азотной кислоты берется такое большое количество потому, что она нужна для окисления двухвалентного железа в трехвалентное и всей серы в шестивалентную, соляная же кислота нужна только для растворения окислов железа (на самом деле реакция идет значительно сложнее).

Чтобы способствовать окислению пирита, можно по прибавлении кислоты всыпать в стакан около 0,1 г KClO<sub>3</sub>.

Растворение обычно начинается сразу, с выделением бурых паров. Если же оно не начинается, можно слегка подогреть стакан. Под конец, когда растворение почти закончилось, раствор можно нагреть до кипения.

Растворение считают законченным, когда в стакане остается только белый порошок пустой породы, но ни в коем случае не черные крупинки неразложенного пирита или липкая пленка или комки выделившейся серы. В том и другом случае анализ следует считать неудавшимся; перетерев снова образец пирита в агатовой ступке, следует взять новую навеску. Причиной неудачи обычно является недостаточно тщательное измельчение пирита. Следует иметь в виду, что в концентрированном, окрашенном растворе пустая порода также слегка окрашена солями железа в буроватый цвет. Этот цвет не следует путать с цветом неразложенного пирита.

### Выпаривание

По окончании растворения переливают по палочке все содержимое стакана вместе с пустой породой в фарфоровую чашку, тщательно

смывают туда же 3—4 раза небольшим количеством воды \* стакан и часовое стекло и выпаривают содержимое фарфоровой чашки досуха на водяной бане. Растворять пирит прямо в чашке нельзя вследствие больших потерь в результате разбрызгивания. \*\*

От вредных при осаждении  $\text{BaSO}_4$  примесей  $\text{NO}_3'$  (и  $\text{ClO}_3'$ ) избавляются, прилив в чашку 5 мл  $\text{HCl}$  плотн. 1,19 и выпарив содержимое ее снова досуха. Эту обработку лучше повторить еще раз, чтобы с гарантией избавиться от остатков  $\text{NO}_3'$  (и  $\text{ClO}_3'$ ).

Осадок в чашке снова смачивают 1 мл  $\text{HCl}$  плотн. 1,19 и, наклоня чашку в разные стороны, заставляют кислоту смочить весь сухой остаток; затем через 5—6 минут прибавляют в чашку 20—30 мл воды и все содержимое ее переливают в стакан емкостью в 150—200 мл. Доливают воды до 50—100 мл, ополаскивая ею в несколько приемов чашку.

Не следует слишком сильно разбавлять раствор, так как потом приходится лишнюю воду выпаривать (если выпаривание производить непосредственно в стакане, то раствор разбавляют лишь до 50 мл).

### Осаждение $\text{Fe}^{+++}$

Теперь необходимо удалить из раствора железо, которое могло бы осесть вместе с  $\text{BaSO}_4$  и дать таким образом слишком низкие результаты (см. стр. 64). Обычно удаляют  $\text{Fe}^{+++}$ , осаждая его аммиаком.

Раствор нагревают до кипения и осаждают железо 20%-ным аммиаком, прибавляемым по каплям, до заметного, но слабого запаха (так же, как при осаждении алюминия).

Стакан погружают в кипящую воду водяной бани и держат в ней до полного оседания осадка (минут 10—20). Прозрачную жидкость декантируют и фильтруют через рыхлый фильтр (желательна черная или красная ленточка) диаметром в 9—11 см, внимательно следя за тем, чтобы осадок не попадал на фильтр. Оставшийся в стакане осадок разбалтывают с небольшим количеством кипящей воды с ничтожной добавкой аммиака (примерно 2—3 капли 20%-ного аммиака на 100 мл воды) и опять декантируют.

Подставив стакан с осадком под воронку с фильтром, заливают последний примерно 10%-ной горячей соляной кислотой, а после того как она, растворив следы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , пройдет в стакан, промывают фильтр раза 2—3 горячей водой (чистой).

---

\* Если пустую породу определять не собираются, то можно пренебречь остающимися в стакане частичками ее, следя только за тем, чтобы не потерять  $\text{SO}_4''$ .

\*\* Можно выпаривание производить непосредственно в стакане, в котором производилось растворение навески. Это несколько сокращает время анализа. Стакан при этом не должен быть узким.

Если осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в стакане не растворился полностью в прилитой кислоте, прибавляют в крайнем случае еще некоторое количество ее.

Фильтр промывают (в отдельный стакан или колбу) слабым (приблизительно 1%-ным) аммиаком и 2—3 раза чистой водой. Затем воронку накрывают стеклом, чтобы использовать фильтр для вторично осажженного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Разбавив раствор до 50—100 мл, нагревают и снова осаждают  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  очень небольшим избытком аммиака.

Промывание осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ведут так, как описано при определении  $\text{Al}^{+++}$  (стр. 151), но без прибавления к промывной жидкости  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Двукратное осаждение железа необходимо потому, что первый осадок содержит значительное количество  $\text{SO}_4^{--}$  в виде основного сульфата железа. Полезно осадок от второго осаждения растворить в соляной кислоте и прибавкой  $\text{BaCl}_2$  убедиться в том, что он совершенно не содержит  $\text{SO}_4^{--}$ . Помня, что  $\text{BaSO}_4$  выпадает не сразу при небольшом содержании  $\text{SO}_4^{--}$  в растворе, стакан с пробой оставляют стоять на столе около часа. Если при вращении стоящего на столе стакана в центре его дна не будет подниматься осадок, то можно считать, что весь  $\text{SO}_4^{--}$  содержится в фильтратах и промывных жидкостях.

Рекомендуемое часто осаждение более концентрированным раствором аммиака себя не оправдывает: часть  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  переходит в раствор и, осаждаясь вместе с  $\text{BaSO}_4$ , дает после прокаливании буроватый ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или сероватый ( $\text{FeS}$ ) осадок. Результаты получаются слишком низкие.

К слитым вместе фильтратам и промывным жидкостям прибавляют 3—4 капли метилоранжевого и затем по каплям 10%-ную  $\text{HCl}$  до перехода желтого окрашивания от метилоранжевого в красное; прибавляют затем еще 3—4 мл 10%-ной  $\text{HCl}$  и, наконец, подвергают все выпариванию в чашке на водяной бане (см. стр. 172) до объема, примерно, в 150—200 мл, \* переливают в стакан емкостью 300 мл или больше, туда же смывают небольшим количеством воды остатки из чашки, затем нагревают до кипения и осаждают  $\text{SO}_4^{--}$  хлористым барием. \*\*

Иногда рекомендуют вместо осаждения восстановить  $\text{Fe}^{+++}$  до  $\text{Fe}^{++}$ , которое уже не мешает при осаждении  $\text{SO}_4^{--}$ . Для этого раствор осаждают, добавляют к нему около 0,1 г (не более) порошка алюминия и осторожно перемешивают. Через 5 мин. отфильтровывают остаток алюминия, промы-

\* Ради экономии времени можно почти не выпаривать раствор и вести осаждение из большого объема его.

\*\* Чтобы упростить анализ и сократить время для его выполнения, иногда рекомендуют сразу после первого осаждения  $\text{Fe}^{+++}$ , не отфильтровывая осадка гидроокиси железа, осадить  $\text{SO}_4^{--}$  хлористым барием, а затем растворить гидроокись железа в соляной кислоте и отфильтровать, оставшийся нерастворенным, осадок  $\text{BaSO}_4$ .

вают стакан и осадок горячей водой (фильтрат должен быть бесцветным), добавляют 3—4 мл 10%-ной HCl и осаждают  $\text{SO}_4^{2-}$  хлористым барием (см. дальше).

Следует иметь в виду, что при этом в раствор вводится большое количество солей алюминия, которые могут соосаждаться с  $\text{BaSO}_4$ , хотя и в меньшей мере, чем соли железа.

За последнее время предложено удалять  $\text{Fe}^{3+}$ , применяя катионит (см. стр. 40). При пропускании раствора через катионит ионы  $\text{Fe}^{3+}$  обмениваются на ионы  $\text{H}^+$ .

Катионит, предварительно намоченный в воде в течение 3—4 час., помещается в стеклянную трубку (например, в бюретку), промывается тщательно соляной кислотой до полного удаления  $\text{SO}_4^{2-}$ , затем несколько раз водой (почти до нейтральной реакции), затем через трубку пропускают анализируемый раствор. При этом  $\text{Fe}^{3+}$  удерживается катионитом, а в фильтрат переходит чистая серная кислота. Катионит тщательно промывают (до полного отмывания  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и, соединив фильтрат с промывными водами, осаждают  $\text{SO}_4^{2-}$  хлористым барием.

### Расчет количества $\text{BaCl}_2$

Количество требующегося хлористого бария вычисляют по взятой навеске пирита, зная, что содержание серы не превышает 50%. Предположим, что навеска равна 0,1200 г; содержание серы в ней составит не более  $0,1200 \cdot 50 : 100 = 0,0600$  г.

В 1 л 0,5 н. раствора содержится 0,5 г-экв или 0,25 г-мол  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые соответствуют 0,25 г-ат S, т. е.  $0,25 \cdot 32 = 8$  г ее.

8 г серы соответствуют 1000 мл раствора  
0,06 г " " " " " " " " " " " "

откуда

$$x = \frac{1000 \cdot 0,06}{8} = 7,5 \text{ мл раствора } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O},$$

или 9 мл, если взять избыток в 20—25%.

### Осаждение $\text{BaSO}_4$

Взяв вычисленное количество раствора  $\text{BaCl}_2$  (9 мл), разбавляют его до 50 мл и нагревают до кипения.

Стакан с нагретым до кипения раствором, содержащим серу, подлежащую определению в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ставят на стол и при сильном размешивании палочкой приливают горячий раствор  $\text{BaCl}_2$  по каплям, но сравнительно быстро (2—3 капли в секунду).

Осадок необходимо отфильтровывать через  $1\frac{1}{2}$  часа после осаждения, в противном случае получаются слишком высокие результаты. \* Если время не позволяет закончить промывание в один прием,

\* Для лучшего созревания осадка выдерживают сперва стакан со свежеосажденным  $\text{BaSO}_4$  30 минут на водяной бане, а затем оставляют его постоять на холоду в течение 1 часа.

то его можно прервать после второй или третьей декантации. При этом осадок необходимо залить промывной жидкостью. Приступая после перерыва к продолжению декантации, сначала промывают фильтр два раза промывной жидкостью и лишь затем продолжают декантацию или приступают к переносу осадка на фильтр.

Промывная жидкость — холодный 1%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3 мл 33%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на 100 мл воды).

Относительно прокаливания осадка см. стр. 147.

## § 10. Определение серы в угле

Сера содержится в угле в виде сернистого железа, сернистого кальция и органически связанной серы. Все три вида серы переходят в растворимые в воде соединения при сжигании угля в присутствии соды. Но при температуре сгорания угля сода плавится или по меньшей мере оплавляется и дает плотные комочки, что сильно затрудняет доступ к углю кислорода воздуха.

По наиболее распространенному методу определения серы в угле — по способу Эшка мелко измельченный уголь сжигают в тигле в присутствии соды и окиси магния. Последняя прибавляется в качестве очень трудноплавкого вещества, чтобы предотвратить сплавление соды, по крайней мере, при осторожном нагревании тигля.

### Смесь Эшка

Смесь Эшка состоит из 2 ч.  $\text{MgO}$ , \* хорошо перемешанной с 1 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Оба вещества должны быть вполне сухи и, кроме того, не должны содержать примеси сернокислых соединений. Если же смесь не свободна от сульфатов, то приходится сперва определить, сколько десятитысячных долей грамма  $\text{BaSO}_4$  образуется из 1 г смеси Эшка, для чего нужно взять навеску около 5 г смеси, и в дальнейшем отвешивать смесь  $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  с точностью до второго знака при условии, что 1 г смеси дает не более 1—2 мг  $\text{BaSO}_4$ . Вычисленное количество  $\text{BaSO}_4$  нужно затем вычесть из полученного веса сернокислого бария.

### Сжигание угля со смесью Эшка

Исследуемый уголь измельчают в агатовой ступке и берут навеску (из пробы около 1 г, т. е. от 0,9 до 1,1 г в пометительный фарфоровый тигель).

Прибавив к навеске угля в тигле двойное количество смеси Эшка, отвешенной на технических весах, все хорошо перемешивают и устанавливают в холодный муфель или в тигельную печь, затем смесь

\* Вместо  $\text{MgO}$  можно брать  $\text{MnO}_2$ .



постепенно, в течение 2—2 $\frac{1}{2}$  часов разогревают до 800—850° и прокаливают 1 $\frac{1}{2}$ —2 часа. При этом в верхнем слое не должно появиться черного налета.

Нагревание и прокаливание можно вести и на газовой горелке. Для этого тигель устанавливают в круглый вырез наклонно поставленного асбестового картона. Наклонное положение картона необходимо для отведения продуктов горения газа или бензина, содержащих некоторое количество SO<sub>2</sub>, в сторону, во избежание соприкосновения с содой; кроме того, такое положение тигля способствует подведению необходимого для горения воздуха.

### Выщелачивание SO<sub>4</sub><sup>''</sup>

Когда весь уголь сгорел, о чем судят по изменению серой окраски в желтую или розовую, нагревание прекращают, смесь пересыпают в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 100—150 мл горячей воды, смывая приставшие к стенкам тигля частицы, и доводят до кипения. Если при этом обнаружатся черные частицы, обычно всплывающие, определение забраковывают. Если тигель трудно отмывается от приставших частичек смеси, то его можно положить в тот же стакан, где он легче отмоется при нагревании.

Содержимому стакана дают отстояться, и прозрачную отстоявшуюся жидкость декантируют через обычный (не беззольный) фильтр. \* К оставшемуся в стакане осадку прибавляют небольшое количество воды (40—50 мл), и, нагрев до кипения на асбестовой сетке, снова декантируют на фильтр. Декантацию следует провести 3—4 раза, после чего осадок смывают на фильтр и промывают дистиллированной водой до тех пор, пока смачиваемая капелькой фильтрата лакмусовая бумажка не перестанет синеть. Фильтрата должно получиться около 350 мл.

Образовавшийся при прокаливании со смесью Эшка сернистокислый натрий частью окисляется кислородом воздуха в сернокислый, частью остается неокисленным. Поэтому к полученному прозрачному фильтрату прибавляют 4 мл насыщенной бромной воды (или 10 мл 30%-ной перекиси водорода), нагревают на водяной бане и затем прибавляют крепкой соляной кислоты до слабо кислой реакции. Прибавлять кислоту нужно понемногу, перемешивая жидкость и выжидая, когда перестанет выделяться CO<sub>2</sub>. Бром в щелочной среде образует NaBrO, который окисляет SO<sub>3</sub><sup>''</sup> в SO<sub>4</sub><sup>''</sup> по реакции:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaBrO} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaBr}$ ; перекись водорода действует так же:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Охладив раствор до обычной температуры, прибавляют 2—3 капли метилоранжевого и нейтрализуют избыток кислоты крепким аммиаком.

\* Если смесь до сжигания содержала MnO<sub>2</sub> вместо MgO, то перед декантацией раствор выдерживают на кипящей водяной бане 1 $\frac{1}{2}$ —2 часа.

Затем прибавляют 3 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, чтобы иметь определенную, требуемую кислотность, и нагревают раствор до удаления брома.

Считая, что в угле не может быть более 6% серы, берут 9 мл 0,5 н. раствора  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что составит примерно избыток в 20% при навеске угля в 1 г. При навесках, заметно отличающихся от 1 г, берут от 8 до 10 мл, которые разбавляют до 50 мл водой и нагревают до кипения.

Нагретый до кипения раствор  $\text{BaCl}_2$  приливают к нагретому раствору, полученному из угля. Оставляют на 2 часа на кипящей водяной бане (можно применить песочную баню, нагретую до 100°). Затем выдерживают при комнатной температуре не менее 12 часов (для не очень точных анализов можно не выдерживать столько, но применять надо мелкопористые фильтры, не пропускающие мелкие кристаллы). Фильтруют через плотный беззольный фильтр, промывают, прокаливают и взвешивают так же, как описано при определении серы в пирите. Промывная жидкость — однопроцентный раствор азотнокислого аммония.

## § 11. Определение $\text{SiO}_2$ в силикате

Рассмотрим случай определения  $\text{SiO}_2$  в неразлагаемых кислотами силикатах.

Мелкоизмельченный силикат сплавляют в платиновом тигле с содой для разложения кремнекислых соединений.

Для сплавления лучше взять вместо соды так называемую «поташ-соду» ( $\text{KNaCO}_3$ ), т. е. смесь  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в молекулярном отношении. Правда, калиевые соединения отмываются несколько труднее натриевых, но зато сплавление происходит несколько спокойнее и может быть проведено в пламени газовой горелки вследствие более низкой температуры плавления  $\text{KNaCO}_3$  (690 вместо 810° для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Разлагая полученный плав соляной кислотой, переводят кремневую кислоту в осадок; все же остальные составные части силиката остаются в растворе в виде хлоридов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и т. д.) вместе с хлористым натрием, образовавшимся из соды.

Значительная часть кремневой кислоты (а иногда и вся) остается в виде коллоидного раствора — гидрозоля. Выпариванием раствора с соляной кислотой стараются перевести всю кремневую кислоту в нерастворимое в воде состояние — гидрогель (см. стр. 75). Затем осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают для перевода в  $\text{SiO}_2$ .

Несмотря на все принимаемые меры, этот осадок никогда не бывает вполне чистым и для внесения поправки из его веса следует вычесть вес увлеченных примесей. Для определения их количества осадок кремневой кислоты прокаливают в платиновом тигле и затем обработкой плавиковой кислотой удаляют  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{SiF}_4$  в при-

сутствии небольшого количества серной кислоты (для надежного связывания содержащихся в кремневой кислоте примесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и т. д.). После вторичного прокаливания определяют количество этих примесей. Но так как это количество при достаточно тщательной работе бывает очень небольшим, то этой поправкой часто пренебрегают.

### Подготовка вещества для анализа

Взятый для анализа образец надо сперва тщательно измельчить в агатовой ступке. Если образец был взят в виде очень крупного порошка или даже в виде кусочков, то его надо сперва измельчить дроблением, что лучше всего производится на хорошо закаленной стальной плитке при помощи опять-таки хорошо закаленного стального молотка; для защиты от разлетания применяют кольцо в виде невысокого полого цилиндра из стали.

### Навеска

В тех случаях, когда интересуются только содержанием  $\text{SiO}_2$ , навеску берут такой величины, чтобы вес полученной двуокиси кремния был не более 0,1 г; в противном случае обработка будет излишне затруднена. Например, кварца берут около 0,1 г, полевого шпата или стекла берут 0,1—0,15 г, глины — 0,15—0,20 г и т. д. Боксита приходится брать значительно больше, до 1 г.

$\text{KNaCO}_3$  берут в 7 раз больше навески силиката, а в случае глины, каолина, а тем более бокситов — лучше в 8—9 раз больше. Сода берут обычно шестикратное количество, для глины — восьмикратное.

Навеска силиката берется как обычно по разности двух взвешиваний пробирочки;  $\text{KNaCO}_3$  отвешивают на технических весах.

Одновременно с навеской для определения  $\text{SiO}_2$  берут навеску такого же вещества для определения влаги, как указано дальше.

### Сплавление

Взяв навеску силиката в платиновый тигель, присыпают туда же около  $\frac{3}{4}$  смеси поташа с содой, отвешенной для анализа, и перемешивают толстой платиновой проволокой или таким же шпателем. Платиновую проволоку можно заменить хорошо вычищенной какой-нибудь другой проволокой с затупленным концом или даже стеклянной палочкой, следя за тем, чтобы не царапать тигля. Далее хорошо «обмывают» проволоку оставшимся порошком смеси, который затем всыпают в тигель.

Фарфоровый треугольник (чистый, не покрытый ржавчиной) выбирают такой величины, чтобы тигель входил в него примерно на  $\frac{2}{3}$

своей высоты; это необходимо для обеспечения возможности нагревать тигель не только снизу, но также и сбоку.

Горелка должна гореть безукоризненно чистым, синим пламенем. Внутренний синий конус пламени должен быть виден вполне явно не только своей боковой поверхностью, но и самой (закругленной) вершиной; в противном случае, в верхней части пламени могут быть углеводороды, разлагающиеся с выделением углерода. Ни в коем случае нельзя применять горелку, дающую даже чуть заметно светящееся пламя, так как платина легко может испортиться.

Сплавление производят сперва осторожно, чтобы не произошло разбрызгивания при удалении паров воды (силикат берут воздушно-сухой, т. е. содержащий обычно некоторое количество гигроскопической воды), затем нагревают до плавления, следя за тем, чтобы масса не вспучивалась; в противном случае горелкой начинают нагревать не дно, а бок тигля, чтобы сода расплавилась сбоку и образовала выход для газа.

Начало сплавления надо проводить очень осторожно. Не говоря уже о возможности разбрызгивания, следует опасаться быстрого вспучивания полусплавившейся массы; при этом на более холодных верхних частях тигля образуется поясok из сцементированных содой частичек силиката. При последующем прокаливании верхних частей тигля значительная часть соды стечет вниз, оставив силикат, для разложения которого и не останется достаточного количества углекислой щелочи.

### Обработка плава после сплавления

Когда реакция закончилась, о чем судят по прекращению выделения пузырьков двуокиси углерода, прокалывают тигель еще минут 5—10 на полном пламени горелки.

При сплавлении в пламени паяльной горелки вся операция заканчивается обычно в 5—6 минут.

Образующиеся при сплавлении с содой твердые частицы (например CaCO<sub>3</sub> и т. п.) остаются в виде силикатных скелетиков и, двигаясь в плаве, обманывают неопытный глаз, который может принять их за пузырьки углекислого газа.

Далее следует позаботиться о том, чтобы плав легко (сравнительно) отделялся от стенок тигля при последующей обработке кислотой. Убрав горелку, снимают крышку тигля и, взяв чистыми тигельными щипцами за верхнюю уже более не раскаленную докрасна стенку тигля, погружают его, не более чем на  $\frac{2}{3}$  высоты, в дистиллированную воду. Продержав его там 1—2 секунды, вынимают секунды на две, снова погружают в воду и т. д., повторяя это до тех пор, пока он совершенно не остынет.

Погружая тигель в воду, внимательно следят за тем, чтобы вода не попала внутрь тигля, что, например, может произойти, если его

нечаянно выпустить из щипцов. Тяжелые ожоги, вплоть до потери зрения, могут быть последствием подобной неосторожности.

Вместо того, чтобы заставить плав отскочить от тигля при охлаждении последнего водой, можно взять раскаленный тигель щипцами непременно с платиновыми наконечниками, и, поворачивая его в разные стороны, заставить горячий плав смочить возможно большую часть внутренних стенок тигля, на которых он сейчас же застывает в виде тонкого, легко отделяющегося от платины, слоя.

Никакие методы воздействия вроде сдавливания тигля пальцами или постукивания по дну недопустимы: платина — металл очень мягкий; на тигле появляются вмятины, при расплавлении которых обычно остаются складки, откуда трудно удалять частицы плава и кремневой кислоты при работе или грязь при очистке тигля и из-за которых тигель при дальнейшей работе легко мнется, стирается и вообще приходит в негодность.

### Разложение плава

Для разложения плава тигель укладывают на бок в стакан, размеры которого выбирают по возможности такими, чтобы тигель мог только-только улезть на дне стакана. Излишне широкий стакан потребует в дальнейшем несколько лишних часов времени для выпаривания избытка взятой воды. В стакан наливают столько воды, чтобы, примерно,  $\frac{3}{4}$  или  $\frac{5}{6}$  тигля оказались покрытыми ею, кладут туда же крышку тигля, на которой могли оказаться брызги плава, и, накрыв стакан часовым стеклом, прибавляют небольшими порциями требуемое для разложения количество крепкой соляной кислоты. Если было взято около 1 г  $\text{KNaCO}_3$ , то соляной кислоты плотн. 1,19 берут 12 мл, при количестве  $\text{KNaCO}_3$  в 8 г (например при анализе бокситов) соляной кислоты плотн. 1,19 берут 25 мл.

При разложении плава соляной кислотой силикат натрия переходит в  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ ; алюминат  $\text{NaAlO}_2$  — в  $\text{AlCl}_3$ ; феррит  $\text{NaFeO}_2$  — в  $\text{FeCl}_3$ ; оставшиеся в виде силикатных скелетиков карбонаты и избыток соды и поташа — в соответствующие хлориды.  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  будет получаться в виде хлопьевидного осадка, но значительная часть ее остается в коллоидном растворе.

Обычно, спустя небольшой промежуток времени, остатки плава выпадают из тигля в виде лепешки, продолжая разлагаться кислотой.

Далее извлекают из стакана сперва крышку тигля, а затем и самый тигель. Стеклой палочкой крышку тигля приподнимают над жидкостью и захватывают ее чистыми щипцами, стараясь не касаться ими ни жидкости, ни стакана. Обмыв над стаканом крышку струйкой воды из промывалки, приступают к извлечению тигля из стакана.

Введя конец палочки внутрь тигля и прижимая его таким образом к стенке стакана, несколько наклоняют последний и таким способом вытаскивают тигель настолько, чтобы он оказался висющим на нескольких

наклонно поставленной палочке над стаканом. Ополаскивают его снаружи струйкой воды, затем берут его тремя пальцами (большим, указательным и средним) левой руки, опускают палочку обратно в стакан, а тигель ополаскивают уже внутри струйкой воды из промывалки.

Поставленный на чистое часовое стекло тигель внимательно осматривают: не осталось ли на стенках его хлопьев аморфной кремневой кислоты или даже твердых частичек неразложенного плава. В последнем случае плавы разлагают несколькими каплями 10%-ной  $\text{HCl}$ ; кремневую же кислоту удаляют струйкой воды, помогая при этом очень слабым прикосновением стеклянной палочки. Пытаться стереть палочкой прилипшие хлопья не следует, потому что при этом очень легко можно сдёрнуть платину, что портит и анализ (лишний вес) и тигель. В таком случае лучше прибегнуть к палочке с резиновым наконечником.

Если силикат содержит марганец, о чем можно судить по зеленому цвету плава ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ), то разложение его следовало бы производить азотной кислотой вместо соляной. Соляная кислота способна растворить часть платины в присутствии  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (см. стр. 123); при последующей обработке образовавшаяся  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  снова даст металлическую платину, которая и загрязнит  $\text{SiO}_2$ . Но обычно этим пренебрегают в виду неудобства работать с азотной кислотой и последнюю применяют только в очень точных работах и в тех исключительных случаях, когда силикат содержит очень много марганца.

### Выпаривание

Для выделения кремневой кислоты, оставшейся в коллоидном растворе, применяют выпаривание раствора с соляной кислотой досуха с последующим высушиванием остатка при температуре около  $100-110^\circ$ .

По окончании разложения плава, которое можно ускорить, нагревая стакан на водяной бане, содержимое стакана переливают в фарфоровую чашку, смывают туда же могущие остаться на стенках частицы  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и выпаривают на водяной бане досуха.

Выпаривание необходимо вести в высшей степени тщательно, так как важно по возможности полнее дегидратировать  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , чтобы лишить ее возможности пептизации, т. е. способности снова переходить в коллоидный раствор.

Когда из жидкости начнут выпадать кристаллы ( $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ), ее перемешивают слегка раздавливая комочки при помощи стеклянной палочки, сплюсненной на конце в виде пестика. Эта палочка должна находиться все время в чашке и потому не должна быть слишком длинной (не более полуторного диаметра чашки, см. стр. 117).

Перемешивание палочкой и раздавливание комочков несколько ускоряют выпаривание досуха, но это следует делать осторожно, при

неосторожном обращении с палочкой можно нечаянно выбросить из чашки часть осадка.

Если силикат содержал заметные количества железа, то судить о степени сухости можно по переходу окраски из оранжевой в бледнолимонную, причем оранжевых пятен не должно нигде оставаться.

После этого нагревают чашку еще минут 30 на водяной бане и только тогда считают первое выпаривание законченным. Если же силикат не содержал железа или содержал его лишь незначительное количество, то выпаривание ведут досуха и после этого выдерживают чашку на кипящей водяной бане еще час. Последний прием надежнее.

Если отфильтровать кремневую кислоту после растворения содержимого чашки в подкисленной воде, то потери составили бы от 1 до 5% всего количества  $\text{SiO}_2$  (в среднем около 2%). Для выделения ушедшей в виде коллоидного раствора  $\text{SiO}_2$  пришлось бы снова выпаривать фильтрат и, отфильтровав свернувшуюся кремневую кислоту, удалось бы снизить потерю до 0,1—0,2%.

Но обычно при вторичном отделении получают кремнекислоту, сильно загрязненную основными окислами, от которых чрезвычайно трудно отделаться, и прокаленную  $\text{SiO}_2$  приходится обрабатывать плазменной кислотой.

Чтобы уменьшить потерю  $\text{SiO}_2$ , повторяют выпаривание досуха еще два раза, не отфильтровывая осадка, причем с ним поступают следующим образом: смачивают в чашке соляной кислотой плотн. 1,12 (примерно 2 объема  $\text{HCl}$  плотн. 1,19 на 1 объем воды), следя за тем, чтобы он полностью напитался кислотой, но избегая избытка кислоты, чтобы не увеличивать времени последующего выпаривания.

Снова выпаривают досуха, как указывалось выше, опять смачивают  $\text{HCl}$  плотн. 1,12 и, наконец, выпаривают в третий (и последний) раз.

Для смачивания сухого остатка лучше применять концентрированную соляную кислоту плотн. 1,12, а не дымящую соляную кислоту плотн. 1,19, потому что последняя часто переводит в заметных количествах гель кремневой кислоты в растворимое состояние — золь (пептизирует гель).

При выпаривании кремневой кислоты необходимо внимательно следить за тем, чтобы в бане всегда была вода; даже имея баню с автоматическим приспособлением для заполнения водой надо следить за исправностью ее действия. Если же вся вода выкипит, то баня превратится в воздушную, температура которой поднимется значительно выше 100°. При выпаривании раствора очень многие хлориды ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т. п.) гидролизуются и дают основные соли [например  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ] и даже гидраты окисей; при температуре около 120° (а тем более при высушивании) они способны соединиться с  $\text{SiO}_2$ , образуя неразлагаемые соляной кислотой силикаты, и при последующем отмывании соляной кислотой не будут отделены.



Отфильтровывание и промывание осадка  
 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Сухой остаток в чашке после третьего выпаривания смачивают на холоду 10 мл соляной кислоты плотн. 1,12 (т. е. 2 объема  $\text{HCl}$  плотн. 1,19 на 1 объем  $\text{H}_2\text{O}$ ) и спустя 30—40 минут, необходимых для растворения гидратов окисей, прибавляют около 100 мл кипящей воды и приступают к фильтрованию, подогрев чашку на водяной бане.

Фильтр берут рыхлый («черная ленточка» или «красная ленточка»).

Декантируют один раз, а затем переносят осадок на фильтр, где и заканчивают промывание. Особо внимательно следят за полнотой смывания осадка со стенок чашки, потому что прозрачный бесцветный осадок  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  плохо виден на фарфоре.

Для удаления кремневой кислоты, пристающей к стенкам чашки, полезно протереть ее влажным, сложенным вдвое, кусочком беззольного фильтра, перемещая его при помощи стеклянной палочки с резиновым наконечником. Неполное удаление кремневой кислоты из чашки является одной из наиболее частых ошибок при анализе силиката.

Промывная жидкость — кипящий 10%-ный раствор соляной кислоты.

Если в силикате содержалось значительное количество железа, то промывание ведут до полного исчезновения ионов  $\text{Fe}^{+++}$  в промывных водах. Но так как количество  $\text{FeCl}_3$  в фильтруемом растворе обычно, примерно, в тысячу раз меньше, чем  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , то к выполнению этой качественной реакции необходимо быть очень требовательным: промывной воды берут не меньше  $\frac{3}{4}$  пробирки и, прибавив 1 мл  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , смотрят сверху вниз в пробирку, которую держат над белой бумагой (или фарфоровой чашкой); не должно наблюдаться даже слабого желторозового окрашивания. На этом промывание и заканчивается.

При слишком малом содержании железа в силикате каплю промывной воды испытывают на содержание твердых растворенных веществ. Каплю помещают на чистое стекло (часовое или, например, осколок стакана) рядом с каплей дистиллированной воды. При осторожном высушивании стекла над горелкой следы обеих капель должны быть одинаковыми; это показывает, что в осадке нет значительных количеств  $\text{NaCl}$  ( $\text{KCl}$ ). Затем промывают осадок на фильтре еще три раза горячей промывной жидкостью и после полного стекания ее воронку ставят в шкаф для высушивания фильтров.

Промывать осадок чистой горячей водой до исчезновения  $\text{Cl}'$  в промывных водах не следует во избежание значительной потери  $\text{SiO}_2$ , уходящей в виде коллоидного раствора.

Потеря  $\text{SiO}_2$  при описанном способе выпаривания достигает 0,2—0,25%, чем обычно можно пренебречь.

Прокаливание  $\text{SiO}_2$ 

Высушенный осадок сжигают вместе с фильтром во взвешенном фарфоровом тигле. Прокаливание заканчивают в тигельной печи или в пламени паяльной горелки. Взвешивание после прокаливания следует производить по возможности быстро, в виду того, что прокаленный осадок  $\text{SiO}_2$  заметно гигроскопичен (см., например, определение алюминия, стр. 152)

Отнеся вес  $\text{SiO}_2$  к навеске силиката и помножив на 100, находят процент  $\text{SiO}_2$  в воздушно-сухом силикате, с каким и приходится иметь дело, чтобы при измельчении образца и взятии навески образец не менял своей влажности.

## Определение влажности

Чтобы рассчитать содержание  $\text{SiO}_2$  в абсолютно сухом силикате, надо дополнительно определить процент гигроскопической воды.

Для последнего определения берут около 0,3—0,4 г образца во взвешенный бюкс или фарфоровый тигель с крышкой. Вторичным взвешиванием бюкса с образцом определяют взятую навеску.

Силикат сушат, приоткрыв бюкс для свободного выделения паров воды, в особом сушильном шкафу при  $105-110^\circ$  до постоянного веса. Там же предварительно высушивают бюкс или тигель.

По убыли веса вычисляют процент гигроскопической воды и, наконец, пересчитывают процентное содержание  $\text{SiO}_2$  на абсолютно сухой образец.

Приводим пример записи этого определения.

## Пример записи результатов анализа силиката

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Вес пробирки до отсыпания . . . . . | 4,2375 г |
| "    "    после    "    . . . . .   | 4,0180 " |

|  |          |
|--|----------|
| Навеска силиката (воздушно-сухого) . . . . . | 0,1895 г |
|--|----------|

|                   |             |          |
|-------------------|-------------|----------|
| Вес пустого тигля | 1) 6,4637 г |          |
|                   | 2) 6,4637 " | 6,4637 г |

|                            |             |          |
|----------------------------|-------------|----------|
| Вес тигля + $\text{SiO}_2$ | 1) 6,5641 г |          |
|                            | 2) 6,5939 " |          |
|                            | 3) 6,5638 " | 6,5638 г |

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Вес $\text{SiO}_2$ | 0,1001 г |
|--------------------|----------|

0,1001 г  $\text{SiO}_2$  содержится в 0,1895 г силиката  
 $x$  "  $\text{SiO}_2$  " " " 100 " "

$$x = \frac{0,1001 \cdot 100}{0,1895} = 52,82\% \text{ SiO}_2 \text{ в воздушно-сухом силикате.}$$

Вес пустого бюкса . . . . . 18,2686 г.  
 Вес бюкса + воздушно-сухой силикат . . . . . 18,6947 г.

Вес воздушно-сухого силиката . . . . . 0,4261 г.

Вес бюкса после высушивания . . . 1) 18,6830 г  
 . . . 2) 18,6826 г  
 . . . 3) 18,6826 г 18,6826 г.

Вес гигроскопической воды . . . . . 0,0121 г.

0,0121 г воды содержится в 0,4261 г воздушно-сухого силиката

у " " " " 100 " " " "

$$y = \frac{0,0121 \cdot 100}{0,4261} = 2,84\% \text{ гигроскопической воды.}$$

Следовательно, на 100 г воздушно-сухого силиката приходится 100 — 2,84 = 97,16 г абсолютно сухого вещества.

52,82 г  $\text{SiO}_2$  содержится в 97,16 г абсолютно сухого силиката  
 з "  $\text{SiO}_2$  " " 100 " " " "

откуда:

$$z = \frac{52,82 \cdot 100}{97,16} = 54,37\% \text{ SiO}_2 \text{ в абсолютно сухом силикате.}$$

Подобное определение гигроскопической воды с последующим пересчетом остальных составных частей на абсолютно сухой образец применяется весьма часто.

Пересчет на абсолютно сухое вещество необходим для того, чтобы иметь возможность сравнивать различные образцы, а также результаты различных определений одного и того же образца. Влажность может заметно меняться при хранении и, в особенности, при измельчении и вообще подготовке его к анализу.

Что же касается работы, то выгоднее применять воздушно-сухое вещество, чтобы довести до минимума изменение в весе при подготовке к анализу, а также при взятии навески.

Имея дело с очень влажным образцом, сначала определяют его влажность, затем, высушив его на воздухе, вторично определяют влажность для пересчета на абсолютно сухой образец; для всех же определений берут навески воздушно-сухого вещества.

## § 12. Полный анализ силиката

Состав силикатов весьма разнообразен. Средний состав поверхностного слоя земли в процентах:  $\text{SiO}_2$ —55,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —14,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (и  $\text{FeO}$ )—6,0;  $\text{CaO}$ —4,6;  $\text{MgO}$ —3,9;  $\text{Na}_2\text{O}$ —3,2;  $\text{K}_2\text{O}$ —2,9;  $\text{H}_2\text{O}$ —1,9;  $\text{TiO}_2$ —0,7;  $\text{CO}_2$ —0,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$ —0,4;  $\text{MnO}$ —0,1;  $\text{Cl}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ —по 0,05; остальных еще меньше.

Ниже приведены только определения  $\text{SiO}_2$ , так называемых *полуторных окислов*, т. е.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  и т. п.,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и щелочных металлов.

Более подробно анализ силиката описан в различных руководствах. \*

Гигроскопическую воду, кремнезем, полуторные окислы, кальций и магний определяют из одной навески, которую с этой целью берут большей, чем при определении одного кремнезема,  $\text{SiO}_2$ , именно — около 0,5 г; щелочные металлы определяют из другой навески.

### Определение $\text{SiO}_2$

Навеску около 0,5 г берут во вместительный платиновый тигель, предварительно высушенный и взвешенный вместе с крышкой. Высушивая до постоянного веса в сушильном шкафу при 105—110°, определяют гигроскопическую влагу.

К остатку сухого силиката прибавляют 3 г сухой соды, перемешивают платиновым шпателем или толстой платиновой проволокой; шпатель обмывают затем небольшим количеством сухой соды (не более 0,5 г), которую затем также прибавляют к содержимому тигля.

Сплавление с содой, закаливание тигля холодной водой, разложение плава соляной кислотой, выпаривание и, наконец, определение количества  $\text{SiO}_2$  проводят по описанному в § 11 (стр. 183).

### Полуторные окислы

Фильтрат и промывные воды от определения  $\text{SiO}_2$  упаривают на водяной бане до объема в 120—150 мл. Не прибавляя хлористого аммония, который неизбежно образуется из свободной соляной кислоты, осаждают аммиаком  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т. п. (см. стр. 148 и 179). Полученный осадок содержит иногда значительные количества  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ , а потому его промывают только 3—4 раза декантированием (см. определение  $\text{Al}^{+++}$  на стр. 150) и, растворив снова осадок в горячей разбавленной соляной кислоте, которую наливают на фильтр для растворения увлеченного при декантировании осадка, собирают фильтрат в тот же стакан, где производилось осаждение. Фильтр тщательно промывают горячей водой, прибавляя к последней порции ее 3—4 капли 20%-ного раствора аммиака (фильтр непременно сохраняют для отфильтровывания переосажденного осадка). Промывные воды собирают в тот же стакан. Осаждают вновь аммиаком  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т. п. и только теперь, промыв сперва раза четыре декантированием, переносят весь осадок на фильтр, где и заканчивают промывание до исчезновения  $\text{Cl}'$  в промывных водах.

\* А. И. Пономарев. Методы химического анализа минералов и горных пород, издание АН СССР, 1951.

Ф. В. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1947.

П. Н. Васильев. Ускоренный анализ силиката, Госгеолиздат, 1951.

В случаях, когда силикат содержит очень много щелочно-земельных металлов, переосаждение необходимо повторить еще раз.

Полученный осадок прокаливают до постоянного веса и получают полуметаллические окислы, называемые так по главным представителям —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме этих составных частей, осадок содержит весьма часто  $\text{TiO}_2$  и значительно реже  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а также редкие земли.

Для дальнейшего анализа полученный осадок надо перевести в раствор. Прокаленные окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и т. п. нерастворимы в кислотах, даже концентрированных, поэтому приходится применять сплавление их с пиросульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ \* или, что значительно менее удобно, с бисульфатом калия  $\text{KHSO}_4$ . При этом плавлении образуются  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . Плав разлагают разбавленной серной кислотой.

Для определения железа его восстанавливают каким-либо восстановителем из трехвалентного в двухвалентное. После полного удаления избытка восстановителя железо может быть определено объемным методом (см. стр. 359). Весовое определение железа после отделения алюминия в виде алюмината дает недостаточно хорошие результаты.

Титан может быть определен колориметрическим методом (см. стр. 494).

Количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяют по разности, вычитая из общего количества полуметаллических окислов найденные количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . На этом обычно и заканчивают исследование полуметаллических окислов.

### Определение $\text{Ca}^{++}$ и $\text{Mg}^{++}$

Определение проводится по § 6 (см. стр. 168); здесь обычно применяется метод удаления аммонийных солей.

### Определение щелочей

Очевидно, определять щелочные металлы в фильтрате от  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  нельзя, так как  $\text{Na}^+$  был введен уже при сплавлении силиката с содой.

Из различных методов определения щелочных металлов в силикатах до сих пор еще не утратил значения метод Берцелиуса (1824 г.), обрабатывавшего силикаты смесью плавиковой кислоты с серной. По этому методу сначала удаляют кремний в виде летучего  $\text{SiF}_4$  (вместе с  $\text{HF}$ ), затем остальные металлы, кроме щелочей, и, наконец, определяют щелочные металлы в виде хлоридов.

\* Иногда, чтобы не производить сплавления с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , поступают так: осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и т. п. растворяют в разбавленной  $\text{HCl}$ , затем из одной, точно измеренной, части раствора определяют сумму полуметаллических окислов, а в другой —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  и пересчитывают полученные значения на общий объем раствора гидратов.

Предлагавшиеся позже методы разложения силикатов борным ангидридом, окисью свинца и окисью висмута не универсальны и во многих случаях неудобны. Приведем здесь лишь метод Л. Смита (1871 г.), до сих пор являющийся стандартным, так как он может быть применен почти всегда при определении щелочей в силикатах.

Метод Смита основан на нагревании исследуемого силиката с хлористым аммонием и углекислым кальцием. Кремневая кислота превращается при этом в силикат кальция, все основания остаются в виде силикатов или алюминатов, если в исследуемом силикате имелся глинозем,  $Al_2O_3$ . Только щелочные металлы вместе с частью кальция образуют хлористые соли; их можно выщелочить водой и затем после отделения кальция получить в виде смеси хлористых солей.

Обычно из щелочных металлов приходится иметь дело лишь с калием и натрием. Поэтому можно применить косвенное определение их: взвесить полученную смесь хлористых калия и натрия, перевести их обработкой серной кислотой в  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  и после легкого прокаливании опять взвесить.

Предположим, что смесь хлоридов весит  $A$  г, а смесь сульфатов —  $B$  г. Обозначая количество натрия в смеси через  $x$ , а калия — через  $y$ , можно составить два уравнения:

$$\begin{aligned} x \cdot \frac{NaCl}{Na} + y \cdot \frac{KCl}{K} &= A \\ x \cdot \frac{Na_2SO_4}{2Na} + y \cdot \frac{K_2SO_4}{2K} &= B. \end{aligned}$$

Зная, что

$$\begin{aligned} \frac{NaCl}{Na} &= \frac{58,45}{23,00} = 2,542, & \frac{KCl}{K} &= \frac{74,55}{39,10} = 1,907, \\ \frac{Na_2SO_4}{2Na} &= \frac{142,0}{2 \cdot 23,00} = 3,089, & \frac{K_2SO_4}{2K} &= \frac{174,252}{2 \cdot 39,10} = 2,228, \end{aligned}$$

решаем эти два уравнения и определяем количества натрия и калия:

$$\begin{aligned} x &= \frac{1,907B - 2,228A}{0,2271}, \\ y &= \frac{3,089A - 2,542B}{0,2271}. \end{aligned}$$

Предположим, что вес смеси хлоридов  $A_1 = 0,2000$  г и вес смеси сульфатов  $B_1 = 0,2400$  г.

$$\begin{aligned} x &= \frac{1,907 \cdot 0,2400 - 2,228 \cdot 0,2000}{0,2271} = 0,05319 \text{ г Na}, \\ y &= \frac{3,089 \cdot 0,2000 - 2,542 \cdot 0,2400}{0,2271} = 0,03399 \text{ г K}. \end{aligned}$$

Но если предположить, что в параллельном определении получен вес хлоридов  $A_2 = 0,2002$  г, т. е. на 0,1% больше, чем в первом.

случае, а вес сульфатов  $B_2 = 0,2398$  г, т. е. на  $0,08\%$  меньше, чем в первом случае, то вычисленное по вышеприведенной формуле количество натрия составит  $x_2 = 0,04958$  г, т. е. на  $7\%$  меньше, чем в первом случае, а количество калия  $y_2 = 0,03893$  г, т. е. на  $14\%$  больше, чем в первом случае.

Из обычной навески силиката в  $0,5$  г количества хлоридов и сульфатов ( $A$  и  $B$ ) бывают значительно меньше приводимых в примере, а потому небольшие отклонения в весе их могут дать совершенно искаженные результаты.

Значительно лучшие результаты могут быть получены, если сперва определить вес смеси хлоридов  $A$ , а затем осадить весь хлор в виде хлористого серебра.

Предположим, что мы получили  $C$  г хлористого серебра. Тогда

$$x \cdot \frac{\text{NaCl}}{\text{Na}} + y \cdot \frac{\text{KCl}}{\text{K}} = A$$

$$x \cdot \frac{\text{AgCl}}{\text{Na}} + y \cdot \frac{\text{AgCl}}{\text{K}} = C.$$

Как выше указано:

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}} = 2,542; \quad \frac{\text{KCl}}{\text{K}} = 1,907.$$

Коэффициенты второго уравнения:

$$\frac{\text{AgCl}}{\text{Na}} = 6,233; \quad \frac{\text{AgCl}}{\text{K}} = 3,667.$$

Подставив эти значения коэффициентов при неизвестных, будем иметь:

$$2,542x + 1,907y = A,$$

$$6,233x + 3,667y = C,$$

откуда:

$$x = \frac{1,907C - 3,667A}{2,5648} \cdot y = \frac{6,233A - 2,542C}{2,5648}.$$

Если, как и в первом примере, предположить, что в двух параллельных определениях получены следующие результаты:

Вес хлоридов:  $A_1 = 0,2000$  г,  $A_2 = 0,1998$  г;

Вес AgCl:  $C_1 = 0,4000$  „  $C_2 = 0,4004$  „

т. е. расхождение всего на  $0,1\%$ , то вычисленные по приведенным формулам количества натрия ( $x$ ) и калия ( $y$ ) соответственно составят:

$$x_1 = 0,01146, \quad x_2 = 0,01205 \text{ (т. е. на } 5,2\% \text{ больше);}$$

$$y_1 = 0,08882, \quad y_2 = 0,08794 \text{ (т. е. на } 1,09\% \text{ больше).}$$

Большие коэффициенты для AgCl по сравнению с коэффициентами для сульфатов дают более приемлемые результаты. Однако,



если учесть, что веса хлористых калия и натрия и хлористого серебра могут быть значительно меньше приведенных, а расхождение между двумя параллельными определениями значительно больше 0,1%, то станет очевидным, что и этот метод не может дать точных результатов, так как расхождение значений между  $x_1$  и  $x_2$ ,  $y_1$  и  $y_2$  будет в несколько десятков раз больше расхождений между  $A_1$  и  $A_2$  и  $C_1$  и  $C_2$ .

Вот почему подобных методов непрямого, или косвенного, определения следует всячески избегать. Из полученной смеси хлоридов следовало бы определить калий в виде  $K_2PtCl_6$  или  $KClO_4$ . Определив отдельно количество калия, пересчитывают его на  $KCl$ ; последнее количество вычитают из веса хлоридов, а остаток ( $NaCl$ ) пересчитывают на  $Na$  или, как это обычно делается для силикатов, на  $Na_2O$ .

Для определения щелочей по методу Смита очень удобен особой формы удлинненный (пальцеобразный) платиновый тигель с крышкой, который нагревают в особой печи (подробности см. в вышеуказанной книге А. И. Пономарева). Однако, определение щелочей по Смиту можно провести и в объемистом платиновом тигле высокой формы.

Применяющийся при этом методе  $CaCO_3$  должен быть проверен на содержание щелочных солей (присутствует почти исключительно  $NaCl$ ). Так как хлористый натрий почти всегда присутствует в искусственно осажженном  $CaCO_3$ , то его количество определяется особым опытом, проводимым без силиката (т. е. холостым опытом).

Само определение ведут следующим образом. Навеску около 0,5 г силиката тщательно растирают в агатовой ступке с таким же количеством возогнанного хлористого аммония. Затем прибавляют 3 г  $CaCO_3$  и снова хорошо перемешивают при помощи агатового пестика. Переносят по возможности всю смесь в платиновый тигель; ступку затем «обмывают» в 2—3 приема углекальциевой солью, которой берут для этой цели 1 г на все три раза.  $CaCO_3$  присыпают в тигель сверху, не смешивая с первой смесью.

Накрыв тигель возможно более плотно платиновой крышкой, сперва нагревают минут 15—20 сравнительно слабо, чтобы не дать возможности улетучиваться хлористому аммонiu. Хлористый аммоний должен прореагировать с  $CaCO_3$ , согласно уравнению:



образующийся  $CaCl_2$  собственно и нужен для разложения силиката. Далее накаливание постепенно усиливают, доводя нижнюю часть тигля до темнокрасного каления. В таких условиях нагревание продолжают еще в течение часа.

Если удастся, то после охлаждения тигля выбрасывают по возможности всю спекшуюся массу в фарфоровую чашку; в противном случае, выщелачивание горячей водой начинают в тигле, смывая затем все содержимое тигля в чашку.

Полученную массу нагревают затем в течение получаса примерно с 70—80 мл воды. Время от времени растирают пестиком крупные комочки; остальное же время нагревания чашка должна быть прикрыта большим часовым стеклом.

Содержимое чашки декантируют через фильтр; промывание остатка от выщелачивания проводят сперва раз пять в чашке, а затем заканчивают уже на фильтре. Промывание горячей водой продолжают до полного перевода хлоридов в фильтрат. *Проверка обязательна.* При полноте промывания несколько миллилитров фильтрата могут дать с  $\text{AgNO}_3$  только очень слабую муть.

Фильтрат вместе с промывными водами после прибавления раствора углекислого аммония нагревают до кипения и фильтруют. В осадке остается большая часть кальция в виде  $\text{CaCO}_3$ . Фильтрат досуха выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, затем в течение часа сушат при 105—110° и, наконец, удаляют аммонийные соли нагреванием на голом огне, причем горелку не ставят под чашку, а держат в руке, все время перемещая пламя.

Содержимое чашки после охлаждения растворяют в небольшом количестве воды и нагревают до кипения. Прибавлением  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаждают кальций в виде оксалата, который может быть отфильтрован через 12 часов.

Отфильтровываемые соли щелочных металлов вместе с избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  выпаривают на водяной бане в заранее взвешенной платиновой чашке. Сухой остаток прокаливают возможно слабо для удаления аммонийных солей и сжигания угля, образовавшегося из щавелевокислого аммония и волокон фильтра. После полного охлаждения чашки смачивают содержимое ее минимальным количеством концентрированной соляной кислоты и после повторного выпаривания и осторожного прокаливания определяют вес полученных щелочных хлоридов. Если в силикате заведомо имеется только калий или только натрий, то определение щелочного металла на этом и заканчивается. Если же в силикате имеются одновременно калий и натрий, то калий приходится выделять из смеси хлоридов (например, в виде хлороплатината) и, определив количество калия, находить по разности количество натрия.

### Выражение результата анализа

Результаты анализа силиката выражают в процентах окислов соответствующих элементов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.), и только такие вещества, как F, Cl и S, выражаются непосредственно в процентах.

Сумма всех отдельных компонентов при полном анализе силиката должна быть близка к 100%, хотя это еще не всегда является доказательством правильного анализа.

Пониженные результаты указывают на ошибку в определении или на пропуск какого-нибудь компонента. Считают удовлетворительным

анализ, если сумма лежит в пределах 99,5—100,75%. При суммировании результата надо вычесть кислород эквивалентный F, Cl и S, так как эти неметаллы при образовании солей соединяются непосредственно с металлами без участия кислорода ( $\text{CaS}$ ,  $\text{CaF}_2$  и др.).

### § 13. Вода в силикатах и других веществах

Почти при любом анализе твердых веществ необходимо одновременно определять содержание воды. В горных породах — силикатах, а также и в других веществах вода может быть двоякого рода: нестехиометрическая (гигроскопическая и захваченная — удержанная), определяемая высушиванием при температуре не выше  $110^\circ$  (обозначаемая  $\text{H}_2\text{O}^-$ ), и стехиометрическая (кристаллизационная и конституционная), удаляемая при температуре более  $110^\circ$  (обозначаемая  $\text{H}_2\text{O}^+$ ).

Чрезвычайно важно определение гигроскопической воды: в условиях хранения материала эта величина является переменной, а колебания влажности материала сказываются не только на процентном содержании воды, но и на процентном содержании всех других составных частей. Таким образом при указании содержания составных частей необходимо отмечать, какому содержанию гигроскопической воды соответствует этот состав. Часто процентный состав выражают на сухое вещество, так как такой состав не меняется с изменением влажности; для производственных целей пересчитывают состав на соответствующую влажность материала.

Для определения влажности большую навеску грубо измельченного материала сперва высушивают до воздушно-сухого состояния, чередуя нагрев до  $70^\circ$  с естественной подсушкой при комнатной температуре и заканчивая последнюю в течение 8 часов. Потеря влаги соответствует «внешней влажности материала» ( $W_{\text{вн}}$ ). Затем материал измельчают (например до диаметра зерна 3 мм) и из меньшей навески, высушивая ее при  $102\text{—}105^\circ$ , определяют оставшуюся после первого высушивания влажность  $W_{\alpha}$ . Общая влага ( $W_p$ ) определится по формуле:

$$W_p = W_{\text{вн}} + W_{\alpha} \cdot \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}.$$

Проба для анализа получается из слегка (при  $50^\circ$ ) подсушенного и тонко измельченного материала. Параллельно с общим анализом определяют в лабораторной пробе гигроскопическую влагу  $W_{\text{л}}$  подсушиванием при  $100\text{—}110^\circ$ , как было указано выше.

Результат анализа пересчитывают на процентное содержание влаги в производственном материале.

В 100 г анализируемой пробы, т. е. в  $(100 - W_{\text{л}})$  г сухого вещества содержится  $S_{\text{л}}$  г компонента.

В 100 г производственного материала, т. е. в  $(100 - W_p)$  г сухого вещества содержится  $S_p$  г компонента.

Соединяя содержание компонента с количеством сухого вещества в пропорцию и решая ее, получаем:

$$S_p = S_{\pi} \frac{100 - W_p}{100 - W_{\pi}}.$$

Если при хранении влажность материала изменилась, то нет необходимости вновь определять процентное содержание компонента; достаточно определить только общую влагу  $W_p$  и пересчитать на эту влагу найденный ранее при другой влажности процент компонента. Для определения гигроскопической влаги, кроме метода высушивания, применяют метод кипячения пробы с толуолом и измерения объема водного слоя в отгоняемой жидкости.

Часто, кроме нестехиометрической влаги, определяемой высушиванием не выше  $110^\circ$ , необходимо бывает определять и стехиометрическую влагу, удаляемую при температурах выше  $110^\circ$ .

Общее содержание той и другой влаги определяют, например в горной породе, следующим методом. Берут стеклянную трубочку, длиной 15—20 см и внутренним диаметром 5—6 мм, запаивную с одного конца. Желательно, чтобы по середине трубочки было шарообразное расширение. Трубочку высушивают и взвешивают. Помещают на дно ее 0,5—1,0 г порошка анализируемой породы и вновь взвешивают. Затем располагают трубочку горизонтально, обвертывают ее по середине узкой полоской влажной фильтровальной бумаги и осторожно нагревают запаивный конец докрасна. Прогревают его таким образом в течение 15 минут, время от времени поворачивая трубочку, чтобы стекло не осело от нагрева. При этом влага породы конденсируется в трубке по середине (где влажная бумага). Трубочку охлаждают, взвешивают с водой, затем испаряют эту воду, продувая через трубку воздух, и снова взвешивают. Разница веса дает общую воду: стехиометрическую + нестехиометрическую.

Иногда видоизменяют этот метод тем, что после прогрева трубочки размягчают на пламени ту часть ее, в которой находится проба, оттягивают и отбрасывают, а остальную часть трубки взвешивают, высушивают и снова взвешивают.

Старый метод определения содержания воды по потере в весе пробы после ее прокаливании приводит только к приблизительно верным результатам. При прокаливании пробы некоторые компоненты могут улетучиваться ( $\text{CO}_2$ , S, Cl); с другой стороны, может присоединяться кислород и низшие степени окисления могут перейти в высшие, например,  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## § 14. Анализ известняков

Известняки состоят главным образом из карбоната кальция, а магнезиты — из карбоната магния. Смеси известняков с магнезитами называются доломитизированными известняками. Их состав может меняться

от состава чистого известняка,  $\text{CaCO}_3$ , до состава доломита представляемого формулой  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (30,5%  $\text{CaO}$ , 21,7%  $\text{MgO}$ , 47,8%  $\text{CO}_2$ ).

Кроме  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CO}_2$  в карбонатах определяют потерю при прокаливании и примеси, состоящие из кварца, пирита ( $\text{FeS}_2$ ), глины и других силикатов и фосфатов.

При нагревании до 950—1050° известняк теряет всю содержащуюся в нем воду и всю двуокись углерода. Кроме того происходит выгорание органических веществ и окисление примесей сульфидов, двувалентных марганца и железа и т. п. Под «потерей при прокаливании» понимают изменение веса при прокаливании при 1000—1100°. Обычно ее определяют из навески, предварительно, для удаления гигроскопической влаги, высушенной при 110°.

Удобнее гигроскопическую влагу определять из отдельной навески. Тогда, для получения потери при прокаливании воздушно-сухого вещества, надо из потери веса при прокаливании влажной навески вычесть гигроскопическую влагу.

Навеску известняка берут 0,5—0,7 г. Нагревать ее надо постепенно, чтобы не происходило механических потерь, а взвешивать — быстро, так как прокаленное вещество гигроскопично.

Аналогично определяют потерю при прокаливании многих других веществ, выделяющих при высокой температуре летучие продукты.

После прокалывания карбонат можно разложить кислотой, так как при прокаливании глина и другие неразлагаемые кислотой силикаты переходят в силикаты кальция и магния, разлагаемые кислотами.

Для определения кремнекислоты, полуторных окислов,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  остаток после прокалывания переносят в фарфоровую чашку, добавляют 5 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Оставшиеся в тигле частицы растворяют в разбавленной кислоте и тщательно переносят в чашку. Далее анализ ведут так же, как анализ силиката. \*

Двуокись углерода в карбонате можно определить путем вытеснения ее кислотой (соляной или хлорной) различными методами.

При косвенном весовом методе определяют уменьшение общего веса навески и кислоты при их смешении.

При прямом методе выделяемый  $\text{CO}_2$  улавливают щелочью и определяют привес поглотительных приборов. При этом надо применять меры предосторожности против потери паров воды и  $\text{CO}_2$  и, с другой стороны, против поглощения их из воздуха.

---

\* После второго выпаривания с  $\text{HCl}$  рекомендуют выдерживать сухой остаток при 130° в течение 30—40 минут. Применяют и другие схемы анализа. Если в известняке надо определить только кальций и магний, можно обработать кислотой (при 100—110°) навеску без предварительного ее прокалывания. В этом случае неразлагаемые кислотой силикаты (глина и др.) останутся вместе с  $\text{SiO}_2$  в так называемом *нерастворимом остатке*.

Вместо взвешивания можно измерить объем выделяемого  $\text{CO}_2$  и, приведя его к нормальным условиям, пересчитать на вес. Такой метод относится к методам газового анализа. Методы определения  $\text{CO}_2$  подробнее описаны на стр. 574.

## Глава V

### РАСЧЕТЫ ПО ВЕСОВОМУ АНАЛИЗУ

#### § 1. Общие указания

Решая задачи на пропорции, следует аккуратно записывать условия задачи в виде таблички. Если задача сложная, т. е. разрешению подлежат несколько связанных один с другим вопросов, то каждый из них следует записать отдельно.

Расчет ведется исключительно при помощи логарифмов, при этом четырехзначных логарифмов вполне достаточно. Применяя пятизначные логарифмы, можно пятую значущую цифру отбрасывать, округляя четвертую.

При всех расчетах атомные веса берут с той же точностью. Молекулярные веса можно брать готовыми из таблиц, но лучше самостоятельно подсчитывать их, пользуясь таблицей атомных весов, которая всегда имеется в химической лаборатории.

В расчеты анализов обычно входит не один молекулярный вес, а отношение двух молекулярных весов (или атомного к молекулярному). При необходимости произвести большее количество одинаковых анализов обычно заранее вычисляют это постоянное отношение. Такое отношение называют *химическим фактором* или *множителем*. Факторы и их логарифмы можно найти в таблицах (см. стр. 620), но нужно уметь вычислять их самостоятельно.

Расчеты желательно проверять на логарифмической линейке с целью обнаружения грубых ошибок. Для самого же расчета линейки обычно не годятся, как недостаточно точные (они дают только третий знак).

Ниже мы приводим ряд примеров, начиная с самых простых. Для некоторых из них дается решение, для других же приводится ответ, и только изредка делаются замечания, носящие характер предупреждений. \*

---

\* Более подробно расчеты по весовому анализу рассматриваются в кн. А. П. Мусакин, А. И. Храповский, С. П. Шайкинд, С. М. Эфрос, Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1953.

## § 2. Задачи

1. Сколько кальция содержится в 0,1083 г CaO?

Из молекулярного веса CaO = 56,08 и атомного веса Ca = 40,08 имеем

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 56,08 \text{ г CaO} & \text{содержится} & 40,08 \text{ г Ca,} \\ \text{в } 0,1083 \text{ г CaO} & & x \text{ г Ca,} \end{array}$$

откуда:

$$x = \frac{0,1083 \cdot 40,08}{56,08} = 0,07740 \text{ г.}$$

2. Сколько алюминия содержится в 0,0987 г прокаленной окиси алюминия?

Примечание. При решении задачи не следует упускать из вида, что в молекуле  $Al_2O_3$  содержатся 2 атома Al.

Ответ: 0,05223 г Al.

3. Сколько  $P_2O_5$  или  $PO_4'''$  содержалось в растворе, из которого получено 0,1026 г  $Mg_2P_2O_7$ ?

Примечание. Не следует смущаться тем, что в двух ионах  $PO_4'''$  содержатся 8 атомов кислорода, в то время как в молекуле  $Mg_2P_2O_7$  их всего лишь 7. Сперва были получены 2 молекулы  $MgNH_4PO_4$  (с 8 атомами кислорода), которые уже затем дали 1 молекулу  $Mg_2P_2O_7$ .

Ответ: 0,06542 г  $P_2O_5$ ; 0,08756 г  $PO_4'''$ .

4. Сколько CaO образуется из 0,3672 г  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ?

Примечание. При расчете на кристаллогидраты нельзя забывать учитывать содержание воды при вычислении молекулярного веса.

Ответ: 0,09399 г CaO.

5. Сколько  $Mg_2P_2O_7$  образуется из 3 мл раствора, содержащего 90 г  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  в 1 л?

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ мл раствора} & \text{содержат} & 90 \text{ г } Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O, \\ 3 & & x \text{ г } Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O, \end{array}$$

во взятых 3 мл раствора содержится

$$x = 0,27 \text{ г } Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O.$$

Далее рассчитывают, сколько  $Mg_2P_2O_7$  образуется из этого количества фосфорно-натриевой соли, помня, что 1 молекула  $Mg_2P_2O_7$  (мол. вес 222,7) образуется из 2 молекул  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (мол. вес 358,2):

$$\begin{array}{rcl} 222,7 \text{ г } Mg_2P_2O_7 & \text{образуются из} & 2 \cdot 358,2 \text{ г } Na_2HPO_4, \\ y \text{ г } Mg_2P_2O_7 & & 0,27 \text{ г } Na_2HPO_4, \end{array}$$

откуда:

$$y = \frac{0,27 \cdot 222,7}{2 \cdot 358,2} = 0,08392 \text{ г } Mg_2P_2O_7.$$

6. Сколько  $BaSO_4$  образуется из 15 мл раствора, содержащего 50 г  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в 1 л?

Ответ: 0,7381 г  $BaSO_4$ .

7. Сколько  $Al_2O_3$  образуется из 18 мл предыдущего раствора?

Ответ: 0,09670 г  $Al_2O_3$ .

8. Сколько  $SiO_2$  образуется из 0,1329 г ферросилиция (сплава Fe с Si), содержащего 22,5% кремния?

Сначала определяют количество Si в данной навеске:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г ферросилиция} & \text{содержат} & 22,5 \text{ г Si,} \\ 0,1329 & & x \text{ г Si,} \end{array}$$



$$x = \frac{0,1329 \cdot 22,5}{100} = 0,0299 \text{ z Si.}$$
$$\begin{array}{rcl} 28,09 \text{ г Si} & \text{дадут} & 60,09 \text{ г SiO}_2, \\ 0,0299 \text{ г Si} & & y \text{ г SiO}_2, \end{array}$$
$$y = \frac{0,0299 \cdot 60,09}{28,09} = 0,06396 \text{ z SiO}_2.$$

Ответ: 0,3176 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Так как мол. вес  $\text{AgCl}$  143,34, атомный вес  $\text{Cl}$  — 35,46, то

в 143,3 г AgCl содержатся 35,46 г Cl,  
в 0,6243 " " " x " Cl,

$$x = \frac{0,6243 \cdot 35,46}{143,3} = 0,1544.$$

Вычисляют далее процент хлора в исследуемом веществе:

0,1544 г Cl содержится в 0,5437 г и. в.,  
у Cl 100

$$y = \frac{0,1544 \cdot 100}{0,5437} = 28,40\% \text{ Cl.}$$

Следовательно в исследуемом веществе содержатся 28,40% Cl.

Ответ: 14,55%  $P_2O_5$ .

Ответ: 4,96% Al и 0,95% Si.

Такие вычисления ведут приблизительно, поэтому молекулярные веса округляют: для  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до 240 и для  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до 130.

Тогда:

$$\frac{130 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{0,20 \text{ м } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \text{ соответствуют } \frac{240 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{x = a \text{ м } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

и далее:

63 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответствуют 1000 мл раствора,  
а  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  " " " " " " " " " " " "

Отсюда:

$$y = \frac{a \cdot 1000}{63} = \frac{0,20 \cdot 240 \cdot 1000}{130 \cdot 63} = 6,0 \text{ мл раствора.}$$

14. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  требуется для осаждения всего кальция из 0,3269 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ?



Сначала определяют требуемое количество хлористого водорода:

- Затем определяют вес требуемого количества 10%-ной соляной кислоты:

- Но так как соляную кислоту обычно отмеривают измерительным цилиндром, то нужно пересчитать весовое количество кислоты в объемное, зная, что плотность соляной кислоты равна 1,049:

20. Сколько миллилитров 2,5%-ного раствора  $\text{NH}_3$  (такому раствору  $\text{NH}_3$  соответствует плотн. 0,989) необходимо для осаждения всего  $\text{Al}$  из 1,234 г аммонийных квасцов,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ?

21. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  требуется для осаждения всех ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  из 12 мл раствора серной кислоты плотн. 1,035, содержащего 5,23%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

22. Сколько вещества, содержащего 85%  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , надо взять для определения  $\text{Al}^{+++}$ ?

Навеску рассчитывают из условия, чтобы при анализе получалось около 0,07 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. стр. 126). Тогда из молекулярных весов и процента  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  следует, что для навески надо взять вещества:

$$0,07 \cdot \frac{2 \cdot 474}{102} \cdot \frac{100}{85} = 0,77 \text{ z.}$$

23. Сколько вещества, содержащего около 50% железа, надо взять для определения содержания в нем железа?

Аналогично предыдущей задаче принимаем, что вес  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равен 0,07 г.

О т в е т: около 0,1 г.

24. Сколько вещества, содержащего 35%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и 60%  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , необходимо для определения Al, если допустить, что количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно получиться 0,07 г?

Задача решается алгебраически. Обозначим навеску через  $x$  г. В ней содержится (из процентного состава):

|  |            |        |      |     |
|--|------------|--------|------|-----|
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                           | количество | равное | 0,35 | х 2 |
| $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | "          | "      | 0,60 | х " |

Молекулярный вес  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  равен 342,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —474 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —102. Из пропорций находят количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в каждой из солей, сумма же их должна быть по заданию 0,07. Таким образом следует решить уравнение:

$$0,35 \cdot x \cdot \frac{102}{342} + 0,60 \cdot x \cdot \frac{102}{2 \cdot 474} = 0,07.$$

Отсюда  $x = 0,42$  г.

25. Рассчитать навеску вещества, содержащего 60%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и 25%  $\text{CaHPO}_4$  так, чтобы при определении  $\text{PO}_4^{3-}$  получить 0,20 г  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: 0,14 г.

26. Сколько  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  дадут 10 мл раствора химически чистого  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , если 25 мл того же раствора дали 0,3247 г  $\text{BaSO}_4$ ?

Указание, что  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  химически чист, свидетельствует о том, что в любом объеме раствора количество  $\text{Mg}^{2+}$  точно эквивалентно количеству  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В данной задаче, казалось бы, надо по количеству  $\text{BaSO}_4$  рассчитать количество  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 25 мл раствора, затем пересчитать это количество на 10 мл и, наконец, по этому количеству  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  найти количество  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Однако, молекулярные веса связаны между собой не только попарно, но и по всей цепи превращений. В данном случае возможно связать непосредственно молекулярные веса  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Если молекулярные веса  $\text{BaSO}_4 = 233,4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 246,5$  и  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222,7$ , то 246,5 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  дают, с одной стороны, 233,4 г  $\text{BaSO}_4$ , а с другой стороны,  $\frac{1}{2} \cdot 222,7 = 111,3$  г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Таким образом:

$$\begin{array}{rcl} 233,4 \text{ г } \text{BaSO}_4 & \text{соответствуют} & 111,3 \text{ г } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7, \\ 0,3247 \text{ „ } \text{BaSO}_4 & & \text{„ } \text{„ } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7, \\ x & = & 0,3247 \cdot \frac{111,3}{233,4} = 0,1549 \text{ г.} \end{array}$$

0,1549 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  получится из 25 мл раствора.

$$y = \frac{0,1549 \cdot 10}{25} = 0,06195 \text{ г } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7.$$

27. Из 12 мл раствора  $\text{CaCl}_2$  получено 0,0847 г  $\text{CaO}$ . Сколько  $\text{AgCl}$  получится из 27 мл того же раствора?

Ответ: 0,9742 г  $\text{AgCl}$ .

28. При анализе некоторой навески химически чистого  $\text{AlPO}_4$  получено 0,1126 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Сколько  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно получиться из той же навески?

Ответ: 0,05155 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

29. Взяв некоторую навеску химически чистого  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , определили веса полученных из нее  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Вес  $\text{BaSO}_4$  оказался на 0,1000 г больше веса  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Сколько граммов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  было взято для анализа?

Ответ: 0,2019 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

30. Сплав состоит из Al, Mg и Ca. Количество последнего известно и равно 6,5%. Из 0,2647 г этого сплава получено 0,2235 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сколько должно получиться  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  из той же навески?

Сперва следует определить количество Al в навеске сплава.

Так как мол. вес  $\text{Al}_2\text{O}_3$  101,94 и ат. вес Al—26,97, то

$$\begin{array}{rcl} 101,94 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3 & \text{соответствует} & 53,94 \text{ г } \text{Al}, \\ 0,2235 \text{ „ } \text{Al}_2\text{O}_3 & & \text{„ } \text{„ } \text{Al}, \\ x & = & \frac{0,2235 \cdot 53,94}{101,94} = 0,1183 \text{ г } \text{Al}. \end{array}$$

Далее определяют количество кальция в навеске:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г сплава} & \text{содержат} & 6,5 \text{ г Ca}, \\ 0,2647 \text{ „ } & & \text{„ } \text{„ } \text{Ca}, \\ y & = & \frac{0,2647 \cdot 6,5}{100} = 0,01721 \text{ г Ca}. \end{array}$$

Затем определяют количество Mg в навеске (z):

$$0,1183 + 0,0172 + z = 0,2647,$$

откуда

$$z = 0,1292 \text{ г Mg.}$$

Наконец из мол. веса  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (222,7) и ат. веса Mg (24,32) определяют вес  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :

$$\begin{array}{l} 48,64 \text{ г Mg дадут } 222,7 \text{ г } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7, \\ 0,1292 \text{ „ Mg „ „ „ } x \text{ „ } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7, \end{array}$$

$$x = \frac{0,1292 \cdot 222,7}{48,64} = 0,5915 \text{ г } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7.$$

31. Взята навеска смеси  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Получено 0,1362 г  $\text{BaSO}_4$  и 0,1129 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Сколько получилось бы  $\text{AgCl}$  из этой навески?  
 Ответ: 0,1237 г  $\text{AgCl}$ .

32. Сколько миллилитров 2 н. соляной кислоты требуется для растворения 0,8500 г извести, состоящей из 97%  $\text{CaO}$  и 3%  $\text{CaCO}_3$ ?  
 Ответ: 14,96 мл 2 н.  $\text{HCl}$ .

33. Какова процентная ошибка взвешивания, если вместо 0,2175 г найден вес 0,2170 г?  
 Ответ: 0,23%.

34. Рассчитать процентную ошибку определения S в пирите, содержащем 49,0% S, если из 0,1247 г пирита получено 0,4494 г  $\text{BaSO}_4$ .  
 Ответ: +0,5% абсолютных и +1,02% относительных.

35. Рассчитать относительную ошибку при определении S в угле, если вместо 3,12% найдено 3,05%.  
 Ответ: -2,2%.

36. Рассчитать истинный результат определения, если найдено 37,2% с ошибкой, вследствие потерь в 5 относительных процентов.

Ошибка относится в процентах не к найденному числу, а к истинному. Следовательно:  $x - x \cdot \frac{5}{100} = 37,2$ , откуда  $x = \frac{37,2}{0,95} = 39,2\%$ .

37. Рассчитать относительную ошибку определения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорите, если допущены следующие ошибки: при взятии навески +0,2%; при фильтровании -0,1%; на загрязнение осадка +0,05%; при взвешивании  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  -0,1%.

Если молекулярный вес  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  — 222, а  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 142, то процент  $\text{P}_2\text{O}_5$  вычисляется по формуле:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{вес } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{навеска}} \cdot \frac{142}{222}.$$

Обозначим вес  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  через q, а навеску через n.

$$\Delta q = -0,1 + 0,05 - 0,1 = -0,15; \quad \Delta n = +0,2,$$

По формулам погрешностей (стр. 24) найдем:

$$\begin{aligned} \Delta\% &= \Delta q - \Delta n; \\ \Delta\% &= -0,15 - (+0,2) = -0,35\%. \end{aligned}$$

38. Пересчитать на абсолютно сухое вещество процентное содержание  $\text{SiO}_2$  в глине, если во влажной глине содержатся 45,80%  $\text{SiO}_2$  и 8,22% влаги.  
 Ответ: 49,90% (см. стр. 198).

39. Пересчитать процент  $\text{SiO}_2$  в глине, содержащей 46,71%  $\text{SiO}_2$ , если влажность изменилась с 7,11 до 4,52%.

Ответ: 48,01% (см. стр. 198).

40. Рассчитать в предыдущей задаче процент  $\text{SiO}_2$ , если влажность уменьшилась на 30% от первоначальной.

Ответ: 47,78%.

41. Рассчитать процент  $\text{MgO}$  в веществе после прокаливания, если до прокаливания вещество содержало 36%  $\text{MgCO}_3$ , 51%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$  и 3%  $\text{SiO}_2$ .

Ответ: 94,6%.

42. Сколько  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{ПР} = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ) может раствориться в 1 л воды?

Ответ: 0,0972 г  $\text{SrSO}_4$  (см. стр. 69).

43. Сколько  $\text{PbJ}_2$  ( $\text{ПР} = 8 \cdot 10^{-9}$ ) может раствориться в 250 мл воды?

Ответ: 0,17 г  $\text{PbJ}_2$ .

Обозначим растворимость  $\text{PbJ}_2$  через  $x$  г-мол/л. Одна грамм-молекула  $\text{PbJ}_2$  дает 1 г-ион  $\text{Pb}^{++}$  и 2 г-иона  $\text{J}'$ . Поэтому:  $[\text{Pb}^{++}] = x$  и  $[\text{J}'] = 2x$ . Таким образом  $x \cdot (2x)^2 = 8 \cdot 10^{-9}$ , откуда  $x = 1,3 \cdot 10^{-3}$  г-мол/л, или 0,58 г/л, или 0,15 г на 250 мл.

44. Сколько  $\text{AgCl}$  ( $\text{ПР} = 1,10 \cdot 10^{-10}$ ) может раствориться в 500 мл 0,01 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ ?

Ответ:  $7,9 \cdot 10^{-7}$  г  $\text{AgCl}$ .

45. Сколько  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-38}$ ) может раствориться в 1 л 0,01 н. раствора  $\text{NaOH}$ ?

Ответ:  $4,3 \cdot 10^{-30}$  г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

46. Сколько  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-9}$ ) может раствориться в 300 мл 0,1 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?

Ответ:  $1,53 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

47. Сколько  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ( $\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ) может раствориться в 200 мл 0,1 н. раствора  $\text{MgCl}_2$ ?

Примечание: В задаче учитывать только действие одноименного иона, но не влияние гидролиза.

Ответ:  $6,1 \cdot 10^{-5}$  г  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . (См. стр. 162).

48. Сколько  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-10}$ ) растворится в 1 л насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{ПР} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ )?

Ответ:  $2,99 \cdot 10^{-6}$  г  $\text{BaSO}_4$ .

49. Каково произведение растворимости для  $\text{PbCO}_3$ , если в 1 л воды растворяется 0,00008 г  $\text{PbCO}_3$ ?

Ответ:  $1 \cdot 10^{-13}$ .

50. Каково произведение растворимости для  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , если в 500 мл воды растворяется 0,013 г  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

Ответ:  $2,00 \cdot 10^{-12}$ .

Молекулярный вес  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  332, поэтому растворимость равна  $\frac{2 \cdot 0,013}{332} = 8 \cdot 10^{-5}$  г-мол/л. Каждая молекула  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  дает 2 иона  $\text{Ag}^+$  и 1 ион  $\text{CrO}_4^{--}$ .

Поэтому:  $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ ;  $[\text{CrO}_4^{--}] = 8 \cdot 10^{-5}$ .

$$\text{ПР} = [\text{Ag}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{--}] = (2 \cdot 8 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (8 \cdot 10^{-5}) = 2 \cdot 10^{-12}.$$

51. Каково произведение растворимости для  $\text{BaCrO}_4$ , если в 1 л 0,1 н. раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  растворяется 1,01  $\cdot 10^{-6}$  г  $\text{BaCrO}_4$ ?

Ответ:  $2 \cdot 10^{-10}$ .

52. Рассчитать концентрацию  $\text{AgNO}_3$ , при которой растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равна 0,1 мг/л, т. е.  $\frac{0,1}{1000 \cdot 332} = 3,10^{-7}$  г-мол/л.

Обозначив искомую концентрацию через  $x$  г-мол/л, получим из произведения растворимости ( $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-12}$ ):

$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{--}] = (x + 2 \cdot 3 \cdot 10^{-7})^2 \cdot (3 \cdot 10^{-7}) = 2 \cdot 10^{-12}$  и, пренебрегая в первой скобке вторым слагаемым, получим

$$x = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot 10^{-7}}} = 0,003 \text{ г-мол/л.}$$

53. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  следует добавить к 1 л насыщенного водного раствора  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  для понижения его растворимости до 0,1 мг/л?

Молекулярный вес  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  равен 128; следовательно растворимость должна быть  $\frac{0,0001}{128} = 8 \cdot 10^{-7}$  г-мол/л. Такая же концентрация в растворе будет и для ионов  $\text{Ca}^{++}$ . Ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  в растворе будут как из осадка ( $8 \times 10^{-7}$  г-ион/л), так и из раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , т. е.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 8 \cdot 10^{-7} + x \approx x.$$

Подставляя эти концентрации в произведение растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , которое по таблице равно  $2 \cdot 10^{-9}$ , получим

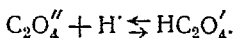
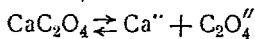
$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 8 \cdot 10^{-7} \cdot x = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Отсюда

$$x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион } \text{C}_2\text{O}_4^{--} \text{ на литр.}$$

Так как литр раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  содержит 0,1 г-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ , то на литр насыщенного раствора  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  надо добавить  $\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 1000 = 25$  мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

54. Рассчитать растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при pH = 3, т. е. при концентрации водородных ионов 0,001 г-ион/л.



Составим систему трех уравнений с 3 неизвестными;

1) концентрация  $\text{Ca}^{++}$  равна сумме концентраций  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  и  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , т. е.  $[\text{Ca}^{++}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ ;

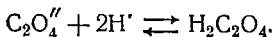
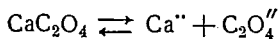
$$2) [\text{Ca}^{++}] [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 2 \cdot 10^{-9};$$

$$3) \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 6,4 \cdot 10^{-5} = K.$$

Из этих трех уравнений получим  $[\text{Ca}^{++}] = \sqrt{\text{ПР} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right)}$ , и, при  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  получим  $[\text{Ca}^{++}] = 1,8 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л = 0,023 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ /л. Если учесть, что часть  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  будет связана в  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то расчет еще сложнее. В присутствии одноименного иона, очевидно, растворимость меньше и в расчет вводят соответствующую концентрацию этого иона.

55. Сколько миллилитров 2 н. HCl следует взять для растворения 0,3 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (при общем объеме раствора 100 мл).

Вследствие избытка кислоты  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  находится в виде  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



Общая константа диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  равна

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 3,8 \cdot 10^{-6}.$$



При полном растворении осадка концентрация  $\text{Ca}^{++}$  равна концентрации растворенного осадка ( $2\text{-мол/л}$ ), т. е., предполагая общий объем раствора  $100\text{ мл}$ , получим:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{0,3 \cdot 1000}{128 \cdot 100} = 0,0234.$$

Из произведения растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-9}$ ) следует, что  $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]$  должна быть меньше, чем  $\frac{2 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ca}^{++}]} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,0234}$ .

По уравнению реакции:  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{Ca}^{++}]$ .

Подставляя найденные значения  $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]$  и  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  в выражение константы диссоциации, получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ca}^{++}] \sqrt{\frac{K}{\text{ПР}}} = 0,0234 \cdot \sqrt{\frac{3,8 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-9}}} = 1,0 \text{ г-ион/л},$$

т. е. двунормального раствора  $\text{HCl}$  при общем объеме раствора  $100\text{ мл}$  требуется

$$\frac{1,0 \cdot 100 \cdot 1000}{1000 \cdot 2} = 50 \text{ мл}.$$

56. Рассчитать концентрацию  $\text{HCl}$ , при которой растворится осадок, полученный при осаждении  $0,1\text{ г}$   $\text{Ca}^{++}$  посредством  $25\text{ мл}$   $0,4\text{ н.}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и при общем объеме раствора в  $100\text{ мл}$ .

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{0,1 \cdot 1000}{40 \cdot 100}; [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ca}^{++}]}; [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{0,4 \cdot 25}{100}.$$

Тогда из константы диссоциации  $\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 3,8 \cdot 10^{-6}$  получим  $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 2,2 \text{ г-ион/л}$ .

## II. ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

### А. МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

#### Глава I

#### МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

#### § 1. Предмет объемного анализа

Объемный анализ, как и весовой, является одним из методов количественного анализа, т. е. одним из способов определения количественных соотношений составных частей, входящих в исследуемое вещество.

Наравне с весовым, объемный анализ имеет значение для всякого количественного учета химических процессов, происходящих как в производственном, так и в лабораторном масштабе, так как дает количественную характеристику веществ, участвующих в этих процессах.

Объемный анализ позволяет производить определения очень быстро; в большинстве случаев отдельное определение объемным методом производится в течение нескольких минут, тогда как то же самое определение весовым методом требует нескольких часов. Быстрота объемных определений позволяет с легкостью повторять их несколько раз и получать более точное среднее арифметическое. Поэтому объемный анализ во многих случаях предпочитают весовому.

Область применения объемного анализа очень велика, и большинство веществ могут быть определены этим методом.

Сущность объемного анализа может быть уяснена на следующем примере. Допустим, что имеется некоторое количество раствора, содержащего неизвестное количество едкого натра. Для определения этого неизвестного количества объемным анализом применяется прием, называемый *титрованием* и заключающийся в том, что к исследуемому раствору, помещенному в коническую колбу, приливают серной кислоты, но не сразу и не в избытке, как в весовом анализе, а постепенно, по каплям, из измерительной трубки с делениями — *бюретки* (см. рис. 21). При этом происходит реакция:

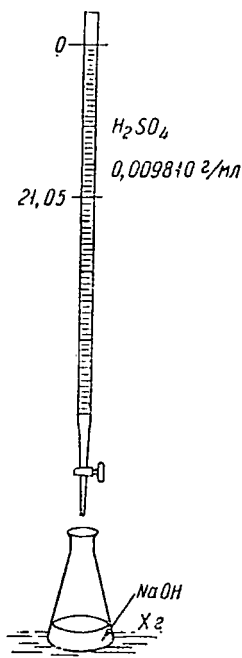
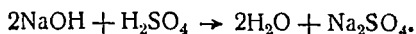
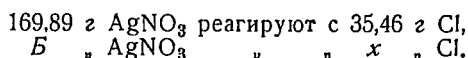


Рис. 21. Титрование.



В объемном же анализе при определении того же хлора количество осадка не учитывается, но определяется точнее количество расходуемого для реакции раствора  $\text{AgNO}_3$  известной концентрации. Искомое количество  $\text{Cl}$  связывают молекулярным соотношением с количеством вступившего во взаимодействие  $\text{AgNO}_3$ :



Легко видеть, что объемный способ количественного определения значительно удобнее весового. Измерить объем вступающего в реакцию реактива можно значительно проще и быстрее, чем выделить образовавшийся осадок и его взвесить.

При объемном анализе совершенно отпадает ряд таких длительных операций, как фильтрование, промывание, прокаливание и взвешивание осадка, но уточняется методика приливания и измерения прибавляемого реактива. Очевидно, что такое сокращение операций позволяет производить определение очень быстро, в течение нескольких минут. Объемный анализ поэтому является методом массовых определений. Точность объемно-аналитических определений примерно такая же, как и весовых ( $0,1\%$ ), так как измерение объемов производится с точностью до четвертой значащей цифры (например  $20,73 \text{ мл}$ ) и точка эквивалентности определяется обычно также достаточно точно.

Итак, сущность основного приема объемного анализа — *титрования* — заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно приливают из бюретки рабочий раствор до тех пор, пока не достигнут точки эквивалентности, т. е. той точки титрования, когда к определяемому веществу будет прибавлено равноценное (эквивалентное) количество вещества, которым производят определение.

Точку эквивалентности обнаруживают по различным признакам, чаще всего по изменению окраски раствора, и измеряют объем рабочего раствора, затраченного на титрование.

В тех случаях, когда обнаружить точку эквивалентности реакции, по которой определяется данное вещество, затруднительно, часто применяют в объемном анализе один из следующих двух вспомогательных косвенных приемов.

1. Титрование заместителя. Этот прием состоит в том, что титруют не непосредственно определяемое вещество, а другое вещество, которое появляется в результате той или иной реакции с определяемым веществом.

Например, хотя  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и является восстановителем, рабочий раствор его применяется лишь для титрования иода и не может применяться для титрования других окислителей, вследствие сложного течения реакции и трудного определения точки эквивалентности. Однако, эти окислители легко определить, если предварительно на окислитель (например  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) подействовать избытком  $\text{KI}$  и кислотой. В результате реакции  $\text{KI}$  окислится до свободного иода. Несмотря на

избыток  $KJ$ , количество выделенного иода эквивалентно количеству имеющегося окислителя.

Например:

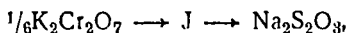


Затем выделенный иод титруют тиосульфатом:



Точку эквивалентности этой реакции легко обнаружить по обесцвечиванию иода, особенно если добавить немного крахмального клейстера, окрашенного в присутствии иода в синий цвет и обесцвечивающегося при полном его восстановлении.

По количеству израсходованного тиосульфата нетрудно вычислить и эквивалентное количество окислителя. Например:

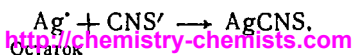
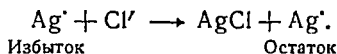


т. е. одна молекула тиосульфата соответствует одному атому иода, выделенного  $1/6$  молекулы  $K_2Cr_2O_7$ . Таким образом каждая израсходованная грамм-молекула тиосульфата (158,1 г) отвечает  $1/6$  грамм-молекулы  $K_2Cr_2O_7$ , т. е.  $\frac{294,21}{6} = 49,03$  г.

Этот прием, когда вместо непосредственного титрования определяемого вещества ( $K_2Cr_2O_7$ ) титруют его заместитель (J) — титрование заместителя широко применяется в объемном анализе.

2. Обратное титрование (титрование остатка). Прием обратного титрования или титрования остатка также применяется тогда, когда непосредственное титрование определяемого вещества затруднительно. Этот прием состоит в том, что к определяемому веществу прибавляют точно измеренный избыток раствора точно известной концентрации вещества, реагирующего с определяемым веществом. Затем, после окончания реакции, остаток прибавленного реактива титруют раствором другого реактива, т. е., как говорят, „оттитровывают его обратно“; (поэтому такой прием и носит название „обратного титрования“).

Например, для определения  $Cl'$  применяют реакцию с  $AgNO_3$  однако, в случае, когда анализируемый раствор кислый, затруднительно применять эту реакцию для непосредственного титрования, так как трудно определить точку эквивалентности. Значительно легче в этом случае прибавить измеренный избыток рабочего раствора —  $AgNO_3$  (например 25,00 мл), а затем непрореагировавший остаток ионов серебра определить титрованием («оттитровать обратно») вспомогательным раствором  $NH_4CNS$ :



Точка эквивалентности последней реакции наблюдается в присутствии соли  $\text{Fe}^{+++}$  (квасцы). Ничтожный избыток  $\text{NH}_4\text{CNS}$  окрашивает раствор в красный цвет вследствие образования  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Допустим, что израсходовано 4,5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Определив предварительно количество  $\text{AgNO}_3$ , идущего на каждый миллилитр  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (например 1,075 мл), легко определить остаток  $\text{AgNO}_3$ , не вступившего в реакцию с ионами хлора:  $4,5 \times 1,075 = 4,85$  мл.

Если титр раствора  $\text{AgNO}_3$  обозначить  $T_{\text{AgNO}_3}$ , то количество вступившего в реакцию  $\text{AgNO}_3$  будет:

$$(25,00 - 4,85) \cdot T_{\text{AgNO}_3} = a \text{ г } \text{AgNO}_3.$$

По количеству же  $\text{AgNO}_3$  нетрудно вычислить методом пропорций и количество  $\text{Cl}'$ .

Метод обратного титрования остатка имеет широкое распространение во всех отделах объемного анализа.

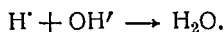
## § 2. Объемно-аналитические методы

По типу реакций объемный анализ может быть разбит на две группы методов, объединяющие: 1) определения, основанные на реакциях соединения ионов; 2) определения, основанные на реакциях передачи электронов от одного иона к другому.

К первой группе относятся метод нейтрализации и метод комплексообразования и осаждения; ко второй — разнообразные методы окисления-восстановления.

1. К методу *нейтрализации* в объемном анализе относятся определение кислот и щелочей (например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и т. п.), а также и других веществ, реагирующих с ними (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Применяя косвенные методы (титрование заместителя, или обратное титрование), можно определять также разнообразные катионы. Например, часто содержание в воде солей  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  определяют по реакции их с избытком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , после чего остаток этих реактивов оттитровывают кислотой.

Для определения кислот применяется рабочий раствор щелочи, и наоборот — для определения щелочей — рабочий раствор кислоты. При титровании происходит реакция нейтрализации:

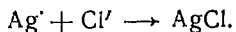


Точки эквивалентности титрования наблюдаются по изменению цвета вспомогательного вещества — индикатора (лакмус, метилоранжевый, фенолфталеин).

2. К методу *осаждения и комплексообразования* относятся определения, основанные на реакциях образования осадков или комплексных соединений.

Основной группой определений по этому методу являются опреде-

ления, основанные на реакциях образования нерастворимых солей серебра (аргентометрия). Например:



Таким образом определяются ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  и т. п.

Точку эквивалентности можно, конечно, наблюдать по прекращению образования осадка (метод Гей-Люссака), но, вообще говоря, это трудно.

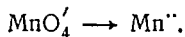
В нейтральных растворах точка эквивалентности может быть определена с помощью индикатора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (метод Мора). Действие  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , как индикатора, сводится к тому, что после осаждения всех  $\text{Cl}^-$ -ионов малейший избыток  $\text{Ag}^+$ -ионов обнаруживается по образованию кирпично-красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Для определения  $\text{Cl}^-$  в кислых растворах применяют метод обратного титрования. В этом случае к раствору, содержащему  $\text{Cl}^-$ , приливают отмеренный избыток рабочего раствора  $\text{AgNO}_3$ , а затем оттитровывают непрореагировавший остаток  $\text{Ag}^+$ .

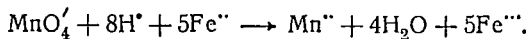
Кроме определений, основанных на реакциях образования нерастворимых солей серебра, к методу осаждения относятся реже применяемые определения, основанные или на реакциях образования других осадков, например  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $(\text{UO}_2)\text{NH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ , или на реакциях образования неионизированных солей или комплексов  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ .

3. К методу *окисления-восстановления* относятся объемные определения различных окислителей и восстановителей, а также веществ, с ними реагирующих. В зависимости от реакции титрования определения по методу окисления и восстановления могут быть разделены на различные группы (например, перманганатометрия, иодометрия и т. п.).

**Перманганатометрия.** Для титрования применяются реакции окисления раствором  $\text{KMnO}_4$ . Перманганатометрией определяются различные восстановители ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ). Темнофиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  при титровании обесцвечивается восстановителем:



Например:



В точке эквивалентности обесцвечивание прекращается (ничтожный избыток  $\text{MnO}_4^-$  окрашивает раствор в розовый цвет).

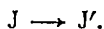
Применяя косвенные приемы, можно методом перманганатометрии определять вещества, неспособные окисляться перманганатом.

Например, довольно часто применяют для определения  $\text{Ca}^{2+}$  реакцию его с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; перманганатом оттитровывают ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , либо связавшиеся с  $\text{Ca}^{2+}$  в осадок (титрование заместителя), либо оставшиеся после реакции в избытке (обратное титрование).

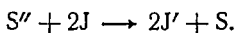


Для определения ряда окислителей ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $Na_2VO_4$  и т. п.) методом перманганатометрии используется прием обратного титрования. Для этого к окислителю прибавляют измеренный избыток раствора  $FeSO_4$  (или соли Мора) и затем остаток  $Fe^{2+}$  оттитровывают раствором перманганата. Эти же реакции могут служить и для определения  $Cr$  и  $Mn$ , так как они могут быть предварительно окислены [например,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ] до  $K_2Cr_2O_7$  или  $KMnO_4$ . Таким методом определяют, например, хром и марганец в стали.

*Иодометрия.* Для определения восстановителей ( $As_2O_3$ ,  $H_2S$ ) применяют реакции окисления их иодом:



Темнобурый рабочий раствор иода при реакции титрования обесцвечивается восстановителем, так как свободный иод переходит в анион иода:



В точке эквивалентности обесцвечивание прекращается (ничтожный избыток иода в присутствии крахмала окрашивает раствор в синий цвет).

Для определения серы во многих веществах предварительно переводят ее в  $SO_2$  или  $H_2S$ , которые и титруют иодом. Так, для определения серы в стали можно применять один из двух приемов: либо сжечь навеску стали в токе кислорода и оттитровать выделившийся  $SO_2$  иодом (улавливая газообразный  $SO_2$  раствором иода), либо обработать навеску стали соляной кислотой и оттитровать иодом выделяемый из стали сероводород: после поглощения сероводорода раствором соли кадмия или цинка, к раствору приливают избыток раствора иода, и оттитровывают остаток иода тиосульфатом.

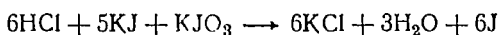
Для определения окислителей ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $KJO_3$ ,  $FeCl_3$ ) иодометрическим методом, применяют титрование заместителя: к раствору окислителя прибавляют избыток  $KJ$  и оттитровывают выделенный иод тиосульфатом (см. стр. 213).

Кроме перманганатометрии и иодометрии к методам окисления-восстановления относятся методы, основанные на реакциях титрования рядом других окислителей:  $K_2Cr_2O_7$  (хроматометрия),  $KBrO_3$  (броматометрия),  $Ce(SO_4)_2$  (цериметрия),  $NaVO_3$  (ванадатометрия) и др.

Применяя косвенные приемы, возможно методами окисления-восстановления определять многие вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами. Таким образом этими методами могут быть определены почти любые вещества, а не только окислители или восстановители.

Следует отметить, что отделы объемного анализа, объединяющие однотипные определения, не являются независимыми друг от друга и методика их переплетается. Часто для одного и того же определения необходимо применение двух методов. Например, для определения нитрит-иона,  $NO_2'$ , к раствору приливают избыток перманганата, а непро-

реагировавший остаток последнего определяют иодометрически. Нередко встречаются случаи, когда в одном веществе отдельные составные части определяются различными методами объемного анализа. Так, например, в известняке (и доломите) суммарное количество  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  определяют по методу нейтрализации. Кальций определяют отдельно методом перманганатометрии, а магний вычисляют по разности. Чтобы исключить специфические ошибки отдельных методов, необходимо связать титры рабочих растворов друг с другом. Для этого, во-первых, можно при определении различных титров исходить из одного и того же основного вещества [например,  $\text{KH}(\text{J}\text{O}_3)_2$  применяется для определения титра  $\text{KOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ] и, во-вторых, титры рабочих растворов могут быть связаны какой-нибудь общей реакцией (например, реакция



связывает титр  $\text{HCl}$  с титром  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  через иод).

В результате из отдельных частей объемного анализа создается единое целое.

Следует далее отметить, что для определения точки эквивалентности титрования, кроме изменения окраски индикаторов, используют изменения физико-химических свойств титруемого раствора. Например, потенциометрическое и кондуктометрическое титрования проводятся с помощью гальванометра (см. стр. 446 и 450).

Методика объемного анализа не остановилась на определенных приемах, а постоянно развивается.

### § 3. Методы объемного определения различных элементов

Рассмотрим кратко применение разнообразных объемно-аналитических методов для определения различных элементов по группам периодической системы.

Элементы первых трех групп периодической системы образуют ионы, за немногими исключениями, не обладающие способностью к реакциям окисления-восстановления. Поэтому методы анализа, основанные на таких реакциях, для определения этих элементов могут быть лишь косвенными.

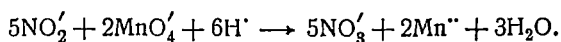
Многие элементы 4—8 групп периодической системы, особенно элементы четвертого ряда ( $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) довольно легко участвуют в разнообразных реакциях окисления-восстановления, и объемные методы их определения довольно легко осуществляются.

Реакции нейтрализации, т. е. взаимодействия с ионами  $\text{H}'$  или  $\text{OH}'$ , применяются обычно лишь для косвенного определения элементов. Реакциями осаждения определяют:  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}$  и др.

#### *I группа периодической системы.*

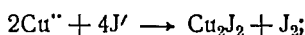
Калий и натрий обычно определяются весовыми методами. Объемные методы их определения (так же как и весовые) затрудни-

тельны. Косвенными методами можно определять калий, титруя перманганатом нитрит-ионы ( $\text{NO}_2'$ ), выделяемые из осадка кобальтинитрита калия  $[\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6]$  при действии на него серной кислоты:



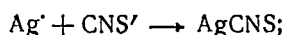
Этот метод неточен, так как состав осадка кобальтинитрита калия не точно соответствует его формуле.

Медь легко определяется иодометрически, так как ионы  $\text{Cu}^{++}$ , при действии на них  $\text{KJ}$ , выделяют свободный иод:



выделенный иод можно оттитровать тиосульфатом.

Серебро определяется титрованием роданистым аммонием:



малейший избыток  $\text{CNS}'$  обнаруживается индикатором —  $\text{Fe}^{+++}$ , по образованию окрашенного роданистого железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

### *II группа периодической системы.*

Магний можно определить методом нейтрализации — обратным титрованием избытка щелочи кислотой после реакции  $\text{Mg}^{++}$  с  $\text{KOH}$ . Можно также определить  $\text{Mg}^{++}$  через осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , титруя этот осадок кислотой ( $\text{PO}_4''' \rightarrow \text{HPO}_4'$ ).

Кальций определяется по реакции с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или по реакции с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . При этом титруется анион, либо связанный кальцием, либо избыточный, оставшийся после реакции. Карбонат ион титруется кислотой;  $\text{C}_2\text{O}_4''$  — перманганатом.

Барий может быть определен непосредственным титрованием  $\text{Ba}^{++}$  раствором  $\text{SO}_4''$ , с применением особого индикатора родизоната натрия, дающего окрашенное соединение с  $\text{Ba}^{++}$  после точки эквивалентности. Применяют для определения  $\text{Ba}^{++}$  также реакцию образования  $\text{BaCrO}_4$ , с иодометрическим определением  $\text{CrO}_4''$  (см. стр. 213).

Цинк обычно титруют раствором  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; при этом получается осадок состава  $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . В качестве индикатора, обнаруживающего малейший избыток железистосинеродистого калия, применяют соль уранила или молибдат аммония или дифениламин.

Кадмий может быть определен аналогично магнию через  $\text{CdNH}_4\text{PO}_4$ . Можно также определить его через осадок  $\text{CdS}$ , растворяя осадок в соляной кислоте и титруя сульфид иодом.

Ртуть ( $\text{Hg}^{++}$  или  $\text{Hg}^+$ ) титруют роданистым аммонием. При титровании двухвалентной ртути образуется недиссоциированная роданистая ртуть  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ , а при титровании одновалентной ртути осадок  $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$ . И в том и в другом случае малейший избыток  $\text{CNS}'$  обнаруживается по реакции с  $\text{Fe}^{+++}$ .

По другому методу ртуть выделяют в виде металла и определяют ее иодометрически; для этого ее окисляют избытком брома,\* а затем определяют остаток последнего, добавляя КJ и титруя выделенный иод тиосульфатом.

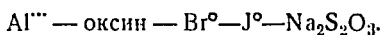
Кроме того ртуть можно определить иодометрически через осадок  $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$ : при действии на осадок КJ и HCl выделяется иод, который титруют тиосульфатом.

### III группа периодической системы.

Алюминий определить методом нейтрализации затруднительно, так как реакция со щелочью имеет сложный характер и заметить точку эквивалентности трудно.

Можно определить алюминий через осадок его с оксин —  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  (см. стр. 153); оксин, связанный с алюминием, может быть окислен бромом,\* затем негоревший избыток брома определяют иодометрически, для чего прибавляют иодистый калий, и выделенный при этом свободный иод титруют тиосульфатом.

Таким образом, определение алюминия проводится не одной реакцией, а четырьмя — по схеме:



### IV группа периодической системы.

Углерод в виде  $\text{CO}_3''$  может быть определен титрованием соляной кислотой. Щавелевая кислота титруется перманганатом.

Объемные методы определения кремния довольно сложны и трудно выполнимы.

Титан может сравнительно легко восстанавливаться из четырехвалентного в трехвалентный и обратно, поэтому возможно, после предварительного восстановления его (например, металлическим цинком или кадмием), оттитровать трехвалентный титан перманганатом (или другим окислителем). Обычно раствор с восстановленным титаном приливают в раствор соли трехвалентного железа и оттитровывают  $\text{Fe}^{+++}$ , образовавшееся в результате реакции  $\text{Ti}^{+++}$  с  $\text{Fe}^{+++}$ .

Олово в виде  $\text{Sn}^{++}$  легко титруется раствором иода. Четырехвалентное олово предварительно восстанавливают до двухвалентного металлическим свинцом (или другим восстановителем).

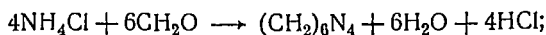
Свинец, аналогично барию, можно определить через хромат —  $\text{PbCrO}_4$ . Применимо и прямое титрование его молибдатом аммония.

### V группа периодической системы.

Для определения азота аммонийных солей применяют метод нейтрализации: при действии на соль избытка щелочи выделяется газообразный аммиак, который улавливают измеренным количеством соля-

\* Берется раствор  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ , при подкислении которого выделяется свободный бром.

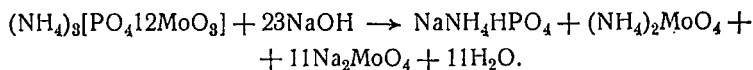
ной кислоты, а затем остаток кислоты оттитровывают раствором щелочи. По другому методу, к раствору соли аммония прибавляют формалин; в результате чего выделяется соляная кислота:



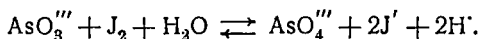
выделенную кислоту оттитровывают раствором щелочи.

Азот в виде  $\text{NO}'_8$  можно восстановить в щелочной среде сильными восстановителями (например  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Al}^0$ ) до аммиака, который и определяется методом нейтрализации.

Фосфор в виде  $\text{PO}'''_4$  определяют методом нейтрализации, титруя  $\text{PO}'''_4$  кислотой до  $\text{HPO}''_4$  или до  $\text{H}_2\text{PO}'_4$ . Применяется также титрование щелочью осадка, получаемого при действии на фосфат молибдата аммония:



Мышьяк можно определять теми же методами, что и фосфор. Кроме того используют методы окисления-восстановления, основанные на том, что мышьяк легко переходит из пятивалентного состояния в трехвалентное и обратно. Для этой цели применяют иодометрический метод, основанный на реакции:



В слабо щелочной среде трехвалентный мышьяк титруют иодом и реакция идет слева направо. В кислой среде, наоборот, иодистый калий окисляется мышьяковой кислотой до свободного иода (реакция идет справа налево), и выделенный иод титруют тиосульфатом. Таким образом, по этой реакции мышьяк можно определить двумя методами.

Сурьма определяется аналогично мышьяку.

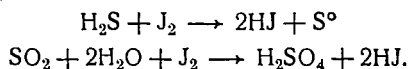
Висмут объемными методами определяют редко.

Ванадий определяют по реакциям окисления-восстановления: например, пятивалентный ванадий титруют раствором  $\text{FeSO}_4$ , восстанавливая ванадий до четырехвалентного; наоборот четырехвалентный ванадий можно титровать перманганатом.

## VI группа периодической системы.

Как уже указывалось ранее (см. стр. 42), кислород непосредственно методами количественного анализа обычно не определяется.

Сера в виде  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{SO}_2$  определяется иодометрически титрованием раствором иода:

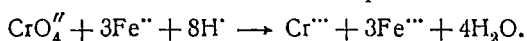


Для определения сульфат-иона предложен ряд методов, однако эти методы недостаточны. Например, при действии на  $\text{SO}''_4$

осадка  $\text{BaCrO}_4$  образуется  $\text{BaSO}_4$  и выделяется эквивалентное количество  $\text{CrO}_4^{''}$ ; после отфильтровывания избытка  $\text{BaCrO}_4$  определяют оставшийся в растворе хромат иодометрическим методом. Таким образом для определения  $\text{SO}_4^{''}$  применяют его замещение сперва на  $\text{CrO}_4^{''}$ , а затем  $\text{CrO}_4^{''}$  замещают иодом и только последний титруют.

Непосредственное титрование  $\text{SO}_4^{''}$  раствором  $\text{BaCl}_2$  возможно в присутствии родизоната натрия, являющимся индикатором на ионы  $\text{Ba}^{''}$ ; этот метод применяется сравнительно редко, так как выполняется с трудом.

Хром обычно определяют в виде  $\text{CrO}_4^{''}$  по реакции:



Обычно прибавляют избыток  $\text{FeSO}_4$  (или соли Мора), а остаток  $\text{Fe}^{''}$  оттитровывают перманганатом (см. железо).

Если хром находится в другом состоянии, его предварительно окисляют  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и т. п.

Применяют также иодометрическое определение хромата (см. стр. 214).

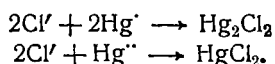
Молибден определяют в виде  $\text{MoO}_4^{''}$  титрованием раствором ацетата свинца ( $\rightarrow \text{PbMoO}_4$ ); по другому методу молибден предварительно восстанавливают цинком до  $\text{Mo}^{''}$  и титруют затем перманганатом.

Аналогично определяют и уран: восстанавливают 6-валентный уран до 4-валентного и титруют перманганатом или другими окислителями.

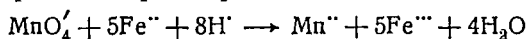
### VII группа периодической системы.

Хлор, бром и иод определяют обычно в растворе, содержащем их анионы  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$ , титруя их раствором азотнокислого серебра. Титрование ведут либо прямое — с применением индикатора ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и др.), либо обратное — оттитровывая избыток  $\text{Ag}^+$  раствором роданида аммония в присутствии  $\text{Fe}^{+++}$ , как индикатора (см. стр. 214).

Кроме того применяют титрование раствором соли закиси или соли окиси ртути по реакциям:



Марганец чаще всего предварительно окисляют сильными окислителями [ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{KBiO}_3$ ] до перманганата. Затем  $\text{MnO}_4^{'}$  определяют титрованием раствором соли закиси железа.



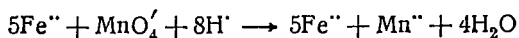
(обычно прибавляют избыток раствора  $\text{FeSO}_4$  и непрореагировавший остаток оттитровывают рабочим раствором перманганата).

Если присутствует одновременно и хром, который при окислении переходит в  $\text{CrO}_4^{''}$ , то  $\text{MnO}_4^{'}$  титруют раствором  $\text{NaAsO}_2$ . Так как  $\text{NaAsO}_2$  является более слабым восстановителем, чем  $\text{FeSO}_4$ , то с ним при определенных условиях реагирует только  $\text{MnO}_4^{'}$ , но не  $\text{CrO}_4^{''}$ .

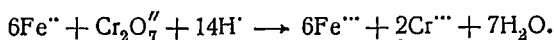
Для определения хрома в присутствии марганца, после окисления их обоих, восстанавливают  $\text{MnO}'_4$  кипячением с соляной кислотой. К оставшемуся  $\text{CrO}''_4$  прибавляют  $\text{FeSO}_4$  и оттитровывают избыток  $\text{Fe}''$  перманганатом.

### *VIII группа периодической системы.*

Железо определяют титрованием  $\text{Fe}''$  перманганатом или бихроматом:



или



Трехвалентное железо предварительно восстанавливают до двухвалентного металлическим цинком, или  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$  или другими восстановителями. Естественно, что во всех случаях избыток восстановителя должен быть удален из раствора перед титрованием  $\text{Fe}''$  (см. стр. 359).

Никель и кобальт обычно не определяют объемными методами (их определяют весовым методом или электроанализом).

Металлы платиновой группы чаще определяют весовыми методами.

В приведенном выше кратком обзоре различных методов определения элементов, методы указаны лишь схематично. Естественно, что для выполнения этих определений требуется подробное знание сущности происходящих реакций, условий количественного их течения и, особенно, условий точного определения точки эквивалентности титрования.

Эти вопросы будут рассматриваться при изучении как теории объемного анализа, так и практики его.

## *Глава II*

### ОБЩИЕ ПРИЕМЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Как указывалось выше, сущность объемного анализа заключается в измерении объема реактива, точно необходимого для реакции с определяемым веществом.

Самый процесс приливания реактива называется *титрованием*. Приливаемый реактив называется *рабочим* или *титрованным раствором*. Концентрация рабочего раствора, т. е. количество вещества в единице объема, называется *титром* раствора. Титр раствора должен быть заранее известен. Обычно титром называют количество



граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора. Например, для определения количества NaOH измеряют объем раствора  $H_2SO_4$ , точно нейтрализующий искомое количество NaOH, или для определения  $Cl^-$ -иона измеряют объем раствора  $AgNO_3$ , точно осаждающего искомое количество  $Cl^-$ . Концентрация, т. е. титр раствора  $H_2SO_4$  или раствора  $AgNO_3$ , заранее определяется.

Точность объемно-аналитических определений соответствует обычно точности взвешивания, равной 0,1%. Поэтому необходимо все отдельные операции объемного анализа производить с этой же точностью (например, объемы в 20 мл должны измеряться с точностью до 0,02 мл). Сказанное распространяется на титр рабочего раствора и на все вычисления в объемном анализе (см. стр. 26). При желании получить большую точность надо применять особые приемы взвешивания и специальные измерительные сосуды.

### § 1. Рабочий раствор и его концентрация (титр)

Рабочий раствор требуемой концентрации готовится из данного вещества растворением его в воде. Если, например, 20,35 г какого-нибудь химически чистого вещества (например,  $Na_2SO_3$ ) растворить в воде так, чтобы общий объем раствора равнялся 1000 мл, то титр такого раствора будет равен  $\frac{20,35}{1000} = 0,02035$  г/мл.

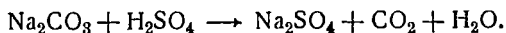
Следует отметить, что при этом измеряют точно объем готового раствора, а не объем воды, взятой для растворения. Объем раствора всегда отличается от объема взятой воды.

Однако, большинство веществ, из которых готовятся рабочие растворы, трудно получить химически чистыми. Серная кислота, например, всегда содержит воду, удалить которую из нее очень трудно. Едкий натр всегда содержит гигроскопическую воду и некоторое количество карбоната ( $Na_2CO_3$ ), вследствие поглощения  $CO_2$  воздуха. Хлористый водород,  $HCl$ , употребляется всегда в виде водного раствора. Поэтому после приготовления рабочего раствора титр его известен только приблизительно. Если отвесить, например, 10,00 г едкого натра и растворить в воде, долив ее до литра, то концентрация этого раствора по отношению к NaOH будет меньше, чем  $\frac{10,00}{1000} = 0,01000$  г/мл, так как в 10,00 г едкого натра содержится кроме NaOH некоторое неизвестное количество влаги и углекислоты. Также, если, например, 10 мл (12 г) 35%-ной соляной кислоты разбавить водой до 1000 мл, то концентрация полученного раствора будет известна только приблизительно:  $\frac{12 \cdot 35}{1000 \cdot 100} = 0,004$  г/мл, так как концентрация исходной соляной кислоты точно не известна.

Таким образом, вообще концентрацию рабочего раствора (титр) приходится определять более точно лишь после его приготовления;

обычно его определяют с точностью до 0,1% (например, титр раствора, содержащего 0,0040 г действующего вещества в мл надо определять с точностью до 0,000004 г/мл).

В большинстве случаев для определения титра рабочего раствора применяют методы титрования. Рабочим раствором, титр которого желают определить, титруют определенное (отвешенное) количество химически чистого вещества. Многие вещества могут быть получены химически чистыми и являются поэтому исходными веществами для определения титров. Например, для того, чтобы определить титр серной кислоты, отвешивают в колбу некоторое количество (навеску) химически чистой соды и титруют (нейтрализуют) ее данным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Сода в водном растворе имеет щелочную реакцию.

Поэтому точка эквивалентности наблюдается с помощью какого-нибудь индикатора по переходу реакции из щелочной в кислую. Вычисление титра ведут аналогично вычислению результатов титрования.

Например, если на титрование 0,2215 г х. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  идет 25,18 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , реагирующей с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  определяется из пропорции:

$$\begin{array}{rcl} 106,0 & \text{г } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{реагирует с } 98,08 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 0,2215 & \text{„ } \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{„ } \text{„ } x \text{ „ } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

Тогда титр раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{x}{25,18} = \frac{0,2215 \cdot 98,08}{25,18 \cdot 106,0} = 0,008139 \text{ г/мл}.$$

Аналогично устанавливают титры и других рабочих растворов. Титр раствора  $\text{KMnO}_4$  определяют по навескам щавелевокислого натрия,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , титруя их данным раствором  $\text{KMnO}_4$ , а титр тиосульфата,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — по навескам иода или же по навескам хромпика  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , дающим при окислении избытка КJ эквивалентное количество иода (см. стр. 214). Титр  $\text{AgNO}_3$  устанавливают по навескам хлористого натрия,  $\text{NaCl}$ .

Каждое определение титра совершается с некоторой погрешностью — вследствие неизбежных экспериментальных ошибок и, в частности, ошибки калибровки измерительных сосудов.

Для увеличения точности определения титра повторяют определение несколько раз с несколькими навесками химически чистого вещества и берут средний результат.

Иногда рекомендуется вместо отдельных навесок брать одну большую и приготовить из нее определенный объем раствора (в мерной колбе), а затем для каждого отдельного определения отмеривать (пипеткой) необходимое количество раствора. Так как концентрация

полученного раствора известна, то следовательно, известно и количество вещества, содержащееся в отмериваемом объеме. Для повторения титрования отмеривают другую пробу того же раствора и т. д. Такое дробление одной большой навески имеет то преимущество, что сокращает время на взятие нескольких малых навесок, так как повторные определения совершаются из частей одной и той же навески. Точность взвешивания здесь несколько больше, так как навеска большая. Однако, деление этой навески с помощью измерительных сосудов (мерная колба, пипетка) вносит в определяемый титр погрешности, связанные с измерением объемов. Поэтому такой способ определения титра может быть применен только в том случае, когда измерительные сосуды достаточно точно проверены. Это важно всегда помнить, тем более, что ошибки не будут заметны (отдельные определения будут иметь одинаковые ошибки и, таким образом, дадут сходные между собой результаты).

Титры многих растворов могут быть определены по другому раствору, концентрация которого точно определена титрованием. Так, например, если титр  $\text{HCl}$  известен (определен по соде), то с его помощью можно определить титр раствора  $\text{NaOH}$ . Для этого берут точно отмеренное количество раствора  $\text{HCl}$  (например 20 мл) и титруют раствором  $\text{NaOH}$ . Зная, какой объем раствора  $\text{NaOH}$  идет на титрование взятого количества  $\text{HCl}$ , легко вычислить и титр раствора  $\text{NaOH}$  (взятое количество  $\text{HCl} = 20 \cdot T_{\text{HCl}}$ ).

Предположим, например, титр соляной кислоты 0,007100 г/мл и на 20,0 мл этого раствора пошло 21,00 мл этой кислоты. Тогда титр этого раствора  $\text{NaOH}$  ( $T_{\text{NaOH}}$ ) вычисляется из пропорции

$$\begin{array}{rcl} \text{HCl} & - & \text{NaOH} \\ 36,46 & - & 40,00 \\ 0,007100 \cdot 20,00 & - & T_{\text{NaOH}} \cdot 21,00, \end{array}$$

где 36,46 и 40,00 соответственно молекулярные веса  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . Из пропорции получим:

$$T_{\text{NaOH}} = 0,007100 \cdot \frac{20,00 \cdot 40,00}{21,00 \cdot 36,40} = 0,007411 \text{ г/мл.}$$

Точно так же, зная концентрацию раствора тиосульфата, легко определить концентрацию раствора иода и т. п.

Пользуясь возможностью перехода от титра одних растворов к титрам других, можно объединить и различные методы объемного анализа. Зная концентрацию одного из рабочих растворов, можно определить концентрацию другого. Зная, например, титр раствора  $\text{KMnO}_4$ , легко определить и титры  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  и т. д.

Желание объединить методы объемного анализа приводит также и к стремлению получить универсальное химически чистое вещество, с помощью которого можно было бы определить титры любого из рабочих растворов, применяемых в объемном анализе. Так, например,

с помощью химически чистой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно определить титры  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KOH}$  (и соответственно  $\text{HCl}$ ),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и т. п.

Концентрация (титр раствора) может быть выражена различными способами, удобными для вычисления. О всех этих способах вычисления будет сказано ниже при объемно-аналитических вычислениях (стр. 247).

Концентрация рабочего раствора обычно устанавливается один раз после его приготовления, и, если раствор приготовлен тщательно и хранится в надлежащих условиях, он может служить для многих определений, пока весь не израсходуется. Устойчивость концентрации рабочих растворов достаточно велика. Это следует подчеркнуть, так как очень многие начинающие впадают в ошибку, считая, что такая величина, как титр, устанавливаемая с довольно большой точностью, не может быть устойчивой и меняется чуть ли не каждый день. При достаточно аккуратном приготовлении и хранении рабочие растворы могут служить несколько месяцев (иногда год), практически не меняя своей концентрации. Однако, если раствор приготовлен или хранится неаккуратно, он может претерпевать некоторые изменения, и поэтому концентрация его может измениться (иногда весьма заметно).

Сосуды для хранения рабочего раствора удобно соединять с бюреткой посредством сифона (см. рис. 29, стр. 242). Такое соединение позволяет удобно выливать раствор, не загрязняя его, из сосуда в бюретку.

Таким образом, процесс титрования служит как для количественного определения различных веществ, так и для определения концентрации рабочего раствора. Исходными веществами для определения концентраций рабочих растворов являются различные химически чистые вещества ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCl}$ ).

Общие приемы, применяемые как при титровании, так и при вспомогательных операциях, следующие:

1) определение точки эквивалентности (т. е. того момента, когда на искомое количество определяемого вещества прибавлено эквивалентное количество рабочего вещества) и

2) измерение объемов.

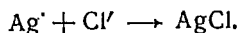
## § 2. Реакции титрования и точка эквивалентности

Реакции, проводимые в объемном анализе, совершаются исключительно в растворах.

Как известно, реакции в растворах происходят, главным образом, между ионами. Взаимодействие приводит к тому, что реагирующие ионы уходят из сферы реакции. Причиной, заставляющей ионы соединяться или перестраиваться, являются их электрические заряды. Число зарядов иона, которые участвуют в реакции, определяет валентность иона.

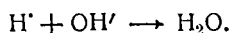
Поясним сказанное на нескольких примерах.

1. При взаимодействии между  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  протекает реакция между ионами:



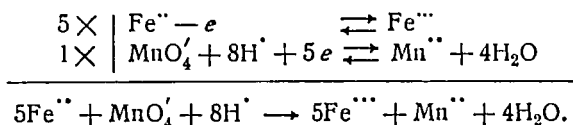
Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  уходят из сферы реакции, образуя осадок  $\text{AgCl}$ , ионы же  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  в реакции не участвуют и остаются в растворе.

2. В некоторых случаях соединяющиеся ионы не выпадают в осадок, а остаются в растворе; например, при реакции между соляной кислотой и едким натром образуется практически неионизированная вода:



3. При реакциях окисления восстановитель отдает часть своих электронов окислителю, в результате чего образуются новые ионы.

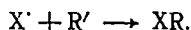
Например, при окислении  $\text{FeSO}_4$  посредством  $\text{KMnO}_4$  имеют место реакции:



Здесь пять ионов  $\text{Fe}^{++}$  отдают пять электронов семивалентному атому марганца в ионе  $\text{MnO}_4'$ . Общее число зарядов остается тем же ( $5 \cdot 2 - 1 + 8 = 5 \cdot 3 + 2$ ), но из сферы реакции уходят реагирующие ионы  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{MnO}_4'$  и  $\text{H}^+$  и образуются ионы  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Mn}^{++}$ . Ионы  $\text{SO}_4''$  и  $\text{K}^+$  остаются в первоначальном состоянии.

Итак, всякая реакция в растворах представляет собой различные взаимодействия части ионов, находящихся в растворе; при этом другая часть ионов, одновременно присутствующих в растворе, не участвует в основной реакции. Таким образом, во всех случаях удобнее говорить о взаимодействии реагирующих ионов, а не молекул.

В процессе титрования взаимодействие между ионами идет постепенно, по мере приливания рабочего раствора:



Ионы каждой капли приливаемого рабочего раствора ( $\text{R}'$ ) взаимодействуют с соответствующими ионами исследуемого раствора ( $\text{X}'$ ) и уходят из сферы реакции вместе с последними ( $\rightarrow \text{XR}$ ).

Таким образом, в растворе (сфера реакции) постепенно уменьшается количество определяемых ионов  $\text{X}'$  и не обнаруживаются ионы рабочего раствора  $\text{R}'$ . Наконец, в точке эквивалентности определяемый ион  $\text{X}'$  практически исчезает, а ничтожный избыток рабочего раствора вызывает появление в растворе ионов  $\text{R}'$ .

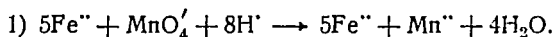
В идеальном случае титрование следует закончить в точке эквивалентности, т. е. в тот момент, когда в растворе практически исчезают определяемые ионы  $\text{X}'$  и нет избытка ионов  $\text{R}'$ . На самом

деле, однако, приливание рабочего раствора совершается не бесконечно малыми порциями, а целыми каплями (прибл. 0,05 мл). Каждая капля содержит чрезвычайно большое количество ионов. Обычно количество ионов, вносимое последней каплей, больше, чем количество оставшихся в растворе ионов. Например, если мы при титровании дошли до того момента, когда в растворе остается еще  $\frac{1}{3}$  капли непрореагировавших ионов  $X'$ , то следующая капля рабочего раствора уводит из сферы реакции эти оставшиеся ионы  $X'$  и, кроме того, часть ионов ( $\frac{2}{3}$  капли) оказывается излишней. Таким образом, при прилипании последней капли не только исчезают определяемые ионы  $X'$ , но вносится и некоторое количество избыточных ионов  $R'$ . Последняя капля дает как бы «скачок» через точку эквивалентности — из избытка ионов  $X'$  в избыток ионов  $R'$ . Даже в том случае, если для большей точности под конец титрования вносить в раствор не целые капли, а доли их, нет возможности достигнуть точно точки эквивалентности. Последняя, даже ничтожнейшая, порция рабочего раствора дает переход через точку эквивалентности и вносит некоторый избыток рабочего вещества.

Поэтому, собственно говоря, практически наблюдают не точку эквивалентности, а последнюю каплю, дающую скачок через эту точку. Этот скачок можно наблюдать либо по исчезновению из раствора определяемых ионов  $X'$ , либо по появлению малейшего избытка приливаемого реактива, т. е. ионов  $R'$ .

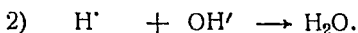
Исчезновение или появление ионов должно сопровождаться какими-либо внешними признаками и чаще всего переменной окраски раствора. Поэтому наблюдаемые ионы либо должны быть сами окрашены, либо должны вызывать окраску вспомогательного вещества — индикатора, добавленного к раствору в малом количестве.

Для пояснения приведем несколько примеров наблюдения точки эквивалентности.



Определя- Рабочий  
мый ион ион

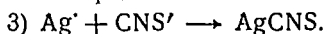
Ионы  $MnO_4'$  окрашены в красный цвет. При титровании они нацело реагируют с ионами  $Fe^{2+}$  и поэтому не обнаруживаются до тех пор, пока в растворе имеются свободные ионы  $Fe^{2+}$ . Количество последних все время уменьшается. Наконец, последняя капля раствора  $KMnO_4$  переводит последние ионы  $Fe^{2+}$  в ионы  $Fe^{3+}$  и вносит некоторое количество избыточных ионов  $MnO_4'$ , вызывая таким образом окрашивание раствора в неисчезающий красный цвет.



Определяе- Рабочий  
мый ион ион

Ионы  $H^+$  и  $OH'$  не окрашены, но момент нейтрализации ионов  $H^+$  и появление малейшего избытка ионов  $OH'$  сопровождаются изменением

цвета лакмуса (добавленного в незначительном количестве) из красного в синий. Вместо лакмуса для наблюдения точки эквивалентности, т. е. перехода реакции раствора из кислой в щелочную и обратно, применяются другие вещества (индикаторы), имеющие различный цвет в щелочной и кислой среде.



Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{CNS}^-$  не окрашены, но если вести титрование в присутствии незначительного количества ионов  $\text{Fe}^{+++}$ , то ничтожный избыток ионов  $\text{CNS}^-$  вызовет окрашивание раствора в красный цвет, вследствие образования  $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ . Ион  $\text{Fe}^{+++}$  является в данном случае индикатором.

Таким образом, применяя индикаторы, можно пользоваться для титрований также и реакциями, не дающими заметных изменений в точке эквивалентности, и лишь небольшое число реакций может быть применено для титрования без индикаторов.

В некоторых случаях наблюдение точки эквивалентности данной реакции затруднительно, и не удастся подобрать индикатор (например  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+$  в кислой среде). В таких случаях заменяют определение данного иона определением другого, применяя:

а) титрование заместителя (например, вместо  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  определяют J, выделенный данным количеством  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  из неопределенного избытка KJ);

б) обратное титрование остатка (например, вместо титрования определяемого иона хлора титруют обратно непрореагировавший избыток — остаток иона  $\text{Ag}^+$  посредством  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , см. стр. 214).

Для упрощения было принято, что реакции титрования, применяемые для объемного анализа, суть реакции необратимые, т. е. ионы реагирующих веществ в точке эквивалентности нацело связываются и, таким образом, уходят из сферы реакции. Следует помнить, однако, что фактически нет ни одной абсолютно необратимой реакции.

Реакции обратимы по двум причинам: во-первых, образующееся из ионов соединение, хотя и в очень незначительной степени, распадается на ионы, и, во-вторых, реагирующие ионы связаны частично с другими ионами и, таким образом, вступают в реакцию, преодолевая их противодействие.

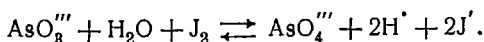
Так, в реакции между гидратом окиси аммония и соляной кислотой происходит не только взаимодействие между  $\text{H}^+$  соляной кислоты и  $\text{OH}^-$  аммиака, но и обратное взаимодействие ионов  $\text{NH}_4^+$  с ионами  $\text{OH}^-$  (как из самого гидрата окиси аммония, так и из воды). Так как гидрат окиси аммония диссоциирован лишь в незначительной степени, то большая часть его будет находиться в виде недиссоциированных молекул. Таким образом можно нейтрализацию гидрата окиси аммония соляной кислотой выразить уравнением:





Это — уравнение обратимой реакции, т. е. навстречу реакции нейтрализации непрерывно протекает обратный гидролиз ионов аммония и в растворе устанавливается подвижное равновесие между молекулами и ионами, обозначенными в уравнении. Таким образом, при эквивалентных количествах гидрата окиси аммония и соляной кислоты, кроме продуктов правой части уравнения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в растворе останется некоторое количество непрореагировавших ионов  $\text{H}^+$  и недиссоциированных молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Реакции окисления и восстановления обратимы по аналогичным причинам. Так, окисление трехвалентного мышьяка иодом может быть выражено уравнением:



Это окисление в значительной степени обратимо, так как навстречу окислению  $\text{AsO}_3'''$  иодом идет обратное восстановление  $\text{AsO}_4'''$  анионом иода.

Таким образом следует помнить, что момент эквивалентности характеризуется не полным исчезновением данного иона, а только уменьшением его концентрации до некоторого очень малого предела. В большинстве случаев остающееся количество ионов настолько мало, что не обнаруживается ни непосредственно, ни индикатором, и точка эквивалентности определяется точно. В некоторых случаях, из-за обратимости реакций, изменение окраски титруемого раствора наблюдается либо до, либо после точки эквивалентности, и это приводит к ошибке титрования.

Подробнее об ошибках титрования, связанных с обратимостью реакций и с поведением индикаторов, говорится при описании отдельных методов.

### § 3. Измерение объемов

Вторым общим приемом объемного анализа является измерение объемов реагирующих растворов. Основной единицей для измерения объемов является *истинный литр*, т. е. объем, занимаемый при температуре наибольшей плотности (т. е. при  $3,98^\circ$ ) одним килограммом воды, взвешенной в безвоздушном пространстве.

Практически 1 л почти равен 1  $\text{дм}^3$ , т. е. объему куба с длиной ребра в 10 см. Однако все же не следует отождествлять эти величины: литр выводится из единицы массы, а кубический дециметр из единицы длины. Международный эталон килограмма не точно равен массе воды в 1  $\text{дм}^3$ . С развитием техники измерений оказалось, что литр на 28  $\text{мм}^3$  больше, чем 1  $\text{дм}^3$ .

В объемном анализе принимается за основную единицу *миллилитр* (1 мл), равный 0,001 л, т. е. объем 1 г воды при  $3,98^\circ$ , взвешенной в безвоздушном пространстве. Часто этот объем называют кубическим сантиметром («кубик»), это не совсем точно, так как 1  $\text{см}^3$  — это

объем куба с длиной ребра в 1 см, а такой объем не равен 0,001 л, поэтому от такого названия следует отказаться.

Так как объемы сосудов и растворов меняются с температурой, то принято все измерения объемов относить к нормальной температуре  $+20^{\circ}$ . Таким образом *нормальным литром* при любой температуре будет объем такого количества вещества, которое при  $20^{\circ}$  занимает объем истинного литра.

Измерение объемов должно производиться с достаточной точностью (до четвертой значащей цифры). Некоторая процентная ошибка в измерении объема обусловит, очевидно, ту же процентную ошибку и в окончательном результате.

Вполне понятно, что при желании получить результат с точностью до 0,1% необходимо и измерение объема производить с такой же точностью. Например, объемы в 20—30 мл необходимо измерять с точностью до 0,02—0,03 мл, так как эта точность составит в процентах:

$$\frac{0,02 \cdot 100}{20} = 0,1\%.$$

Очевидно, если измерение объема производится недостаточно точно, то бесполезно и остальные операции данного определения производить с большей точностью, так как все равно ошибка определения будет не менее ошибки измерения объема.

Так, например, если измерение объема 20—30 мл, взаимодействующих с 200 мг вещества, производить с точностью до 0,1 мл, т. е. с точностью до  $0,1 \cdot \frac{100}{20} = 0,5\%$ , то не имеет смысла взвешивание титруемого вещества производить с точностью, превышающей 1,0 мг. Вследствие недостаточной точности измерения объема, результат определения титруемого вещества все равно получится с относительной ошибкой в  $\pm 200 \cdot \frac{0,5}{100} = \pm 1,0$  мг.

Для измерения объемов растворов служат стеклянные измерительные сосуды известной емкости. Бюретки, пипетки и мензурки предназначены для измерения *выливаемого* из них объема жидкости, тогда как мерные колбы предназначены для измерения *вмещаемого* ими объема.

Так же как и весовой анализ, объемный анализ может производиться как с обычными—сравнительно большими количествами вещества, так и с меньшими количествами его и, соответственно этому, применяют большие или меньшие измерительные сосуды. Обычный макроанализ производят с количествами вещества  $\sim 100$  мг и более; при этом на титрование обычно расходуется 20—30 мл рабочего раствора. Полумикроанализ проводят с количествами вещества в 5—10 раз меньшими и соответственно этому требуются меньшие измерительные сосуды. Микро- и ультрамикроанализ, т. е. анализ с количествами вещества в 100—1000 раз меньшими, чем при обычном анализе, тре-

буют особых приемов, довольно сильно отличающихся от обычных приемов анализа и ниже не рассматриваются.\*

Бюретка (рис. 22)—основной измерительный сосуд, представляющий собой узкую стеклянную трубку емкостью 25—50 мл с черточками-делениями вдоль нее. Деления указывают в миллилитрах количества жидкости, выливаемой через затвор. Для этого вся трубка разделена на миллилитры (обычно 25 или 50), а каждый миллилитр десяти черточками разделен на десятые доли (сотые доли миллилитра

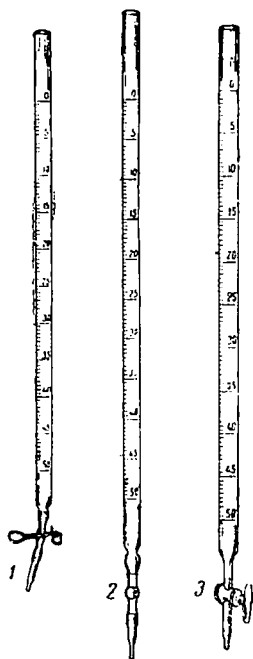


Рис. 22. Бюретки.

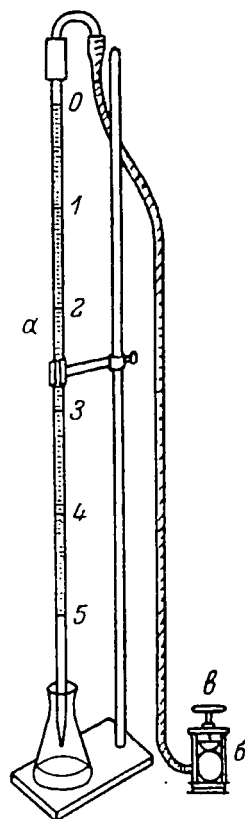


Рис. 23. Бюретка для полумикроанализа.

отсчитываются в промежутках на-глаз). Затвором бюретки обычно служит металлический зажим Мора 1, стеклянный кран 3 и т. п. Очень удобен затвор, представляющий собою стеклянный шарик 2, закрывающий резиновую трубку, надетую на бюретку. Оттягивая пальцами эту трубку около шарика, образуют узкий канал, через который и вытекает жидкость. Вместо шарика можно применять стеклянную трубку, запаянную сверху и с отверстием сбоку.

\* См. И. М. Коренный // Количественный микроанализ Госхимиздат, 1949.

Для полумикроанализа применяют бюретки емкостью 2—5 мл с делениями на 0,02 мл. В данном случае рекомендуется пользоваться безкрановыми бюретками (рис. 23), так как в таких бюретках исключаются ошибки, связанные с использованием краном, которыми и при малых объемах измеряемого раствора пренебрегать нельзя.

Рабочий раствор в безкрановую бюретку *а* набирают через нижнее отверстие бюретки, отсасывая воздух из нее с помощью резиновой груши *б*, поворотом винта *в*. При обратном вращении винта рабочий раствор выливается из бюретки в исследуемый раствор.

Чтобы бюретка на 5 мл с делениями на 0,02 мл не была слишком высокой, можно верхнюю часть от 0 до 3 г сделать более широкой и, следовательно, более короткой и без делений. В этом случае можно измерять объемы раствора лишь в пределах от 3 до 5 мл.

Возможно для полумикрообъемного анализа приспособить в качестве бюретки простую стеклянную трубку с одинаковым по всей длине диаметром ~ 3,6 мм. К трубке надо прикрепить шкалу (можно в качестве шкалы использовать обычную бюретку на 50 мл, отрезав нижнюю часть ее и вставив внутрь ее стеклянную трубку полумикробюретки). \*

Мерная колба (рис. 24, *а*) — шарообразная колба с узкой шейкой. Черта на шейке указывает границу обозначенного на колбе объема.

Обычно применяют колбы на 100 мл, 200 мл, 250 мл, а для полумикрообъемного анализа на 50 мл.

Пипетка (рис. 24, *б*) — сосуд для выливания определенного постоянного объема жидкости. Жидкость набирают в пипетку через нижнее отверстие, отсасывая воздух ртом через верхнее отверстие. При закрытом верхнем отверстии жидкость удерживается в пипетке атмосферным давлением, при открывании же его — выливается.

Емкость пипеток обычно равна 25 мл или 50 мл. Пипеткой чаще всего пользуются для измерения определенной части анализируемого раствора. Для этой цели анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе до ее метки, а затем пипеткой отбирают определенную часть раствора. Таким образом при мерной колбе на 100 мл объем пипетки на 25 мл составляет  $\frac{1}{4}$  часть исследуемого раствора.

Мензурка (рис. 24, *в*) — мерный цилиндр для грубого отмеривания различных объемов жидкости.

\* Полумикрообъемный метод анализа широко применяется с 1950 г. в учебных работах студентами ЛТИ. Разработку приборов и прописей для этой цели провел в основном доцент С. П. Шайкинд.

Следует обратить серьезное внимание на указываемые ниже правила работы с измерительными сосудами, так как ошибки объемного анализа происходят главным образом вследствие ошибок, сделанных при самом измерении объемов.

### Очистка посуды

Прежде чем приступить к работе с измерительным сосудом, его следует **тщательно очистить**. Для этого прежде всего моют его водой из водопровода при помощи щетки или же взбалтывают в нем воду с кусочками нарезанной бумаги, потом споласкивают сперва простой водой, а затем *небольшим количеством дистиллированной воды*. Вместо щетки можно брать палочку с надетым на ее конец куском резиновой трубки. Длинные бюретки также удобно мыть резиновой трубкой; внешний диаметр резиновой трубки должен быть немного меньше внутреннего диаметра бюретки. В бюретку наливают немного воды, вставляют внутри ее резиновую трубку и быстрыми резкими движениями трубки вверх и вниз промывают внутренние стенки бюретки.

Иногда, когда посуда сильно загрязнена и плохо отмывается, можно кроме того вымыть сосуд каким-либо из следующих растворов:

- 1) горячим мыльным раствором,
- 2) концентрированной серной кислотой с небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$ ,
- 3) щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$ ,
- 4) горячим концентрированным раствором  $\text{KOH}$ ,

5) хромовой смесью (50 г технического  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 100 мл горячей воды и после охлаждения разбавляют концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , доводя объем до литра. Если есть мелко измельченный бихромат, то его можно растворять сразу в серной кислоте).

Все эти растворы служат обычно долго и поэтому после мытья посуды сливаются обратно в склянку, но ни в коем случае не в раковину (они разъедают трубы).

Не менее сильно, чем указанные растворы, но более чисто действует пропаривание, т. е. обработка посуды горячим паром (см. рис. 25). Для этой цели можно использовать и обычную промывалку.

Хорошо действуют окислы азота, получаемые при смешении в промываемом сосуде крепкой азотной кислоты (1,5 мл) со спиртом (0,5 мл).

*После очистки стенки сосуда должны смачиваться водой равномерно.*

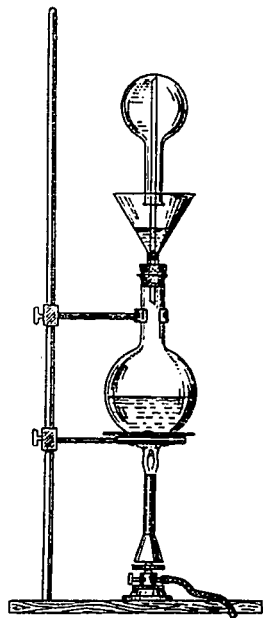


Рис. 25. Прибор для пропаривания посуды.

## Калибровка и проверка посуды

Емкость сосудов устанавливается заранее посредством так называемой *калибровки*.

Калибровка, а также проверка емкости сосуда производятся взвешиванием воды, вмещаемой данным сосудом. Это делается на основании того, что плотность (вес 1 мл воды) очень точно определена для различных температур. При 4° и при взвешивании в пустоте 1 мл воды весит ровно 1000 г. Обычно воду взвешивают не при 4°, а при комнатной температуре, и не в пустоте, а на воздухе, и поэтому в результат взвешивания следует вносить поправки:

1) на изменение плотности воды с изменением температуры; имеются таблицы, указывающие плотность воды при различных температурах (при взвешивании в пустоте); например, для 20° плотность воды равна 0,998229;

2) на потерю веса тела в воздуха: вес 1 мл воды в воздухе при различных температурах —  $P_t$  определяется по формуле (см. стр. 109):

$$P_t = \frac{d_t}{1 + \frac{a}{d_t} - \frac{a}{S}},$$

где  $d_t$  — плотность воды при температуре опыта,  $a$  — плотность воздуха (обычно 0,0012),  $S$  — плотность разновеса (для латуни 8,4); так как в знаменателе можно принять  $d_t = 1$ , то для латунного разновеса:

$$P_t = \frac{d_t}{1,00105};$$

3) на изменение емкости сосуда с изменением температуры воздуха. Это изменение определяется по формуле:

$$\Delta V = V(t_1 - t_2) \cdot 0,000026,$$

где 0,000026 — коэффициент объемного расширения стекла.

По этим поправкам можно рассчитать, сколько граммов воды требуется отвесить (в воздухе, латунным разновесом) при комнатной температуре, чтобы вода занимала в сосуде такой объем, который при охлаждении сосуда до 20° (нормальная температура) равнялся бы объему, обозначенному на сосуде — „номинальному“ объему сосуда.

Расчет ведется по формуле:

$$W_t = \frac{V_{20} \cdot d_t}{1 + \frac{a}{d_t} - \frac{a}{S}} + V_{20}(t - 20) \cdot 0,000026. \quad (A)$$

Для латунного разновеса:

$$W_t = \frac{V_{20} \cdot d_t}{1,00105} + V_{20}(t - 20) \cdot 0,000026.$$

Например, при  $25^{\circ}$  (т. е. при  $d_t = 0,99707$ ) в колбу с меткой „100 мл;  $20^{\circ}$ “ войдет воды:

$$W_t = 99,616 \text{ г.}$$

Для практических вычислений можно ограничиться первым слагаемым, пренебрегая вторым, так как при изменении температур на несколько градусов объем сосуда почти не меняется (тогда  $W_t = 99,60 \text{ г.}$ ).

В табл. 2 приведены суммарные поправки для определения при различных температурах веса воды, вмещаемой сосудом, емкость которого при  $20^{\circ}$  равна одному литру.

ТАБЛИЦА 2

| $t$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\Delta$<br>г | $t$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\Delta$<br>г | $t$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\Delta$<br>г |
|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| 9                         | 1,563         | 16                        | 2,200         | 23                        | 3,407         |
| 10                        | 1,614         | 17                        | 2,341         | 24                        | 3,618         |
| 11                        | 1,685         | 18                        | 2,492         | 25                        | 3,839         |
| 12                        | 1,766         | 19                        | 2,653         | 26                        | 4,070         |
| 13                        | 1,857         | 20                        | 2,824         | 27                        | 4,311         |
| 14                        | 1,958         | 21                        | 3,005         | 28                        | 4,562         |
| 15                        | 2,069         | 22                        | 3,196         | 29                        | 4,823         |

Поправки  $\Delta$  в табл. 2 показывают, на сколько меньше 1000 г надо отвесить воды при соответствующей температуре, чтобы получить 1 л при  $20^{\circ}$ .

Таким образом, чтобы получить 1 нормальный литр воды, следует отвесить при  $15^{\circ}$  на воздухе латунными разновесками:

$$1000 - 2,069 = 997,931 \text{ г воды.}$$

Для обратного вычисления объема колбы по весу вмещаемой ею воды, надо вес умножить на  $\frac{1000}{1000 - \Delta}$ . Удобнее и с достаточной точностью принять это отношение за  $\frac{1000 + \Delta}{1000} \cdot *$

Кроме того, иногда вводят поправки на разницу температур воды и воздуха и на разницу давлений (так как таблица составлена для давления в 760 мм рт. ст.), но эти поправки незначительны и не превышают  $0,01\%$ .

Объемы, измеряемые калиброванной посудой, не всегда точно отвечают указанным. Вследствие ошибок калибровки наблюдаются некоторые отклонения от указанных объемов. Эти отклонения не должны превышать приводимые ниже значения:

\* Ошибка такого допущения равна  $\frac{\Delta^2}{1000 \cdot (1000 - \Delta)}$ , т. е. очень мала.



|                  | Пипетки и бюретки |       |      | Колбы |      |      |
|------------------|-------------------|-------|------|-------|------|------|
| Емкость в мл . . | 10                | 25    | 50   | 100   | 200  | 1000 |
| Ошибка в мл . .  | 0,02              | 0,025 | 0,05 | 0,08  | 0,10 | 0,30 |
| Ошибка в ‰ . .   | 0,2               | 0,1   | 0,1  | 0,08  | 0,05 | 0,03 |

Однако, иногда отклонения могут оказаться и больше, почему рекомендуется калибровку готовой посуды всегда проверять. Это делается также методом взвешивания воды.

Следует, однако, заметить, что в большинстве случаев и при пользовании не вполне точными измерительными сосудами можно получить точные результаты. Ошибки калибровки не приводят к ошибкам определения в том случае, если отдельные измерения объемов соответствуют друг другу (например, все миллилитры бюретки имеют равные ошибки; или при пользовании пипеткой, одновременно с мерной колбой, миллилитры колбы и пипетки имеют соответственно одинаковые ошибки). Во многих случаях поэтому бывает достаточно проверить не абсолютную емкость, а соотношение емкостей различных сосудов (см. стр. 243).

Как уже указывалось, сосуды калибруются для нормальной температуры 20°, но работать обыкновенно приходится при другой температуре. Вследствие этого меняются как емкость сосуда, так и объем раствора. Изменение объема сосуда можно вычислить по формуле, приведенной на стр. 236. Изменение объема раствора с температурой связано с изменением его плотности. Для разбавленных растворов можно принять, что их плотность с достаточной точностью соответствует плотности воды.

Чтобы не делать каждый раз вычислений, можно пользоваться таблицей поправок  $\Delta$  мл на 1000 мл при различных температурах ( $t$ ), учитывающей изменение объема сосуда и раствора:

|                                    |  |      |      |      |    |      |      |
|------------------------------------|--|------|------|------|----|------|------|
| Температура . . . . . °C           |  | 5    | 10   | 15   | 20 | 25   | 30   |
| Вода и 0,1 н. растворы $\Delta$ мл |  | +1,4 | +1,2 | +0,8 | 0  | —1,0 | —2,3 |
| 1 н. растворы $\Delta$ мл          |  | +3   | +2   | +1   | 0  | —1,3 | —3   |

(более точные поправки можно найти в справочниках\*).

Например, если при 10° на титрование пошло 25,00 мл рабочего раствора, то при 20° объем этого раствора составляет

$$25,00 + \frac{1,2 \cdot 25,00}{1000} = 25,03 \text{ мл.}$$

## Пользование измерительными сосудами

### Бюретки

Бюретка (рис. 22) является основным измерительным сосудом, и, чтобы получить возможно более точные результаты объемно-анали-

\* См. например, Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, стр. 111, табл. 10, <http://chem.msu.ru/chemists.com>

тического определения, необходимо по возможности точнее производить измерение объемов жидкостей, выливаемых из бюретки.

Объем выливаемой жидкости определяется по изменению ее уровня в бюретке. Поэтому необходимо научиться делать отсчеты уровня жидкости в бюретке по возможности точнее (до сотых долей миллилитра). Отсчет затрудняется тем, что уровень жидкости, помещенной в такую узкую трубку, как бюретка, не плоский, а вогнутый, т. е. жидкость в бюретке имеет вогнутый мениск (см. рис. 26).

Видимая форма мениска в некоторой степени зависит от условий освещения. Наиболее простой и хороший способ получения ясного и притом всегда одного характера мениска состоит в том, что позади бюретки вплотную к ней помещают в качестве фона лист белой бумаги. В этом случае голубовато-зеленый мениск выступает отчетливо, а отсвет его (на рисунке пунктирная линия) исчезает вовсе и не мешает отсчету. Глаз помещают точно на уровне жидкости и делают отсчет.

Например, на рис. 26 отсчет равен 24,43 мл. Если глаз поместить не на уровне жидкости, то отсчет будет неправилен (рис. 27). Следует помнить, что деления бюретки идут сверху вниз.

Прежде чем приступить к объемному анализу, следует поупражняться в отсчетах по бюретке, так как неточностью этих отсчетов и объясняется большинство ошибок объемного анализа.

Довольно удобны для отсчетов бюретки, задняя стенка которых имеет вертикальную синюю полосу на белом фоне, вследствие чего мениск имеет вид, удобный для отсчета (рис. 28).

Иногда применяют для наблюдения уровня жидкости другие приспособления (например, бело-черную бумагу, различные визирные и т. п.).

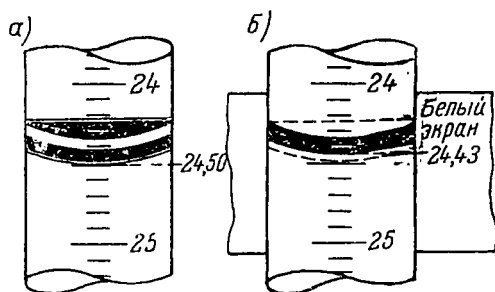


Рис. 26. Мениск жидкости в бюретке:

а — без экрана; неправильный отсчет 24,50 мл; б — с белым экраном позади бюретки, правильный отсчет 24,43 мл.

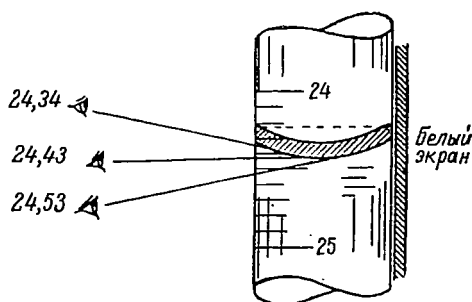


Рис. 27. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза.

Правильный отсчет 24,43 мл, неправильные отсчеты 24,34 и 24,53 мл.

Прежде чем приступить к работе с бюретками, следует проверить точность делений, указывающих количество выливаемой жидкости, т. е. точность калибровки.

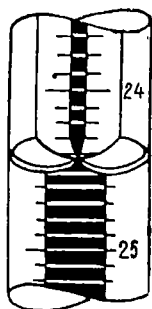


Рис. 28. Менiskus жидкости в бюретке с синей полоской. Правильный отсчет 24,43 мл.

Проверка калибровки производится удобнее всего взвешиванием воды, вылитой из бюретки между нулевым и различными делениями (см. стр. 236). Взвешивание производят в хорошо закрываемом сосуде. При калибровке следует придерживаться правил обращения с бюреткой, указанных ниже. Следует проверить взвешиванием хотя бы несколько делений (10, 20, 30).

Поправки  $\pm \Delta$  записываются или, лучше, наносятся на миллиметровую бумагу в виде графика и при титровании вносятся в затраченный объем. Обычно поправки при отмеривании 20—30 мл не превышают  $\pm 0,03$  мл, т. е. составляют около 0,1%.

Приведем пример записи определения поправок, полученных взвешиванием воды при комнатной температуре 15°.

Таблица проверки бюретки

| Отсчет<br>в мл<br>$V_0$ | Вес воды в г     |                                     | Поправка<br>$V_{\text{ист}} - V_0$ | $q - V_0$ |
|-------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------|
|                         | найденный<br>$q$ | теоретический<br>$V_0 \cdot 0,9979$ |                                    |           |
| 16                      | 15,987           | 15,967                              | + 0,02                             | — 0,01    |
| 18                      | 18,002           | 17,933                              | + 0,04                             | 0,00      |
| 20                      | 19,999           | 19,959                              | + 0,04                             | 0,00      |
| 22                      | 22,006           | 21,955                              | + 0,05                             | + 0,01    |
| 24                      | 24,003           | 23,950                              | + 0,05                             | 0,00      |
| 26                      | 26,001           | 25,946                              | + 0,06                             | 0,00      |
| 28                      | 28,003           | 27,942                              | + 0,06                             | 0,00      |
| 30                      | 30,001           | 29,938                              | + 0,06                             | 0,00      |

Третий и четвертый столбцы таблицы вычислены следующим образом. Пользуясь данными табл. 2, стр. 237, находят, что вес 1 мл воды ( $\gamma$ ) равен  $(1000 - 2,07) : 1000 = 0,9979$ .

Истинный объем  $V_{\text{ист}}$  равен обозначенному объему  $V_0$  плюс поправка  $\Delta$ . Если  $q$  — найденный вес воды, то:

$$\Delta = V_{\text{ист}} - V_0 = \frac{q}{\gamma} - V_0 = \frac{q - V_0 \cdot \gamma}{\gamma} \approx q - V_0 \cdot \gamma.$$

По существу обычно требуется знать не истинное значение объемов бюретки, а относительное: необходимо знать насколько одни отсчеты по бюретке соответствуют другим. Поэтому можно принять условно, что истинные объемы численно равны весу воды в данном объеме (т. е. принять, что 1 г воды имеет объем, равный 1,00 мл). Тогда

поправки к отсчетам бюретки будут равны  $q - V_0$  (см. 5-й столбец таблицы). \*

Для удобства определения поправок любого объема полезно сделать кривую поправок в зависимости от объема.

Как уже указывалось выше (стр. 238), незначительные ошибки калибровки обычно компенсируются, если как при определении титра, так и при определении исследуемого вещества пользоваться одной и той же бюреткой. Титр в такой бюретке будет иметь некоторую ошибку („установленный“ титр), однако, ошибка титра компенсируется при определении исследуемого вещества. Необходимо, чтобы при этом отдельные миллилитры данной бюретки соответствовали друг другу.

При работе с бюретками необходимо соблюдать следующие правила.

а) *Подготовка к титрованию.* Прежде чем приступить к титрованию (или к проверке калибровки) следует:

1. Бюретку очистить и тщательно вымыть, как указано выше. В чистой бюретке вода стекает по стенкам, а не остается в виде капель на отдельных местах.

2. Привести в порядок нижний затвор бюретки; стеклянный кран и гнездо для него следует вымыть, вытереть досуха и смазать слегка вазелином. Хорошо смазанный кран должен быть прозрачным, а не матовым. Затем следует проверить водой, насколько хорошо затвор держит.

Стеклянные краны не следует применять для щелочей, так как кран „заедает“ и его часто не удается открыть. Наоборот, для веществ, разъедающих резину ( $\text{J}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ), не следует применять затворы с резиновыми трубками.

3. Ополоснуть бюретку 2—3 раза небольшим количеством титрованного (рабочего) раствора для удаления остающейся обычно на стенках и в нижнем затворе воды. Это необходимо для того, чтобы вода не разбавляла данного раствора.

Наливать раствор в бюретку лучше непосредственно из бутылки, не применяя стакана или воронки; во всяком случае необходимо внимательно следить за тем, чтобы концентрация раствора не менялась при переливании его из бутылки в бюретку.

Бюретки удобно соединить с сосудом для хранения рабочего раствора посредством сифона (рис. 29). \*\*

---

\* В случае, если все найденные поправки  $q - V_0$  очень велики и притом одного знака, можно их равномерно уменьшить, умножив на соответствующий множитель (ср. калибровку разновеса, стр. 105).

\*\* Раствор можно подавать в бюретку не сверху, а снизу через специальный тройник, поставленный над нижним затвором; в этом случае необходимо между бюреткой и бутылкой ставить затвор *б* также и для бутылки справа.

4. Заполнить бюретку раствором, при этом нижний затвор не должен содержать воздух (его удаляют, пропуская через затвор сильную струю жидкости или же засасывая раствор в бюретку снизу вверх). На конце затвора не должна висеть капля раствора (ее снимают прикосновением стенки стакана).

Для сохранения рабочей бюретки в чистоте не следует ее оставлять пустой, надо ее заполнять рабочим раствором и закрывать сверху пробкой или колпачком из обрезанной пробирки.

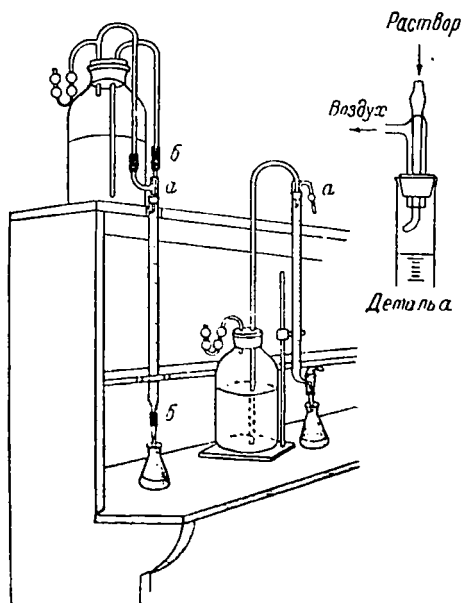


Рис. 29. Соединение с бюреткой сосудов для хранения рабочих растворов.

б — шариковый затвор.

б) *Титрование*. 1. Каждое титрование должно начинаться с нулевого деления шкалы, ибо таким образом компенсируются ошибки калибровки и измеренный объем определяется непосредственно по отсчету (а не по разности отсчетов).

2. Выливание не должно совершаться слишком быстро (не быстрее 3—4 капель в секунду), так как иначе на стенках бюретки останется значительное количество раствора, который будет стекать во время отсчета.

3. Титрование должно быть закончено с содержимым одной бюретки (50 мл); вторичное наполнение бюретки ведет к неточным результатам. Лучше всего заканчивать титрование в пределах 20—30 мл, так

как объемы меньше 10 мл измеряются с малой точностью, и ошибка  $\pm 0,02$  мл составит уже не менее  $\frac{0,02 \cdot 100}{10} = 0,2\%$ .

Если температура титрования заметно отличается от 20°, следует внести поправку на температуру по табличке стр. 238.

### Полумикробюретка

При пользовании полумикробюреткой указанные выше правила следует соблюдать особенно тщательно, так как при меньшем измеряемом объеме ошибки измерения становятся относительно больше.

Скорость титрования не должна быть больше, чем 1 капля в 3—5 сек. Относительная поверхность соприкосновения рабочего раствора со стенками полумикробюретки значительно больше, чем в макробюретке. Например, поверхность стекла для 1 мл в макробюретке при диаметре в 1 см равна  $\sim 4$  см<sup>2</sup>, а в полумикробюретке при диаметре ее 0,3 см  $\sim 14$  см<sup>2</sup>. Поэтому влияние

смачиваемости стенок бюретки при полумикроанализе значительно больше, чем при микроанализе. Стеkanie жидкости со стенок бюретки вниз происходит медленно. При неодинаковой скорости титрования количество натекающей жидкости при титрования различно. Поэтому необходимо придерживаться всегда одинакового времени титрования.

Чтобы точность измерения объема рабочего раствора полумикробюреткой была приблизительно той же, что и для макробюретки, необходимо увеличить абсолютную точность отсчетов объемов: чтобы относительная ошибка измерений равнялась 0,1%, объемы в 4—5 мл должны измеряться с точностью  $\sim 0,005$  мл  $\left( \frac{0,005 \cdot 100}{5} = 0,1\% \right)$ . Так как емкость капли, даже при узком нижнем отверстии бюретки, не меньше 0,02 мл, естественно, что и титровать с точностью до 1 капли недостаточно. Необходимо в конце титрования добавлять рабочий раствор долями капель. Это можно сделать, если касаться кончика бюретки с раствором стенкой сосуда с титруемым раствором или стеклянной палочкой, погружаемой затем в титруемый раствор.

Проверку калибровки для полумикробюретки надо обязательно проводить, так как при малых измеряемых объемах относительные ошибки этих измерений значительно больше.

### *Мерные колбы*

Мерные колбы (рис. 24, а) служат для вмещения определенного точного объема жидкости. Граница этого объема обозначена меткой на узкой шейке колбы. Граница уровня жидкости определяется так же, как и при отсчетах уровня по бюретке, т. е. по нижней точке темной дуги мениска. Мерные колбы применяются главным образом для разбавления некоторого количества вещества до определенного объема. Ими не следует пользоваться для наливания определенного объема жидкости: выливаемый объем меньше объема, обозначенного на колбе, так как часть жидкости остается на стенках. Колбы должны быть предварительно тщательно вымыты или пропарены.

Проверка калибровки колбы может быть произведена взвешиванием вмещающейся в ней воды.

Во многих случаях колбой пользуются параллельно с другим измерительным сосудом (например, чаще всего с пипеткой). Поэтому главным образом необходимо проверить не абсолютную емкость колбы, а соответствие объемов колбы и пипетки. Это совершенно необходимо в тех случаях, когда, как это часто делают, данное количество вещества растворяют в мерной колбе, а затем пипеткой берут часть этого раствора. Для проверки колбу сперва высушивают. Так как при этом водяные пары с трудом выходят из горлышка сосуда, то следует их отсосать (отнюдь не выдувая) через чистую трубочку, опущенную в колбу. Затем колбу охлаждают до комнатной температуры и вливают в нее пипеткой дистиллированную воду. При этом строго соблюдают правила пользования пипеткой, указанные дальше.

Если проверяется соотношение, например, колбы на 100 мл с пипеткой на 25 мл, то вливают в сухую колбу четыре пипетки воды и замечают, на каком уровне стоит вода в колбе. Если окажется, что уровень воды в колбе не совпадает с меткой колбы, то наносят

на шейке ее новую метку (наклеивают полоску бумаги, надевают резиновое кольцо и т. п.). Таким образом установленная емкость колбы ровно в четыре раза больше, чем емкость пипетки.

Удобнее поправку наносить не на колбу, а на пипетку, что однако, труднее. Это можно делать постепенно, изменяя положение метки на пипетке и каждый раз производя сравнение с колбой.

### *Пипетки*

Пипетки применяются для отмеривания и перенесения определенного объема жидкости из одного сосуда в другой и представляют собой стеклянные трубки с цилиндрическим расширением посередине.

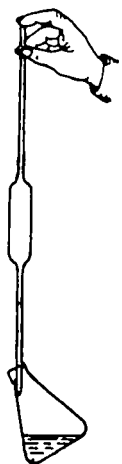


Рис. 30. Наливание раствора пипеткой.

При отмеривании пипеткой жидкости следует держаться всегда одних и тех же приемов. Пипетку при работе берут большим и средним пальцами около ее верхнего конца (рис. 30). Погружают нижний конец трубки в жидкость и ртом высасывают воздух через верхнее отверстие. Вследствие разрежения жидкость входит в пипетку. Наполнив таким образом пипетку выше метки, быстро закрывают указательным пальцем (слегка влажным, но не мокрым) верхнее отверстие (жидкость удерживается в пипетке атмосферным давлением). Затем, осторожно открывая верхнее отверстие, спускают жидкость до метки; висющую иногда каплю снимают, коснувшись ею стенки сосуда. Затем переносят пипетку в другой сосуд и, держа вертикально, прислоняют ее к стенке сосуда, открывают верхнее отверстие и дают стечь жидкости. После прекращения струи ждут 15 секунд (всегда одинаковое время) и вынимают пипетку.

Оставшееся на стенках пипетки небольшое количество жидкости не вытряхивают и не выдувают. Не следует также пользоваться иногда применяемым способом вытеснения воздуха путем нагревания широкой части пипетки теплотой руки. Емкость пипетки рассчитана на свободное выливание жидкости, причем учитывается, что на стенках ее остается небольшое количество жидкости.

Нижнее отверстие пипетки должно быть таким, чтобы скорость выливания из пипетки была не более минуты и (для пипеток на 25—50 мл) не менее 30 секунд.

### *Условия правильной работы с пипеткой*

1. Пипетка должна быть предварительно тщательно вымыта. Можно для удаления загрязнений наполнить пипетку одним из растворов, указанных на стр. 235, и продержать ее с ним минут 30



(надев на верхнее отверстие резиновую трубку с зажимом). Затем пипетку основательно ополаскивают водой. При стекании из чистой пипетки воды не должно оставаться капель на стенках. Для сохранения в чистоте, пипетку, когда ею не пользуются, следует наполнять водой.

2. Опоражнивание пипетки должно всегда производиться одним и тем же способом (кроме описанного выше способа истечения по стенке существуют другие). Не следует никогда выдувать последнюю каплю ртом. Применяя тот или иной способ, следует всегда его точно придерживаться.

3. Выбрав способ опоражнивания пипетки, следует проконтролировать этим способом емкость пипетки. Наиболее точно это можно сделать взвешиванием выливаемой из пипетки воды. Во многих случаях пипеткой пользуются параллельно с мерной колбой, и требуется знать не абсолютную емкость пипетки, а только отношение ее к емкости колбы (стр. 243).

4. Прежде чем заполнять пипетку каким-либо раствором, следует ее ополоснуть несколько раз небольшим количеством этого раствора, иначе остающаяся на стенках и в кончике пипетки вода разбавит отмериваемый раствор.

#### § 4. Ошибки объемно-аналитических определений

Как уже указывалось, основные приемы объемного анализа — определение точки эквивалентности и измерение объемов — совершаются с некоторой практически малой ошибкой  $\pm \Delta$ . Всякое объемное определение фактически включает две ошибки: ошибку титра рабочего раствора и ошибку титрования определяемого вещества. Ошибки могут быть случайными и систематическими. Если определение титра и титрования определяемого вещества проводятся в совершенно одинаковых условиях, то систематические, обычно, практически малые ошибки почти компенсируются. Таким образом, результат не будет включать и эти малые ошибки.

Поясним сказанное примером. Допустим, что проводится определение  $\text{CaO}$  раствором  $\text{HCl}$ . Титр соляной кислоты определен по навескам химически чистой соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Вследствие ошибок калибровки и неточного определения точки эквивалентности, при титровании навесок соды расходуется каждый раз несколько больше (например, на  $0,2\%$ ) соляной кислоты, чем должно расходоваться, т. е.:

$$\Delta V = +0,2\% \text{ и } V_{\text{факт}} = V_{\text{ист}} \cdot \frac{100 + 0,2}{100} = V_{\text{ист}} \cdot 1,002.$$

Соответственно после вычисления «установленный титр» будет на  $0,2\%$  меньше, так как объем входит в знаменатель расчетной формулы для титра:

$$T = \frac{n \cdot 2\text{HCl}}{V \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

(где  $n$  — навеска и  $V$  — объем рабочего раствора).

Таким образом

$$T_{\text{уст}} = \frac{T_{\text{ист}}}{1,002};$$

$$\Delta T = -0,2\%.$$

При титровании этим раствором определяемой окиси кальция (CaO) ошибки повторятся, и опять на титрование будет израсходован объем кислоты, на 0,2% больший.

При вычислениях количество CaO определяется из выражения:

$$q_{\text{CaO}} = T \cdot V \cdot \frac{\text{CaO}}{2\text{HCl}}.$$

Таким образом ошибка компенсируется, так как:

$$T_{\text{уст}} \cdot V_{\text{уст}} = \frac{T_{\text{ист}}}{1,002} \cdot V_{\text{ист}} \cdot 1,002 = T_{\text{ист}} \cdot V_{\text{ист}}.$$

Этот же результат получается из формулы ошибок (см. стр. 24). В данном случае из формулы для вычисления титра:  $\Delta T = \Delta n - \Delta V_1$ , и из формулы для  $q$   $\Delta q = \Delta T + \Delta V_2 = \Delta n - \Delta V_1 + \Delta V_2$ ; так как  $\Delta V_1 = \Delta V_2$  и  $\Delta n = 0$ , то  $\Delta q = 0$ .

Как видно из приведенного примера, ошибки объемного анализа компенсируются в таком случае, если титр устанавливается в таких же условиях, в каких ведется определение анализируемого вещества.

Причины систематических ошибок при определении точки эквивалентности рассматриваются в дальнейшем при описании отдельных методов объемного анализа. Для того чтобы уменьшить влияние случайных ошибок на результат, определение повторяют несколько раз. При вычислении среднего результата надо учитывать отклонения отдельных определений друг от друга. Обычно допускают отклонения их не более 0,3%. Если, например, при определении концентрации HCl были получены числа: 0,1134; 0,1135; 0,1142 и 0,1136, то при вычислении среднего арифметического число 0,1142 отбрасывают, так как оно отличается от числа 0,1134 на 0,8%.

Надо знать воспроизводимость различных методов, так как она различна.

Начинающие иногда добиваются либо недостижимой сходимости результатов, либо удовлетворяются недостаточно точными определениями.

В некоторых случаях необходимо бывает повысить точность отдельных операций объемного анализа. Для повышения точности измерения объемов применяют более точные измерительные сосуды (например более узкие бюретки). Иногда даже вместо измерения объема раствор взвешивают (весовые бюретки). Отдельные операции измерений совершаются с особыми предосторожностями.

Для большей точности определения точки эквивалентности рабочий раствор подают к определяемому малыми порциями. Для этой

цели можно либо подавать раствор не целыми каплями (снимая нависающую каплю прикосновением стенки сосуда), либо применять более разбавленные растворы (количество вещества в одной капле разбавляемого раствора будет меньше).

Относительные ошибки полумикрообъемного анализа несколько больше, чем относительные ошибки обычного макрообъемного анализа. Уменьшая количество всех веществ и соответственно во столько же раз увеличивая точность измерений, принципиально можно бы добиться при полумикроанализе той же точности, что и при макроанализе. Однако это представляет значительные трудности.

Многие относительные ошибки не остаются постоянными, а увеличиваются при уменьшении измеряемых количеств: например при меньшем объеме рабочего раствора относительная поверхность соприкосновения раствора со стенками бюретки больше (см. стр. 242); затем при меньшей толщине титруемого раствора труднее наблюдать изменение окраски в точке эквивалентности, так как интенсивность окраски раствора при малой толщине его меньше, чем при большей.

### Глава III

## РАСЧЕТЫ ПО ОБЪЕМНОМУ АНАЛИЗУ

### § 1. Общие указания

Работа в учебной лаборатории количественного анализа имеет целью научить не только различным приемам количественного анализа, но и понимать количественную сторону химических реакций.

Количественный анализ — это арифметика химии. Наибольшая доля всевозможных вычислений приходится на объемный анализ. Поэтому объемно-аналитическим вычислениям рекомендуется уделить особое внимание.

При объемно-аналитических вычислениях имеют дело со следующими данными титрования:

- $q$  — количество титруемого вещества;
- $V$  — объем рабочего раствора, затрачиваемого на титрование;
- $T$  — концентрация рабочего раствора (количество вещества в единице объема раствора).

По любым двум данным из этих величин можно найти третью. Таким образом имеются три основных типа задач, решаемых при титровании:

- 1) даны  $V$  и  $T$ , требуется найти  $q$ ;
- 2) даны  $V$  и  $q$ , требуется найти  $T$ ;
- 3) даны  $q$  и  $T$ , требуется найти  $V$ .

Единицы, в которых выражены  $V$ ,  $T$  и  $q$ , естественно должны быть связаны друг с другом.

Количество вещества  $q$  обычно выражается в граммах (в отдельных случаях титруемое вещество дано в виде раствора некоторой концентрации  $T_1$ ; тогда для титрования берут некоторый объем этого раствора и количество взятого вещества получают из произведения концентрации раствора на взятый объем его).

Объем  $V$  обычно выражается в миллилитрах.

Концентрация одного и того же рабочего раствора может быть выражена в различных единицах.

*Очевидно, что произведение концентрации на объем раствора всегда выражает количество вещества, приходящегося на данный объем.*

$$V \cdot T = q'.$$

Соответственно тому, как выражена концентрация рабочего раствора ( $T$ ), количество вещества ( $q'$ ), приходящееся на затраченный объем рабочего раствора ( $V$ ) получается в различных единицах, и соответственно этому различными путями вычисляется количество титруемого вещества ( $q$ ).

Так как метод вычисления зависит, главным образом, от способа выражения концентрации данного раствора, то остановимся на этом несколько подробнее. Применяют четыре способа выражения концентрации рабочего раствора: 1) титр по рабочему веществу, 2) титр по определяемому веществу, 3) молярность, 4) нормальность.

## § 2. Титр по рабочему веществу

Обычно для начинающего наиболее понятным методом выражения концентрации рабочего раствора является указание числа граммов рабочего вещества, растворенного в 1 мл раствора. Это — так называемый *титр по рабочему веществу*.

Такой титр обозначается через  $T_M$  (где  $M$  — формула рабочего вещества) или просто через  $T$ .

Если при титровании затрачено  $V$  мл рабочего раствора, то произведение титра на затраченный объем, равное  $T \cdot V$ , дает число граммов рабочего вещества, реагирующего с определяемым. Количество определяемого вещества, очевидно, не равно этому количеству, так как 1 г рабочего вещества реагирует не с 1 г определяемого.

Для того, чтобы вычислить количество определяемого вещества, необходимо связать реагирующие количества молекулярным соотношением. Например:  $T_{\text{HCl}} = 0,00764$  г HCl в 1 мл. На титрование  $x$  граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  израсходовано 22,50 мл этого раствора, содержащего  $22,50 \cdot 0,00764 = 0,1720$  г HCl. Количество определяемой соды вычисляется из пропорции:



Аналогично решается и обратная задача — расчет титра  $\text{HCl}$ , если на навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равную 0,2142 г, идет 25,14 мл  $\text{HCl}$ .

Примеры такого рода расчетов были приведены выше.

В общем виде все эти задачи можно решать по формуле:

$$q = V \cdot T \cdot \frac{m_1 \cdot M_1}{m_2 \cdot M_2},$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — соответствующие молекулярные веса определяемого и рабочего вещества, а  $m_1$  и  $m_2$  — коэффициенты уравнения реакции.

Удобнее вместо молекулярных весов брать соответствующие эквивалентные веса определяемого вещества ( $\Theta_1$ ) и рабочего вещества ( $\Theta_2$ ).

В этом случае

$$q = V \cdot T \cdot \frac{\Theta_1}{\Theta_2}.$$

Изложенный метод выражения концентрации является наиболее понятным для начинающих; однако, для вычислений он громоздок.

Иногда концентрацию выражают на 1 мл в граммах не всей растворенной соли, а какой-нибудь части ее. В этом случае произведение  $T \cdot V$  дает количество рабочего вещества (в граммах) не всей соли, а части ее.

Например, титр  $\text{KMnO}_4$  можно выразить не в граммах соли  $\text{KMnO}_4$ , а в граммах ионов  $\text{MnO}_4'$ , содержащихся в 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , или даже, как это часто делают, в граммах реагирующего кислорода в 1 мл раствора.

Пусть например, на 0,1245 г химически чистого  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  пошло 18,40 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Тогда

|  |           |             |           |             |
|--|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 134,0 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  | (1 г-мол) | реагируют с | 16,00 г О | (1 г-атом), |
| 0,1245 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | "         | "           | "         | "           |

Найденное из пропорции количество кислорода выделено 18,40 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Следовательно, 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  выделяет:

$$\frac{x}{18,40} = \frac{16,00 \cdot 0,1245}{134 \cdot 18,40} = 0,0008080 \text{ г кислорода.}$$

Задачи на титрование решаются аналогично.

Пусть, например, на окисление железа из 0,2512 г руды идет 20,15 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , содержащего  $20,15 \cdot 0,0008080 = 0,1628$  г реагирующего кислорода.

Количество железа вычисляют из пропорции:

|                   |          |                    |                       |
|-------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| 16,00 г кислорода | окисляют | 2 · 55,85 г железа | (2Fe <sup>++</sup> ), |
| 0,1628 " "        | "        | "                  | "                     |

$$\text{Процент железа в руде будет равен } \frac{x \cdot 100}{0,2512}.$$

Трехвалентное железо в руде перед титрованием перманганатом переводится в двухвалентное. <http://chemistry-chemists.com>

### § 3. Титр по определяемому веществу

Значительно удобнее при массовых однотипных определениях выражать концентрации не в граммах рабочего вещества, а непосредственно в граммах определяемого вещества, соответствующего 1 мл рабочего раствора. Это — так называемый *титр по определяемому веществу*.

Такой титр обозначается через  $T_{M_1/M_2}$ , где  $M_1$  — формула рабочего вещества, а  $M_2$  — определяемого вещества.

Предположим, что данный раствор  $KMnO_4$  служит для титрования железа и что в течение дня проводится титрование многих образцов, содержащих железо. В этом случае удобно концентрацию раствора  $KMnO_4$  выразить в граммах железа, окисляемого 1 мл раствора перманганата. Тогда произведение концентрации на затраченный объем даст количество определяемого вещества, и никаких дополнительных пересчетов с помощью пропорций делать не надо.

Пусть, например, титр раствора перманганата по железу выражается так:

$$T_{KMnO_4/Fe} = 0,005620.$$

Это значит, что 1 мл данного раствора  $KMnO_4$  окисляет 0,005620 г Fe.

Если при титровании неизвестного количества железа  $x$  затрачено 21,50 мл этого раствора, то

$$x = 0,005620 \cdot 21,50 = 0,1210 \text{ г.}$$

Таким способом можно выражать концентрацию любых растворов. В общем виде количество определяемого вещества:

$$q = V \cdot T_{M_1/M_2}.$$

Например,  $T_{HCl/CaO}$  выражает количество граммов CaO, нейтрализуемой 1 мл раствора HCl:

$$T_{HCl/CaO} \cdot V = \text{количеству граммов CaO.}$$

$T_{AgNO_3/Cl'}$  выражает количество граммов Cl', осаждаемых 1 мл раствора  $AgNO_3$ :

$$T_{AgNO_3/Cl'} \cdot V = \text{количеству граммов Cl'.$$

$T_{J/As_2O_3}$  выражает количество граммов  $As_2O_3$ , окисляемой 1 мл иода:

$$T_{J/As_2O_3} \cdot V = \text{количеству граммов } As_2O_3.$$

Менее удобен метод выражения концентрации в граммах промежуточного реагирующего вещества.

Например, титр тиосульфата „по иоду“ показывает число граммов иода, окисляющих 1 мл раствора тиосульфата:

$$T_{Na_2S_2O_3/J} \cdot V = \text{количеству граммов иода.}$$

Расчет титра по определяемому веществу производится следующим образом:

Пусть на 0,2145 г  $Na_2C_2O_4$  пошло 25,45 мл  $KMnO_4$  и требуется вычислить титр  $KMnO_4$  по железу.

1 грамм-атом кислорода (16,00 г) окисляет, с одной стороны, 1 грамм-молекулу, т. е. 134,0 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а, с другой стороны, 2 грамм-атома, т. е.  $2 \cdot 55,85$  г Fe. Таким образом

$$\begin{array}{lcl} 134,0 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 & \text{равноценны} & 2 \cdot 55,85 \text{ г Fe,} \\ 0,2145 \text{ „ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 & \text{„} & \text{„} \text{ „ } \text{Fe,} \end{array}$$

откуда

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{x}{25,45} = - \frac{0,2145 \cdot 2 \cdot 55,85}{25,45 \cdot 134,0} \text{ г/мл.}$$

Начинающие часто решают такого рода задачи кружным путем: сперва по количеству  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  вычисляют количество  $\text{KMnO}_4$  и титр по  $\text{KMnO}_4$ , а затем лишь пересчитывают этот титр по Fe. Это является излишним.

Аналогично вычисляются и титры других растворов, например, титр  $\text{KMnO}_4$  может быть вычислен по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и т. д.

Вычисление титра по определенному веществу можно вести, исходя из нормальности раствора (см. стр. 258).

#### § 4. Молярность

Выше были приведены два способа выражения концентрации, когда количество вещества, приходящегося на 1 мл раствора, дано в граммах. Однако, количество вещества может быть выражено не только в граммах, но и в других единицах.

Химическими единицами количества вещества являются: атомы, молекулы, ионы или, соответственно, в  $6,02 \cdot 10^{23}$  раз (число Авогадро) более крупные единицы — грамм-атомы, грамм-молекулы, грамм-ионы. Все эти единицы, будучи не столь универсальными, как весовые (грамм и т. п.), имеют более глубокий химический смысл. Различные вещества имеют в одном грамме различное количество атомов, различное количество молекул и различное количество ионов. В одной же грамм-молекуле (или грамм-ионе или грамм-атоме) количество молекул (атомов, ионов) одинаково для любых веществ ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

Эти единицы количества вещества могут быть связаны с весовыми.

Например, 1 грамм-молекула  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  весит 106 г (мол. вес  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ ) и содержит 2 грамм-иона (или 2 грамм-атома) Na, которые весят  $2 \cdot 23,00 = 46,00$  г (ат. в. Na 23,00) и кроме того 1 грамм-ион  $\text{CO}_3^{''}$ , который весит 60,01 г.

Соответственно тому, какие единицы измерения (граммы или грамм-молекулы и т. д.) применяются для выражений количеств растворенного вещества, одно и то же количество выражается различными числами.

Так, если некоторое количество соды весит 0,2000 г, то оно может быть выражено, во-первых, числом 0,2000 г. Во-вторых, зная, что 1 грамм-молекула  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  весит 106 г, мы можем выразить данное количество числом

$$\frac{0,2000}{106} = 0,001888 \text{ г-мол.}$$



Соответственно этому концентрации растворов могут быть выражены не только в граммах, но и в грамм-молекулах или в грамм-ионах на 1 л. Раствор, содержащий в литре одну грамм-молекулу вещества, называется *молярным*. Децимолярный раствор (0,1 мол.) содержит в 1 л 0,1 грамм-молекулы, сантимольный (0,01 мол.) — 0,01 грамм-молекулы и т. д.

Молярность раствора показывает число грамм-молекул (рабочего) вещества в 1 л рабочего раствора, или, что то же самое, число миллиграмм-молекул в 1 мл; она обозначается буквой «М» или буквой «м.», поставленной после соответствующего числа.

При таком обозначении произведение концентрации на затраченный при титровании объем показывает количество рабочего вещества не в граммах, а в грамм-молекулах (если объем выражен в л) или миллиграмм-молекулах (если объем выражен в мл).

$$M \cdot V = q' \text{ мг-мол рабочего вещества.}$$

Для того, чтобы от числа грамм-молекул рабочего вещества перейти к числу грамм-молекул определяемого вещества, достаточно воспользоваться только коэффициентами химического уравнения. Число же граммов определяемого вещества вычисляется по весу грамм-молекулы его.

Допустим, например, что  $M_{\text{HCl}} = 0,1145$  и на  $x$  граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  затрачено 25,70 мл HCl. Количество реагирующего HCl:

$$q' = 0,1145 \cdot 25,70 = 2,920 \text{ мг-мол.}$$

Но так как 2 миллиграмм-молекулы HCl реагируют с 1 миллиграмм-молекулой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равно

$$q = \frac{2,920}{2} = 1,460 \text{ мг-мол, т. е. } 1,460 \cdot 106 \text{ мг или } 0,1526 \text{ г.}$$

В общем виде количество определяемого вещества в граммах

$$q = M \cdot V \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot M_1,$$

где  $M_1$  — мол. вес определяемого вещества, а  $m_1$  и  $m_2$  — коэффициенты уравнения реакции.

Таким образом, расчет на молекулы значительно проще, чем на граммы, например, в приведенном примере молекулярный вес рабочего вещества (HCl) совсем не входит в вычисления и заменяется простым соотношением (в приведенном примере 1 : 2).

Объемы равноценных количеств двух реагирующих между собой растворов одинаковой молярности относятся между собой, как простые числа. Например, на нейтрализацию 1 л 1 м. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  требуется 2 л 1 м. раствора NaOH.

В количественном анализе, и особенно в объемном, удобнее применять такие растворы, которые равноценны друг другу в равных объемах. Поэтому в объемном анализе используют приводимый ниже способ выражения концентрации через нормальность.

### § 5. Нормальность

*Нормальным* раствором называют раствор, содержащий один грамм-эквивалент вещества в литре. Таким образом, децинормальный (0,1 н.) раствор содержит 0,1 грамм-эквивалента, сантинормальный (0,01 н.) — 0,01 грамм-эквивалента и т. д.

*Нормальность* раствора показывает число грамм-эквивалентов вещества на 1 л рабочего раствора. Такой способ выражения концентрации рабочего раствора является весьма удобным.

Остановимся подробнее на сущности этого способа.

В основе понятий о грамм-эквиваленте и нормальности лежит понятие об «эквиваленте» (эквивалентный в буквальном переводе значит «равноценный» от лат. *aequus* — равный и *valens* — ценный).

В химии под эквивалентными количествами понимают количества веществ, в реакционном отношении равноценные друг другу. Очевидно, ни граммы, ни грамм-молекулы различных веществ не равноценны друг другу: так, например, 1 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакции нейтрализации нельзя заменить 1 г  $\text{HCl}$  (для замены требуется на основании молекулярного соотношения  $2 \cdot 36,46 : 98,08 = 0,743$  г); 1 г-мол  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также нельзя заменить 1 г-мол  $\text{HCl}$  (требуется 2 г-мол) и т. п. Поэтому для эквивалентных количеств вводится особая единица — *грамм-эквивалент*.

Принято равноценные количества сравнивать по отношению к водороду или кислороду. *Эквивалентный вес* показывает весовое количество вещества, в реакционном отношении равноценное 1,0080 весовой части водорода (или 8,000 весовым частям кислорода).

Например, если при окислении какого-нибудь вещества вместо каждых 8,000 вес. ч. кислорода можно взять 35,46 вес. ч. хлора или 31,61 вес. ч. перманганата ( $\text{KMnO}_4$ ), то эти числа и являются эквивалентными весами хлора и перманганата; или если в реакциях нейтрализации 1,008 вес. ч. водородных ионов можно заменить 49,04 вес. ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 36,47 вес. ч.  $\text{HCl}$ ; то эти числа являются эквивалентными весами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ .

Если эти числа выражены в граммах, то получаются количества веществ, равные одному грамм-эквиваленту. Таким образом *грамм-эквивалент есть количество вещества в граммах, которое в реакционном отношении равноценно одному грамм-атому водорода (1,0080 г), или любому одновалентному грамм-иону, или половине грамм-атома кислорода (8,0000 г).*

В приведенных примерах грамм-эквивалент весит: для хлора 35,46 г, для перманганата 31,61 г, для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  49,04 г, для  $\text{HCl}$  36,46 г.

По существу грамм-эквивалент является единицей количества вещества, связанной с единицей реакционной активности веществ, так как каждый атом водорода в реакциях действует одним своим зарядом.

Электрические заряды ионов являются теми силами, которые обуславливают взаимодействие ионов.

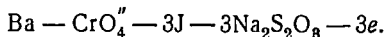
Каждый заряд (валентность) иона нейтрализует при реакции один заряд другого иона (при реакциях нейтрализации и осаждения это взаимодействие зарядов сопровождается соединением ионов, а при реакциях окисления-восстановления — переходом электронов от одного иона к другому). Таким образом, во всех случаях число действующих зарядов для обоих реагирующих веществ должно быть одно и то же. Так как взаимодействующие молекулы часто обладают неодинаковым числом реагирующих зарядов, то количество реагирующих молекул и, соответственно, количество реагирующих грамм-молекул также не одинаковы, хотя и выражаются простыми числами. Например, 1 грамм-молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует с 2 грамм-молекулами  $\text{NaOH}$  (примеры вычислений с грамм-молекулами см. выше).

С этой точки зрения грамм-молекула не является вполне универсальной единицей реагирующих количеств. Поэтому за единицу принимают не целую грамм-молекулу, а только часть ее, представляющую частное от деления грамм-молекулы на число действующих зарядов данной молекулы (или, соответственно, частное от деления грамм-иона на число действующих зарядов данного иона). При этом учитываются не все заряды, которые имеются у иона и могли бы действовать, а лишь те из них, которые на самом деле действуют *в данной реакции титрования*. В реакциях нейтрализации число действующих зарядов молекулы или иона равно числу нейтрализуемых ионов  $\text{H}^+$ , в реакциях осаждения — валентности ионов, участвующих в образовании осадка, а в реакциях окисления-восстановления — числу присоединяемых или отдаваемых электронов.

Например для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  число действующих зарядов при нейтрализации ее до средней соли равно двум, для  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при нейтрализации до  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  это число также равно двум. Для  $\text{Fe}^{2+}$  число действующих зарядов в реакции окисления равно единице. Для  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде это число равно пяти, так как в ионе  $\text{MnO}_4^-$  атом марганца, получая пять электронов, изменяет свою валентность с семи до двух. В щелочной среде это число равно трем. Для  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  это число равно единице, а не двум ( $2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - 2e \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Для  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в реакциях окисления это число равно трем, а в реакциях осаждения ( $\text{AgCrO}_4$ ) — двум. Для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нейтрализации до  $\text{NaHCO}_3$  это число равно единице, а при нейтрализации до  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — двум.

Нужно твердо помнить, что *эквивалентный вес не является постоянным числом*, как молекулярный, и зависит от реакции, в которой применяется данное вещество.

Если определение производится путем нескольких реакций, то важно помнить, что число действующих зарядов следует определять путем рассмотрения не одной реакции, а всей цепи реакций данного определения. Например, ионы  $Ba^{++}$  осаждаются ионами  $CrO_4^{--}$ , а последние из  $KJ$  выделяют иод, оттитровываемый тиосульфатом. Таким образом, схема определения такова:



В этом определении число действующих зарядов, приходящихся на один атом бария, равно не двум (как следовало бы из валентности иона  $Ba^{++}$ ), а трем, так как один атом бария эквивалентен трем атомам иода или трем электронам, участвующим в окислении.

Итак, доля молекулярного веса, получаемая при делении молекулярного веса на число действующих зарядов, соответствующих одной молекуле данного соединения в данной реакции, носит название *эквивалентного веса*. Если это число выражено в граммах, оно называется *грамм-эквивалентным весом*.

Иначе говоря, число грамм-эквивалентного вещества в 1 грамм-молекуле его (равное отношению эквивалентного веса вещества к молекулярному весу его) равно числу действующих зарядов, соответствующих одной молекуле данного соединения в данной реакции. Следовательно, грамм-эквивалент есть единица количества вещества, соответствующая для любого вещества постоянному числу действующих зарядов, равному  $6,02 \cdot 10^{23}$  (но вообще не одному и тому же числу молекул).

Так как каждый заряд данного вещества соответствует только одному заряду другого вещества, то, следовательно, один грамм-эквивалент любого вещества реагирует только с одним грамм-эквивалентом другого вещества, и, таким образом, всегда *число грамм-эквивалентов одного из реагирующих веществ равно числу грамм-эквивалентов другого*.

Найдя, например, число грамм-эквивалентов рабочего вещества, мы тем самым найдем и число грамм-эквивалентов определяемого вещества, реагирующего с первым. В этом заключается преимущество применения грамм-эквивалентов по сравнению с грамм-молекулами, особенно, по сравнению с граммами, так как количества взаимодействующих веществ, будучи выражены в граммах, дадут всегда разные числа.

Если количество данного вещества дается в граммах, то, чтобы найти число грамм-эквивалентов, находят отношение данного веса, выраженного в граммах, к весу одного грамм-эквивалента:

$$\text{число грамм-эквивалентов} = \frac{\text{вес в граммах}}{\text{эквивалентный вес}}.$$

Как было сказано выше, вес 1 грамм-эквивалента вычисляется делением грамм-молекулярного веса на число действующих зарядов

данной молекулы (определяемое из уравнения). Вес 1 грамм-эквивалента можно также отыскать по таблицам (см. стр. 621). На практике удобнее пользоваться не грамм-эквивалентами, а величиной в 1000 раз меньшей, так называемым *миллиграмм-эквивалентом*, т. е. эквивалентным весом, выраженным в миллиграммах:

$$\text{число миллиграмм-эквивалентов} = \frac{\text{вес в миллиграммах}}{\text{эквивалентный вес}}.$$

Например, количество соды, весом 0,2342 г, т. е. 234,2 мг, может быть выражено числом:

$$\frac{234,2}{53} = 4,42 \text{ мг-экв или } 0,00442 \text{ г-экв.}$$

Как выше было указано, число грамм-эквивалентов одного из реагирующих веществ всегда равно числу грамм-эквивалентов другого. Поэтому *нормальность раствора обозначает не только число грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора, но и число грамм-эквивалентов любого вещества, реагирующего с 1 л этого раствора (и соответственно число миллиграмм-эквивалентов вещества, реагирующего с 1 мл раствора)*.

Нормальность обозначают буквой „N“, поставленной после соответствующего числа.

Например, если имеется раствор 0,1010 н. HCl, то в 1 л такого раствора содержится 0,1010 г-экв HCl (или 0,1010 мг-экв в 1 мл), и, следовательно, 1 л такого раствора реагирует с 0,1010 г-экв  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , или 1 мл такого раствора реагирует с 0,1010 мг-экв  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или с 0,1010 мг-экв NaOH и т. д.

В расчетных формулах нормальность обозначают буквой „N“.

Если на титрование было израсходовано  $V$  мл данного раствора, то произведение нормальности на объем равно числу миллиграмм-эквивалентов не только рабочего вещества, но и любого другого вещества, прореагировавшего с ним.

Зная же число миллиграмм-эквивалентов данного вещества, легко перейти, как уже указывалось выше, к граммам (помножая число миллиграмм-эквивалентов на вес миллиграмм-эквивалента в граммах).

Таким образом, в общем виде, количество определяемого вещества (в граммах)

$$q = V \cdot N \cdot \Xi,$$

где  $\Xi$  — эквивалентный вес определяемого вещества.

Особенно удобно применять выражение концентраций растворов через их нормальность в том случае, когда концентрация одного раствора определяется титрованием его другим раствором. Например, для определения концентрации раствора едкого натра берут измеренный объем этого раствора и титруют его раствором HCl известной концентрации.

Так как число миллиграмм-эквивалентов обоих реагирующих веществ одинаково, то в общем виде:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

и

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1},$$

т. е. *объемы реагирующих растворов обратно-пропорциональны нормальностям этих растворов.*

Следует заметить, что, если концентрации растворов выражены в граммах на миллилитр (т. е. через титр), то вычисления не так просты, так как количество реагирующих веществ в граммах не одинаково, а связано соотношением их молекулярных весов.

Приведем примеры расчетов с применением нормальности.

1. При титровании 0,2275 г хим. чистой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  затрачено 22,35 мл раствора  $\text{HCl}$  неизвестной концентрации. Рассчитать нормальность этого раствора.

Решение:

$0,2275 \text{ г} = 227,5 \text{ мг} = \frac{227,5}{53,00} \text{ мг-экв}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нейтрализуют столько же миллиграмм-эквивалентов  $\text{HCl}$ .

Это количество каждого из реагирующих веществ приходится на 22,35 мл раствора.

На 1 мл приходится

$$\frac{227,5}{53,00 \cdot 22,25} = 0,1919 \text{ мг-экв.}$$

Следовательно, данный раствор является 0,1919 н. раствором  $\text{HCl}$ .

Аналогично решается и обратная задача: рассчитать, сколько миллилитров 0,1919 н.  $\text{HCl}$  потребуется для нейтрализации 0,2275 г химически чистой соды.

2. При титровании неизвестного количества  $\text{NaOH}$  затрачено 20,50 мл 0,1919 н.  $\text{HCl}$ . Найти количество  $\text{NaOH}$ .

Решение:

1 л раствора  $\text{HCl}$  содержит 0,1919 г-экв.

1 мл раствора  $\text{HCl}$ , содержащего 0,1919 мг-экв, нейтрализует столько же миллиграмм-эквивалентов  $\text{NaOH}$ . Отсюда количество  $\text{NaOH}$ , нейтрализуемого 1 мл раствора  $\text{HCl}$ , равно  $0,1919 \cdot 40,00 \text{ мг}$ , так как 1 мг-экв  $\text{NaOH}$  весит 40 мг.

Следовательно, 20,50 мл раствора  $\text{HCl}$  нейтрализуют

$$0,1919 \cdot 40,00 \cdot 20,5 = 157,3 \text{ мг или } 0,1573 \text{ г NaOH.}$$

Так же решается и аналогичная задача: сколько требуется оксалата натрия,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , для определения нормальности раствора  $\text{KMnO}_4$  (приблизительно 0,1 н.), чтобы на титрование шло 20—30 мл этого раствора? Для каждого миллилитра  $\text{KMnO}_4$  требуется  $0,1 \cdot 67 = \sim 7 \text{ мг Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а для 20—30 мл требуется 140—210 мг.

3. Особенно удобно применение нормальности при вычислении результатов титрования одного рабочего раствора другим. Пусть, например, требуется рассчитать нормальность ( $N$ ) раствора  $\text{NaOH}$ , если на нейтрализацию 20 мл 0,2175 н.  $\text{HCl}$  идет 22,75 мл этого раствора. Так как число миллиграмм-эквивалентов  $\text{HCl}$  равно числу миллиграмм-эквивалентов  $\text{NaOH}$ , то

$$20 \cdot 0,2175 = N_{\text{NaOH}} \cdot 22,75,$$

откуда и находим  $N_{\text{NaOH}}$ .

## § 6. Выбор метода расчета и расчеты косвенных титрований

В предыдущем параграфе были рассмотрены основные типы объемно-аналитических вычислений по данным титрований.

Разнообразные способы выражения концентраций обуславливают и методику вычислений.

Наиболее удобным для разнотипных титрований оказывается способ выражения концентрации в единицах нормальности, так как последний дает возможность легче переходить от расчетов одного типа титрования к расчетам других типов. Способ выражения концентрации раствора в граммах растворенного вещества в 1 мл является для начинающих наиболее понятным, однако этот способ мало удобен. Выражение концентрации в граммах определяемого вещества, реагирующего с 1 мл данного раствора, является наиболее удобным для вычисления серии одинаковых титрований; при переходе к другому типу титрований этот способ мало удобен.

Удобнее всего, при определении концентрации рабочего раствора, вычислять его нормальность, а затем, по мере надобности, для каждой серии одинаковых титрований вычислять его титр по определяемому веществу.

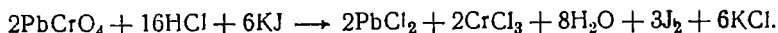
Если известна нормальность данного раствора, то титр по определяемому веществу получается умножением нормальности на эквивалентный вес определяемого вещества.

Например, пусть мы имеем 0,1142 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ . Тогда 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  реагирует с 0,1142 мг-экв железа, т. е. с  $0,1142 \cdot 55,84 = 6,375$  мг его, и, следовательно, титр по железу:

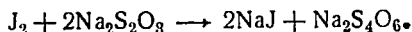
$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,006375.$$

Как уже указывалось, кроме прямого титрования применяют титрование заместителя и обратное титрование (титрование избыточного реактива). Вычисления в этих случаях аналогичны приведенным на стр. 214 и 215. В сложных случаях возможно несколько путей решения таких задач, из которых и следует, конечно, выбирать кратчайший. Приведем несколько примеров.

1. Пусть требуется рассчитать процент свинца в сплаве. Из навески сплава 1,105 г свинец после ряда операций выделен в виде  $\text{PbCrO}_4$ . Осадок обработали соляной кислотой и к раствору прибавили избыток  $\text{KJ}$ . При этом хромат окисляет иод-ион до свободного иода:



Выделенный иод оттитровывают тиосульфатом:

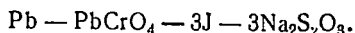


На титрование пошло 24,20 мл тиосульфата с титром 0,01520 г/мл.



Решение.

Количество израсходованного тиосульфата равно  $24,20 \cdot 0,01520 = 0,3678$  г. По уравнениям реакций связь между количествами реагирующих веществ выражается следующим образом:



По количеству  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  можно было бы вычислить количество иода, затем по количеству иода вычислить количество  $\text{PbCrO}_4$  и, наконец, из количества  $\text{PbCrO}_4$  — количество Pb. Однако, это слишком длинный путь.

В цепи превращений молекулярные отношения постоянны, поэтому можно непосредственно связать начальное и конечное звено этой цепи —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (мол. вес 158,1) и Pb (ат. в. 207,2). Тогда, зная, что  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует  $\frac{1}{3}$  Pb, можно составить пропорцию:

$$158,1 : 69,07 = 0,3678 : x.$$

Отсюда  $x = 0,1605$  г, что по отношению к навеске 1,1050 г сплава составит 14,5%.

Если вместо титра тиосульфата в данной задаче дана его нормальность, например 0,0962, то (так как в точке эквивалентности количество миллиграмм-эквивалентов тиосульфата равно количеству миллиграмм-эквивалентов свинца) количество *мг-экв* Pb равно  $0,0962 \times 24,20 = 2,325$ . В данной цепи превращений каждый атом Pb эквивалентен трем атомам иода. Поэтому эквивалентный вес Pb равен  $\frac{1}{3}$  атомного веса — 69,07. Таким образом количество Pb равно  $2,325 \cdot 69,07 = 160,5$  мг, что составляет при навеске в 1,105 г сплава 14,5%.

2. При обратном титровании к определяемому веществу прибавляют избыток титрованного раствора и затем непрореагировавший остаток его оттитровывают другим раствором. Для расчета должны быть даны объемы и концентрации обоих растворов. Чаще указывают концентрацию лишь одного из реагирующих растворов, а концентрация другого определяется объемным соотношением между обоими растворами, т. е. числом, показывающим сколько миллилитров одного раствора идет на 1 мл другого (ср. стр. 215).

Пусть, например, требуется определить процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в загрязненной соде. Навеска соды 0,2110 г растворена в 25 мл 0,2022 н. соляной кислоты. Избыток HCl оттитрован 5,50 мл раствора NaOH, 1 мл которого эквивалентен 1,033 мл HCl.

Решение.

Объем раствора соляной кислоты, который прореагировал с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равен  $25,00 - 5,50 \cdot 1,033 = 19,32$  мл. Число миллиграмм-эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равно числу миллиграмм-эквивалентов HCl, т. е.  $19,32 \cdot 0,2022 = 3,906$  мг-экв. Для перехода от миллиграмм-эквивалентов к миллиграммам надо умножить это число на эквивалентный вес  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в данной реакции он равен 53,00, так как 1 мол.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  эквива-

лентна  $2H^+$ ):  $3,906 \cdot 53,00 = 207,0$  мг, что составляет по отношению к навеске (211,0 мг) —  $98,1\%$ .

3. Часто бывает известен лишь титр раствора, применяемого для обратного титрования, а концентрация раствора, который реагирует с определяемым веществом, дается «объемным соотношением» (см. стр. 365). В этом случае удобнее вычислять соответственно не объем раствора, реагирующего с определяемым веществом, а эквивалентный ему объем раствора с известным титром.

Например, требуется определить процент хрома в стали. В навеске стали 1,0750 г хром был окислен до  $CrO_4^{2-}$ . Затем было добавлено (с избытком) 25,0 мл раствора  $FeSO_4$ , восстанавливающего  $CrO_4^{2-}$  до  $Cr^{3+}$ , а непрореагировавший остаток  $FeSO_4$  оттитрован обратно 3,70 мл раствора  $KMnO_4$ . Известно, что:  $T_{KMnO_4/Cr} = 0,000710$  и что 25 мл раствора  $FeSO_4$  эквивалентны 25,82 мл раствора  $KMnO_4$ .

Решение.

Так как известен титр  $KMnO_4$  по хрому, то выгоднее вычислять не объем прореагировавшего раствора  $FeSO_4$ , а эквивалентный ему объем  $KMnO_4$ .

Из данных титрования этот объем равен  $25,82 - 3,70 = 22,12$  мл. Такой объем раствора  $KMnO_4$  эквивалентен прореагировавшему  $FeSO_4$ , следовательно, эквивалентен имеющемуся в навеске хрому. Так как титр  $KMnO_4$  дан по хрому, т. е. количество перманганата, содержащееся в 1 мл раствора, заменено эквивалентным ему количеством хрома, то искомое количество хрома равно  $22,12 \cdot 0,000710 = 0,0157$  г. Это составляет по отношению к навеске в 1,0750 г стали  $1,46\%$ .

## § 7. Приготовление и разбавление растворов

Кроме вычисления данных титрования, к объемно-аналитическим расчетам относятся и вычисления, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.

Приведем несколько типичных примеров.

1. Сколько миллилитров  $HCl$  плотн. 1,19 следует взять для приготовления 1000 мл 0,2 н.  $HCl$ ?

По таблице на стр. 622 находим, что соляная кислота плотн. 1,19 содержит 37,23 вес. %  $HCl$ . Это значит, что в 100 г кислоты, т. е. в  $\frac{100}{1,19} = 84$  мл ее, содержатся 37,23 г  $HCl$ .

Следовательно, в 1000 мл кислоты содержатся:

$$\frac{37,23 \cdot 1000}{84} = 443 \text{ г } HCl.$$

Зная, что в 1000 мл 0,2 н.  $HCl$  должно содержаться  $0,2 \cdot 36,46$  г  $HCl$ , т. е. 7,292 г, из пропорции  $x : 7,292 = 1000 : 443$  находим  $x = 16,5$  мл. Следовательно, для приготовления 1000 мл 0,2 н.  $HCl$  надо отме-

рить 16,5 мл кислоты плотн. 1,19 и разбавить ее в мерной колбе до объема в 1 л.

В некоторых случаях в таблицах указывается не процентное содержание раствора, соответствующее его плотности, а его нормальность. Это упрощает расчеты. Например, в рассматриваемом примере плотности 1,19 соответствует 12,15 н.  $\text{HCl}$  ( $\frac{443}{36,46} = 12,15$ ). Так как требуется приготовить литр 0,2 н. раствора, т. е. взять 0,2 г-экв, то количество потребной кислоты равно  $\frac{0,2 \cdot 1000}{12,15} = 16,5$  мл.

2. К 480 мл 0,1715 н.  $\text{HCl}$  прибавлено 20 мл 0,750 н.  $\text{HCl}$ . Какова нормальность полученного раствора?

Решение.

Смешано  $(480 \cdot 0,1715)$  мг-экв с  $(20 \cdot 0,750)$  мг-экв  $\text{HCl}$ .

Общий объем равен  $(480 + 20)$  мл.

Следовательно, в 1 мл содержится

$$\frac{480 \cdot 0,1715 + 20 \cdot 0,750}{480 + 20} = 0,1946 \text{ мг-экв} \cdot \text{HCl},$$

т. е. раствор получился 0,1946 н.

3. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 480 мл 0,1715 н.  $\text{HCl}$ , чтобы получить 0,1700 н. раствор?

Количество мг-экв  $\text{HCl}$  в смеси:  $480 \cdot 0,1715 = 0,1700(480 + x)$ . Отсюда определяют  $x$  — потребное количество миллилитров воды.

4. Сколько миллилитров 0,750 н.  $\text{HCl}$  надо добавить к 820 мл 0,1750 н.  $\text{HCl}$ , чтобы получить раствор с титром по  $\text{CaO}$ , равным 0,005000?

В этом случае следует предварительно концентрации выразить в одинаковых единицах, а именно — либо в мг-экв/мл, либо в г  $\text{CaO}$ /мл. Например, нормальность получаемого раствора равна  $\frac{0,005000 \cdot 1000}{28,00} = 0,1787$ , и тогда количество миллиграмм-эквивалентов  $\text{HCl}$  в смеси:

$$0,1750 \cdot 820 + 0,750 \cdot x = 0,1787(820 + x),$$

откуда и определяют  $x$  — количество миллилитров 0,750 н.  $\text{HCl}$ .

## § 8. Задачи

Вычисления в объемном анализе надо производить с точностью, соответствующей точности взвешивания, измерения объемов и определения точки эквивалентности. Обычная точность этих измерений около 0,1%, поэтому вычисления достаточно производить с точностью до четвертой значащей цифры. Вычисления необходимой для титрования навески или количества реактива, необходимого для приготовления раствора или для реакции, могут быть произведены с точностью до второй значащей цифры.

## А. Метод нейтрализации

## а) Грамм-эквивалент

1. Каковы эквивалентные веса (вес 1 *г-экв*) следующих веществ в реакциях полной нейтрализации: KOH, KHSO<sub>4</sub> (как кислота), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O?

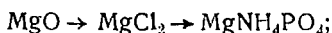
Ответ: 56,11; 136,2; 41,04, 54,01; 17,03; 32,03; 190,72.

2. Каковы эквивалентные веса в реакциях неполной нейтрализации следующих веществ:

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (→ KHCO<sub>3</sub>), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (→ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (→ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (→ Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)?

Ответ: 138,2; 98,00; 49,00; 69,64.

3. Каков эквивалентный вес MgO в определении по схеме:



последний титруется соляной кислотой до H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'.

Ответ: 20,16, так как каждой молекуле MgO соответствуют 2H<sup>+</sup>, связываемых с PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>. Если бы MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> титровали до HPO<sub>4</sub><sup>''</sup>, то эквивалентный вес MgO надо было бы принимать за 40,32.

4. Каков эквивалентный вес белкового азота, если азот превращают в NH<sub>3</sub>, а последний взаимодействует с соляной кислотой, избыток которой оттитровывается раствором NaOH?

Ответ: 14,008 (один атом N эквивалентен не трем атомам водорода, а одному: NH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>).

5. Сколько миллиграмм-эквивалентов вещества заключается в 0,2535 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и сколько миллиграмм-эквивалентов HCl реагирует с содой при полной ее нейтрализации?

Ответ: 4,78 *мг-экв* и 4,78 *мг-экв*.

6. Со сколькими граммами HCl прореагируют: 4,315 *мг-экв* NaOH и 4,315 *мг-экв* CaCO<sub>3</sub> при полной их нейтрализации?

Ответ: 0,1574 г; 0,1574 г.

7. Сколько грамм-молекул, грамм-эквивалентов и граммов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> надо для полной нейтрализации 1 л 0,12 н. раствора соды?

Ответ: 0,06 *г-мол*, 0,12 *г-экв*, 5,89 г.

## б) Приготовление, разбавление и смешение растворов

8. Какое количество воды надо взвесить в колбе емкостью в 250 мл при 16° латунным разновесом для нанесения метки, соответствующей указанному объему при нормальной температуре?

Ответ: 249,45 г.

9. Каков истинный объем колбы, содержащей 249,93 г воды, отвешенной при 17° латунным разновесом?

Ответ: 250,52 мл (при 20°).

10. 2,000 г химически чистой соды [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] растворено в воде и объем раствора доведен до 500 мл. Каковы титр и нормальность при полной нейтрализации до CO<sub>2</sub>; нормальность при нейтрализации до NaHCO<sub>3</sub> и титр по HCl?

Ответ: 0,004000 г/мл и 0,0755 н.; 0,0377 н.; 0,002752 г HCl/мл.

11. Сколько граммов щелочи, содержащей 92% NaOH в 8% индифферентных примесей, следует растворить, чтобы получить 750 мл 0,15 н., раствора?

Ответ: 4,89 г.

12. Какова нормальность раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотн. 1,25, содержащего 33,43 вес. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

Ответ: 8,52 н.

13. а) Какова нормальность 2,5%-ного раствора  $\text{NH}_3$  (плотн. около 1) и б) сколько миллилитров такого раствора требуется для приготовления 2 л 0,2 н. раствора?

Ответ: а) 1,47 н.; б) 272 мл.

14. Каково процентное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 6,319 н. растворе (плотн. 1,190)?

Ответ: 26,04%.

15. Сколько миллилитров дымящей соляной кислоты плотн. 1,19, содержащей 37 вес. %  $\text{HCl}$  (см. таблицу на стр. 622), следует разбавить до 1500 мл, чтобы получить 0,2 н. раствор?

Ответ: 25 мл (ср. стр. 260).

16. Сколько миллилитров воды надо прибавить к 725 мл 0,2260 н. раствора, чтобы получить 0,2000 н. раствор?

Ответ: 94,3 мл.

17. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 1000 мл 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$ , чтобы титр полученного раствора был равен 0,005000 по  $\text{CaO}$ ?

Ответ: 120 мл (0,2 н. раствор  $\text{HCl}$  имеет титр по  $\text{CaO} = \frac{0,2 \cdot 56}{2 \cdot 1000}$ ).

18. К 550 мл 0,1925 н. раствора  $\text{HCl}$  прибавлено 50 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром 0,02370. Какова нормальность и титр полученного раствора?

Ответ: 0,2307 н.; 0,00841 г/мл.

19. Сколько миллилитров дымящей соляной кислоты плотн. 1,19 (37%) следует прибавить к 1200 мл 0,1600 н. раствора, чтобы получить 0,20 н. раствор?

Ответ: 4,02 мл.

20. К 20 мл 0,2175 н.  $\text{HCl}$  прибавлено 22,50 мл 0,1952 н.  $\text{NaOH}$ . Определить реакцию и нормальность полученного раствора.

Ответ: Щелочная; 0,0010 н.

21. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты (плотн. 1,84) надо для приготовления литра аккумуляторной кислоты плотн. 1,18?

Ответ: 167 мл плотн. 1,18 соответствует 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , плотн. 1,84—96% (см. таблицу на стр. 622—623).

Для 1 л аккумуляторной кислоты надо  $1000 \cdot 1,18 \cdot 0,25 = 295$  г химически чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $295 : 0,96 = 307$  г 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. е.  $307 : 1,84 = 167$  мл ее.

Количество добавляемой воды равно  $1000 \cdot 1,18 - 167 \cdot 1,84 = 873$  г или 856 мл; при смешении происходит сжатие  $856 + 167 - 1000 = 23$  мл.

в) Вычисление концентрации рабочего раствора (найти  $N$  или  $T$ , даны  $q$  и  $V$ )

22. а) Какова нормальность раствора  $\text{HCl}$ , если на 0,1735 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  пошло 20,55 мл этого раствора? б) Каков титр раствора  $\text{HCl}$  и титр  $\text{HCl}$  по  $\text{CaO}$ , если на навеску буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 0,4312 г пошло 17,50 мл  $\text{HCl}$ ?

Ответ: а)  $N = 0,1593$ ; б)  $T_{\text{HCl}} = 0,004711$ ;  $T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = 0,003622$ .

23. Вычислить для 0,1135 н.  $\text{HCl}$  титр по  $\text{HCl}$  и по  $\text{CaO}$ .

Ответ: 0,00413 г  $\text{HCl}/\text{мл}$ ; 0,00318 г  $\text{CaO}/\text{мл}$ .

24. Титр соляной кислоты по  $\text{NaOH}$  равен 0,00525. Вычислить ее нормальность и обычный титр.

Ответ: 0,1313 н.; 0,00478 г/мл.

г) Вычисление количества титруемого вещества в граммах или процентах (найти  $q$ , даны  $N$  и  $V$ )

25. Сколько граммов  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  необходимо для нейтрализации 20 мл 0,2135 н.  $\text{HCl}$ ?

Ответ: 0,1708 г; 0,2265 (или 0,4530 г при нейтрализации до  $\text{NaHCO}_3$ ); 0,3593 г.

26. Сколько граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нейтрализуют 20 мл  $\text{NaOH}$ , если  $T_{\text{NaOH}} = 0,004710$ ?

Ответ: 0,1153 г; 0,1270 г; 0,1991 г.

27. Сколько граммов  $\text{CaO}$  нейтрализуют 12 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром по  $\text{CaO}$  равным 0,005210?

Ответ: 0,06252 г.

28. Вычислить процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце загрязненной соды, если на нейтрализацию навески ее в 0,2648 г пошло 24,45 мл 0,1970 н. раствора  $\text{HCl}$ .

Ответ: 96,50%.

29. Какую навеску химически чистой соды нужно взять, чтобы на титрование ее затратить 20—30 мл 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$ ?

Ответ: 0,2—0,3 г.

30. Какую навеску извести, содержащей 90%  $\text{CaO}$  и 10% примесей индифферентного характера, надо взять, чтобы на нейтрализацию ее пошло 20 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром 0,007292?

Ответ: 0,125 г.

д) Вычисление реагирующего объема (найти  $V$ , даны  $N$  и  $q$ )

31. Сколько миллилитров 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$  требуется для нейтрализации: а) 0,2 г хим. чистого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , б) 0,2 г вещества, содержащего 70%  $\text{CaO}$ , и в) аммиака, выделенного из 0,4 г вещества, содержащего 80%  $\text{NH}_3$ .

Ответ: 18,87 мл; 25,00 мл; 9,41 мл.

32. Титр соляной кислоты по  $\text{CaO}$  равен 0,002870. Сколько миллилитров ее нужно для нейтрализации 0,200 г  $\text{CaO}$ ?

Ответ: 69,7 мл.

е) Объемные соотношения реагирующих растворов

33. 20 мл 0,2135 н. раствора  $\text{HCl}$  нейтрализуются 15,35 мл раствора  $\text{NaOH}$  неизвестной концентрации. Определить нормальность раствора  $\text{NaOH}$ .

Ответ: 0,2782 н.

34. 20 мл 0,2215 н. раствора  $\text{HCl}$  нейтрализуются 21,40 мл раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , а 25 мл уксусной кислоты нейтрализуются 22,55 мл того же раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Определить нормальность уксусной кислоты.

Ответ: 0,1867 н.

35. Сколько миллилитров 0,1500 н. раствора  $\text{NaOH}$  пойдет на титрование:

а) 21 мл 0,1133 н.  $\text{HCl}$ ; б) 21 мл  $\text{HCl}$  с титром 0,003810?

Ответ: 15,85 мл; 14,63 мл.

36. При титровании на 20 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром 0,003512 израсходовано 21,12 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить титр  $\text{NaOH}$  по  $\text{HCl}$  и по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ответ: 0,003326 г  $\text{HCl}/\text{мл}$  и 0,004473 г  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{мл}$ .

37. Сколько миллилитров раствора  $\text{KOH}$  ( $T_{\text{KOH}} = 0,01111$ ) требуется для нейтрализации 25,00 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $T_{\text{HCl}} = 0,007777$ )?

Ответ: 26,93 мл.

ж) Смешанные задачи (обратное титрование, титрование заместителя и т. п.)

38. Неизвестное количество  $\text{NH}_4\text{OH}$  прибавлено к 20 мл  $\text{HCl}$  ( $T_{\text{HCl}} = 0,007930$ ) и избыток  $\text{HCl}$  оттитрован 7,50 мл  $\text{NaOH}$  ( $T_{\text{NaOH}} = 0,009135$ ). Определить количество  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Ответ: 0,0924 г.

39. В 50 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $T_{\text{HCl}} = 0,007745$ ) растворено 0,2345 г исландского шлата (чистого  $\text{CaCO}_3$ ). Сколько миллилитров 0,2109 н. раствора  $\text{KOH}$  требуется прибавить до нейтрализации?

Ответ: 28,21 мл.

40. К навеске в 0,2815 г известняка, содержащего  $\text{CaCO}_3$  и примеси индифферентного характера, добавлено 20 мл 0,1175 н.  $\text{HCl}$ , и избыток кис-

лоты оттитрован 5,60 мл NaOH. 1 мл NaOH эквивалентен 0,975 мл HCl. Определить в известняке процентное содержание  $\text{CO}_2$ .

Ответ: 13,38%.

41. Образец окиси цинка весом 0,2029 г растворен в 50,00 мл 0,976 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , избыток кислоты оттитрован 31,95 мл 1,372 н. едкой щелочи. Вычислить процентное содержание чистой окиси цинка в образце.

Ответ: 99,89%.

42. Азот из 0,8880 г органического вещества (например, муки) переведен в  $\text{NH}_3$ , а последний перегнан в 20 мл 0,2133 н. раствора HCl; оставшийся избыток HCl оттитрован 5,50 мл 0,1962 NaOH. Определить процентное содержание азота.

Ответ: 5,02%.

43. Проба углекислого натрия, содержащего едкий натр и примеси индифферентного характера, весом 0,7225 г, растворена и разбавлена водой до 100 мл; 20 мл этого раствора оттитрованы 26,12 мл 0,1135 н. HCl с метилоранжевым (нейтрализованы полностью NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Затем к другой пробе в 20 мл раствора добавлен раствор  $\text{BaCl}_2$ , при чем полностью осажден  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а оставшийся NaOH оттитрован 20,27 мл HCl. Найти процентное содержание NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ответ: 63,7% NaOH и 24,4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### з) Процентная ошибка титрования

44. Какова процентная ошибка при измерении объема в 1 мл; 10 мл; 20 мл; 40 мл, если абсолютная погрешность измерения  $\Delta_{\text{вог}} = \pm 0,02$  мл?

Ответ: 2%; 0,2%; 0,1%; 0,05%.

45. Какова процентная ошибка при округлении мол. веса HCl с 36,457 до 36,46 и 36,5 и мол. веса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — с 98,082 до 98,08 и 98,1?

Ответ: 0,008% и 0,12%; 0,002% и 0,018%.

46. Следует ли округлить атомный вес водорода с 1,008 до 1,01, если: а) в расчетной формуле водород является множителем и б) водород является слагаемым в молекулярном весе (например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )?

Ответ: а) не следует, так как ошибка результата равна ошибке округления — 0,2%; б) следует, так как ошибка равна 0,004%.

47. При повторных определениях нормальности соляной кислоты были получены следующие числа: 0,2133; 0,2134; 0,2122 и 0,2131. Найти отклонения чисел друг от друга в процентах и рассчитать среднее арифметическое.

Ответ:  $\Delta_{1-2} = 0,05\%$ ;  $\Delta_{2-3} = 0,6\%$ ;  $\Delta_{3-4} = 0,45\%$ ;  $\Delta_{2-4} = 0,15\%$ .

Среднее равно 0,2133, так как 0,2122 отбрасывается как случайное ( $\Delta_{2-3} = 0,6\%$ ).

## Б. Метод окисления-восстановления

### а) Эквивалентный вес

1. Определить эквивалентный вес: а)  $\text{KMnO}_4$  в кислой и щелочной среде; б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; в)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в реакции окисления и осаждения; г)  $\text{HNO}_3$  в реакции окисления и нейтрализации; д)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; е)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в реакциях восстановления; ж)  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в реакциях окисления и восстановления; з)  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Ответ: а) 31,61 и 52,68; б) 49,04; в) 64,73 и 97,1; г) 21,01 и 63,02; д) 248,2; е) 45,02; ж) 55,85; з) 49,46.

2. Вычислить эквивалентные веса Pb,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Al}^{3+}$  в следующих определениях (эквивалентные веса тиосульфата и перманганата приняты обычные): а)  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbCrO}_4$ ;  $\text{PbCrO}_4$  обрабатывается нодистым калием, и выделенный нод оттитровывается тиосульфатом; б)  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Избыток  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  оттитровывается перманганатом; в)  $\text{Al}^{3+} + 3\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$  (оксихино-



лин). Полученный осадок растворяется и обрабатывается бромом:  $C_9H_7ON + 2Br_2 \rightarrow 2HBr + C_9H_5ONBr_2$ , а избыток  $Br$  при действии  $KJ$  дает оттитровываемый тиосульфатом иод.

О т в е т: 69,07; 43,47; 2,248.

#### б) Приготовление и разбавление рабочих растворов

3. Найти нормальность раствора  $K_2Cr_2O_7$  и титр по иоду раствора, полученного растворением 5,200 г  $K_2Cr_2O_7$  в 1 л.

О т в е т: 0,1061 н. и 0,01346 г/мл.

4. Сколько граммов  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  следует взять: а) для приготовления 1300 мл 0,1 н. раствора и б) для приготовления 1300 мл раствора с титром по иоду, равным 0,01500?

О т в е т: а) 32,3 г; б) 38,15 г.

5. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 1300 мл 0,1100 н. раствора  $KMnO_4$ , чтобы получить раствор с титром по  $Fe$ , равным 0,005000?

О т в е т: 296 мл.

6. Нормальность  $HNO_3$  как кислоты равна 0,1121. Найти ее нормальность как окислителя.

О т в е т: 0,3363 н.

#### в) Данные титрования $N$ (или $T$ ), $V$ и $q$

7. Навеска хим. чистого  $Na_2C_2O_4$  в 0,1133 г титруется в кислой среде 20,75 мл  $KMnO_4$ . Найти нормальность раствора  $KMnO_4$  и титр его по железу.

О т в е т:  $N = 0,0811$ ;  $T_{KMnO_4/Fe} = 0,00454$ .

8. К навеске в 0,1275 г  $K_2Cr_2O_7$  добавлен избыток  $KJ$ , и выделившийся иод оттитрован 22,85 мл  $Na_2S_2O_3$ . Найти титр тиосульфата по иоду.

О т в е т: 0,01443 г/мл.

9. Вычислить титр 0,1092 н. раствора  $KMnO_4$ : по  $KMnO_4$ , по кислороду и по  $Fe_2O_3$ .

О т в е т: 0,003451 г  $KMnO_4$ /мл; 0,000874 г  $O$ /мл; 0,00872 г  $Fe_2O_3$ /мл.

10. Какую нужно взять навеску хим. чистого  $K_2Cr_2O_7$ , чтобы при титровании иода выделяемого ею шло 20—30 мл 0,1 н. раствора тиосульфата?

О т в е т: 0,10—0,15 г.

11. Какую навеску руды, содержащей около 50% железа, надо взять, чтобы на титрование ее пошло 20—30 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ ?

О т в е т: 0,22—0,34 г.

12. Какой объем 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  достаточен для окисления: а) 0,2 г  $Na_2C_2O_4$ ; б)  $Fe$  из навески 0,40 г руды, содержащей около 50%  $Fe$ ?

О т в е т: а) 29,8 мл; б) 35,8 мл.

13. 20 мл раствора иода оттитровываются 21,35 мл 0,1135 н. раствора  $Na_2S_2O_3$ . Какова нормальность раствора иода и его титр?

О т в е т: 0,1212 н.; 0,01538 г/мл.

14. 20 мл 0,1133 н. раствора  $KMnO_4$  было прибавлено к раствору  $KJ$ , и выделившийся иод оттитрован 25,9 мл раствора тиосульфата. Какова нормальность тиосульфата?

О т в е т: 0,0874 н.

15. На 50 мл раствора  $H_2C_2O_4$  расходуется 21,16 мл раствора  $KOH$  ( $T_{KOH} = 0,01234$ ). С другой стороны, на 20 мл того же раствора  $H_2C_2O_4$  требуется 19,67 мл  $KMnO_4$ . Определить титр  $KMnO_4$  по кислороду.

О т в е т: 0,0007570 г  $O$ /мл.

16. 0,2133 г руды, содержащей железо, растворено в  $HCl$ ; железо восстановлено до  $Fe^{2+}$  и затем оттитровано посредством 17,20 мл 0,1117 н. раствора  $KMnO_4$ . Найти процентное содержание железа в руде.

О т в е т: 50,4%. <http://chemistry-chemists.com>

17. Из 4 г стали была выделена сера в виде  $\text{H}_2\text{S}$ , и последний оттитрован 1,6 мл раствора иода с титром 0,00662. Каково процентное содержание серы в стали?

Ответ: 0,0330%.

18. Найти процентное содержание  $\text{MnO}_2$  в нечистом пиролюзите, если образец его в 0,1530 г обработан 30 мл 0,1075 н. раствора щавелевой кислоты и разбавленной серной кислотой. Избыток щавелевой кислоты требует для титрования 5,31 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , 1 мл которого эквивалентен 1,025 мл  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Ответ: 74,90%.

19. Определить процентное содержание хрома в стали. Из навески в 1,010 г хром был окислен до  $\text{CrO}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Затем было добавлено 50 мл 0,03000 н. раствора соли Мора —  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и избыток  $\text{Fe}^{2+}$  оттитрован 5,50 мл 0,03100 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Ответ: 2,29%.

20. Определить процентное содержание  $\text{CaCO}_3$  в известняке. Навеска его в 0,1602 г была растворена в соляной кислоте, затем кальций осажден в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ; промытый осадок растворен в разбавленной серной кислоте и оттитрован 20,75 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , титр которого по  $\text{CaCO}_3$  равен 0,00602.

Ответ: 78,00%.

21. На 0,2118 г руды, содержащей железо, идет 24,18 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Титр этого раствора по кислороду равен 0,0008112. Рассчитать процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в руде (трехвалентное железо перед титрованием переводится в двухвалентное).

Ответ: 92,43%.

22. 25 мл перманганата с титром по кислороду 0,0008112 реагируют с избытком  $\text{KJ}$ . Выделенный при этом иод титруется 24,14 мл раствора тиосульфата. Рассчитать титр раствора тиосульфата по иоду.

Ответ: 0,01333 г  $\text{J}/\text{мл}$ .

23. Найти процентный состав порошка, состоящего из смеси  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и индифферентных примесей, по следующим данным: на 1,200 г порошка идет (при нейтрализации до средней соли) 37,80 мл 0,2500 н. раствора  $\text{NaOH}$ ; на 0,400 г его идет 43,10 мл 0,1250 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Ответ: 81,80%  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 14,30%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## В. Метод осаждения

1. Рассчитать навеску  $\text{NaCl}$ , достаточную для осаждения  $\text{Ag}$ -иона из 20 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Ответ: 0,117 г.

2. Рассчитать количество металлического серебра, необходимого для приготовления 1 л 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Ответ: 10,79 г.

3. Рассчитать титр по хлору и нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ , если к навеске  $\text{NaCl}$ , равной 0,1173 г, прибавлено 30 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и избыток его; оттитрован 3,20 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ; 1 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  реагирует с 0,973 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  (19,45:20,00).

Ответ: 0,002645 г  $\text{Cl}/\text{мл}$ . и 0,07465 н.

4. К навеске хлористых солей в 0,2266 г прибавлено 30 мл 0,1121 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  и избыток его оттитрован 6,50 мл 0,1158 н.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Рассчитать процентное содержание  $\text{Cl}$ -иона в соли.

Ответ: 40,85%.

5. Дан 0,1121 н. раствор  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитать его титр по  $\text{AgNO}_3$ ; по  $\text{Cl}$ ; по  $\text{NaCl}$ .

Ответ: 0,01904 г  $\text{AgNO}_3/\text{мл}$ ; 0,003975 г  $\text{Cl}/\text{мл}$ ; 0,006553 г  $\text{NaCl}/\text{мл}$ .

## Б. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

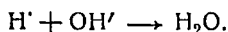
## Глава IV

## ТЕОРИЯ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

## § 1. Общие сведения

Методом нейтрализации определяются количества или концентрации кислот  $[H_2SO_4, HNO_3, HCl, H_3PO_4, H_2SO_3, CH_3COOH, H_2C_2O_4]$  и т. п., щелочей  $[KOH, NaOH, Ca(OH)_2, Ba(OH)_2]$  и т. п.] и веществ, реагирующих с кислотами и щелочами ( $Na_2CO_3, NaHCO_3$  и их смеси с  $NaOH, NH_4Cl$  и т. п.).

При титровании кислоты щелочью или щелочи кислотой имеет место реакция нейтрализации:



Точка эквивалентности наблюдается по изменению окраски добавляемого к раствору вспомогательного вещества — *индикатора*.

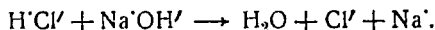
Для того, чтобы правильно применять индикаторы и понимать их поведение при титровании, надо прежде всего выяснить, как меняется кислотность или щелочность раствора во время титрования и особенно около точки эквивалентности. Оказывается, что не всегда раствор нейтрален в точке эквивалентности, так как реакция соединения ионов  $H'$  и  $OH'$  может осложняться побочными реакциями. Кроме того, необходимо разобраться в сущности действия индикаторов.

Рассмотрим сперва, как меняется кислотность или щелочность раствора для различных случаев титрования, а именно: а) сильной кислоты сильной щелочью, б) слабой кислоты сильной щелочью, в) слабой щелочи сильной кислотой и г) многоосновной кислоты (или многокислотного основания) сильной щелочью (или сильной кислотой).

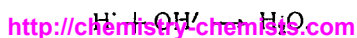
## § 2. Титрование сильной кислоты сильной щелочью

Рассмотрим в качестве примера случай титрования соляной кислоты раствором едкого натра.

В разбавленных водных растворах молекулы  $NaOH$  и  $HCl$  нацело диссоциированы. При взаимодействии растворов свободные ионы водорода кислоты соединяются со свободными гидроксил-ионами щелочи в молекулы воды (ионы же хлора и ионы натрия не участвуют в реакции, так как в растворе не могут образовать устойчивых молекул):



Таким образом, в данном случае реакция, действительно, идет по указанной выше схеме:



Реакция раствора в точке эквивалентности нейтральна.

Как уже указывалось выше, титрование не заканчивается точно в точке эквивалентности. Последняя капля приливаемого раствора (около точки эквивалентности) дает избыток молекул рабочего вещества. В данном примере последней каплей NaOH около точки эквивалентности связывается остаток ионов водорода соляной кислоты и вводится заметный избыток гидроксил-ионов едкого натра.

Таким образом титруемый раствор от последней капли NaOH из заметно кислого делается щелочным. Если при титровании применяется лакмус, то цвет его в этот момент изменится из красного в синий. В данном случае могут быть применены и другие индикаторы (см. стр. 298).

Эта картина изменений, происходящих при титровании, является приблизительной и ее необходимо уточнить.

Прежде всего надо иметь в виду, что нейтральная реакция раствора в точке эквивалентности не означает, что в этой точке полностью исчезают ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Взаимодействие между этими ионами до некоторой степени обратимо. Дело в том, что степень диссоциации чистой воды, хотя и чрезвычайно мала, но все же имеет значение: 1 л воды содержит  $10^{-7}$  грамм-ионов  $H^+$  и столько же грамм-ионов  $OH^-$ .

Если к оттитрованному раствору прибавить избыток щелочи, то водородные ионы не исчезнут полностью; концентрация их станет лишь еще меньше, чем в чистой воде. Точно так же до точки эквивалентности, несмотря на избыток кислоты, в растворе будут не только водородные ионы, но и гидроксильные ионы (из воды). Между концентрацией водородных и гидроксильных ионов сохраняется постоянная зависимость, выражаемая по закону действующих масс равенством:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K.$$

Количество неионизированных молекул в литре воды по сравнению с количеством ее ионов громадно и поэтому практически постоянно. Если из 1000 г воды диссоциирует, например, 0,000002 г или после прибавления кислоты 0,000000002 г, то практически и в том и другом случае в литре остаются те же 1000 г воды, т. е.

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ г-мол на литр.}$$

Таким образом

$$[H^+][OH^-] = K \cdot [H_2O] = K \cdot 55,5 = K_{H_2O},$$

т. е. произведение концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  воды, или ионное произведение воды ( $K_{H_2O}$ ) постоянно и экспериментально найдено равным  $10^{-14}$ .

Эта зависимость сохраняется не только для растворов кислот или щелочей, но и для любых растворов. Откуда бы ни были получены ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , всегда между ними существует постоянная зависимость

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды в значительной степени зависит от температуры: при  $18^\circ K_{H_2O} = 0,74 \cdot 10^{-14}$ , при  $22^\circ K_{H_2O} = 1,01 \cdot 10^{-14}$ , при  $25^\circ K_{H_2O} = 1,27 \cdot 10^{-14}$ , а при  $100^\circ K_{H_2O} = 74 \cdot 10^{-14}$ .

Из ионного произведения воды по концентрации одного из ионов можно вычислить концентрацию другого иона. Так, например, в начале титрования 0,1 н. раствор  $HCl$  содержит в 1 л 0,1 грамм-молекулы  $HCl$ . При полной диссоциации из каждой молекулы  $HCl$  образуется один ион водорода. Тогда в 1 л из 0,1 грамм-молекулы  $HCl$  образуется 0,1 грамм-иона  $H^+$ , т. е.

$$[H^+] = 0,1 = 10^{-1} \text{ г-ион/л}$$

или, принимая во внимание, что  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ ,

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ г-ион/л}.$$

В точке эквивалентности раствор нейтрален и концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  равны:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

При избытке щелочи в титруемом растворе будет избыток гидроксильных ионов, и концентрация водородных ионов будет еще меньше, чем в воде. Чем больше избыток щелочи, тем меньше концентрация ионов водорода.

Таким образом, через концентрацию водородных ионов можно количественно выразить не только степень кислотности, но и степень щелочности раствора.

В этом отношении, как будто бы противоположные понятия — кислота и щелочь объединяются единым понятием — концентрация водородных ионов.

Это один из многочисленных примеров всеобщего закона единства и борьбы противоположностей, по которому всем предметам природы свойственны внутренние противоречия, ибо все они имеют свою отрицательную и положительную сторону и притом обе стороны столь же неотделимы друг от друга, как и противоположны. Несмотря на то, что свойства кислоты и щелочи противоположны, в любом растворе (как в кислом, так и в щелочном) и те и другие свойства взаимно проникают друг в друга.

При титровании концентрация водородных ионов (а также и гидроксильных) меняется очень сильно, например, от 0,1 до  $10^{-13}$  г-ион/л, т. е. в 1 000 000 000 000 раз.

Если попытаться изобразить эти изменения графически, то встречается следующее затруднение: если выбрать масштаб, достаточный для малых концентраций (например  $1 \text{ мм} = 10^{-10} \text{ г-ион/л}$ ), то для концентрации 0,1 потребуется в  $10^9$  раз большая величина (около 1000 мм), поэтому, как и во многих других случаях, для изображения изменений концентраций водородных ионов при титровании, удобнее применять так называемый *показатель концентрации водородных ионов (водородный показатель)*, рН, т. е. десятичный логарифм концентрации, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}'].$$

В этом случае значения концентраций водородных ионов в приведенном примере выразятся числами от 1 (для концентрации 0,1) до 13 (для концентрации  $10^{-13}$ ). Изобразить изменения концентрации, выраженной через водородный показатель, числами от 1 до 13 уже не составляет труда.

Такой способ выражения концентраций удобен еще и потому, что разница между двумя числами непосредственно показывает *относительное* изменение концентраций. Это более важно, чем знать абсолютное изменение их, т. е. разницу между ними. Изменение рН на 1 соответствует изменению концентрации водородных ионов в *десять раз*.

Концентрацию гидроксильных ионов выражают обычно не через рОН, а так же, как и концентрацию водородных ионов, через рН, т. е. через водородный показатель.

Как уже указывалось, для любого раствора кислот, щелочей и их различных смесей зависимость между концентрацией ионов  $\text{H}'$  и концентрацией ионов  $\text{OH}'$  выражается ионным произведением воды:

$$[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 10^{-14}$$

или, применяя принятые выше обозначения:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Таким образом, можно найти рН не только для кислого, но и для любого щелочного раствора. Следовательно, рН определяет как кислоту, так и щелочную реакции раствора.

Если раствор *нейтрален*, то концентрации ионов  $\text{H}'$  и  $\text{OH}'$  одинаковы и равны  $10^{-7} \text{ г-ион/л}$ , следовательно  $\text{pH} = 7$ .

В *кислых* растворах  $[\text{H}']$  больше  $10^{-7} \text{ г-ион/л}$  (например  $10^{-5}$ ) и рН меньше 7.

В *щелочных* растворах рН больше 7, так как  $[\text{OH}']$  больше  $10^{-7} \text{ г-ион/л}$  и, следовательно, рОН меньше 7.

Приведем несколько примеров вычисления рН по концентрации раствора и обратно.

1. В 1 л 0,12 н. раствора  $\text{HCl}$  содержится 0,12 грамм-эквивалента  $\text{HCl}$ . При полной диссоциации  $\text{HCl}$  из каждой молекулы образуется один ион водорода. Из 0,12 грамм-молекулы  $\text{HCl}$  образуется 0,12 грамм-иона водорода, т. е.  $[\text{H}^+] = 0,12$ , н, следовательно,  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -(\overline{1},08) = 0,92$ . \*

2. Для 0,1 н. раствора  $\text{KOH}$  аналогично имеем  $[\text{OH}'] = 0,1 = 10^{-1}$ , следовательно  $\text{pOH} = 1$  и  $\text{pH} = 14 - 1 = 13$ .

3. Если  $\text{pH} = 12,4$ , то раствор имеет щелочную реакцию и  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}'] = 14 - 12,4 = 1,6$ .

$$\lg [\text{OH}'] = -1,6 = -\overline{1} - 0,6 = -2 + 0,4 = \overline{2},4.$$

Отсюда

$$[\text{OH}'] = 0,025.$$

4. Аналогично вычисляют  $\text{pH}$  не только начальной точки титрования сильной кислоты сильной щелочью (или наоборот), но и промежуточных точек. Пусть, например, 20 мл 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$  нейтрализованы 17 мл 0,2 н.  $\text{NaOH}$ . Количество не нейтрализованной кислоты равно

$$20 \cdot 0,2 - 17 \cdot 0,2 = 0,6 \text{ мг-экв.}$$

Объем раствора будет  $20 + 17 = 37$  мл. Концентрация кислоты, а следовательно, и водородных ионов будет

$$[\text{H}^+] = \frac{0,6}{37} = 0,016 \text{ мг-экв/мл,}$$

следовательно

$$\text{pH} = -\lg 0,016 = 1,8.$$

### Кривые титрования

Для того, чтобы уяснить поведение индикаторов при титровании необходимо рассмотреть не отдельные точки титрования, а изменения, происходящие при титровании, особенно около точки эквивалентности.

Рассмотрим поэтому, каким образом меняется кислотность или щелочность раствора во время титрования.

Предположим, что к раствору соляной кислоты приливается по каплям раствор едкой щелочи. Несмотря на то, что щелочь добавляется все время одинаковыми порциями, относительное падение кислотности титруемого раствора неравномерно (не выражается наклонной прямой). Вначале, пока в растворе имеется много неизрасходованной кислоты, добавляемая щелочь почти не меняет концентрации титруемого иона водорода. При дальнейшем прибавлении щелочи падение кислотности проявляется все более резко.

Например, в начале титрования одна капля щелочи нейтрализует лишь тысячную долю процента ( $0,001\%$ ) кислоты; тогда же, когда

\* Для слабых кислот и оснований нельзя принимать, что из каждой растворенной молекулы образуются ионы. Здесь уже следует учитывать неполную диссоциацию вещества и вести вычисления по константе диссоциации данного соединения (см. стр. 279)



в растворе остались две капли недотитрованной кислоты, прибавление одной капли щелочи уменьшает концентрацию ионов водорода вдвое. Последняя капля производит наибольшее изменение кислотности раствора. Концентрация ионов водорода от последней капли уменьшается в 1 000 000 раз. Подобного рода изменения концентрации определяемого иона происходят при любом титровании.

На рисунках 31 (стр. 274), 32 (стр. 285), 33 (стр. 288) и в таблицах к ним изображены *кривые титрования*, выражающие зависимость концентрации ионов водорода (ось  $Y$ ) от количества прибавляемого рабочего раствора (ось  $X$ ) для трех основных случаев реакций нейтрализации.

На оси  $X$  отложено количество прилитого рабочего раствора, выраженное в процентах от количества этого раствора, нужного для достижения точки эквивалентности. Например, 20 *мл* раствора  $\text{NaOH}$ , требуемых для нейтрализации  $\text{HCl}$ , принимают за 100%; в этом случае 1 *мл* составляет 5%, а 1 капля, т. е. 0,04 *мл*, — 0,02%.

На оси  $Y$  концентрации нанесены в единицах  $\text{pH}$ ; поэтому расстояние между двумя соседними горизонтальными линиями, соответствующее разнице в  $\text{pH}$ , равной единице, соответствует изменению концентрации водородных ионов,  $[\text{H}^+]$ , в десять раз.

Значения  $\text{pH}$  могут быть определены непосредственным измерением  $\text{pH}$  во время титрования, и таким образом могут быть получены экспериментальные кривые титрования (ср. стр. 446), которые хорошо согласуются с вычисленными.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью изображено на рис. 31 на примере титрования раствора  $\text{HCl}$  раствором  $\text{NaOH}$ . Если титруемый раствор 0,1 н., то в начале титрования  $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$ .

Чтобы уменьшить концентрацию водородных ионов по сравнению с первоначальной их концентрацией в 10 раз, т. е. увеличить  $\text{pH}$  на 1, надо оставить 10% первоначального количества всей кислоты, т. е. нейтрализовать 90% ее. Это значит, что из 20 *мл* щелочи, потребных для полной нейтрализации кислоты, для увеличения  $\text{pH}$  на единицу надо прилить 18 *мл*. Для дальнейшего уменьшения концентрации  $\text{H}^+$  в 10 раз надо нейтрализовать 90% оставшейся кислоты (т. е. прилить уже только 1,8 *мл* щелочи). Дальнейшее увеличение  $\text{pH}$  на 1 происходит от прибавления еще в 10 раз меньшего количества щелочи (0,18 *мл*). Последние капли щелочи около точки эквивалентности уменьшают концентрацию водородных ионов весьма резко (в 1 000 000 раз).

Пусть в растворе осталось полкапли  $\text{HCl}$ , т. е. 0,02 *мл*. При 20 *мл* первоначального количества  $\text{HCl}$  это составляет 0,1%; концентрация водородных ионов, следовательно, составляет 0,1% первоначальной, т. е.

$$[\text{H}^+] = 0,1 \cdot \frac{0,1}{100} = 10^{-4} \text{ н. } \text{pH} = 4,$$

Если теперь прибавить каплю рабочего раствора  $\text{NaOH}$ , то в титруемом растворе останется избыток в полкапли  $\text{NaOH}$ , и вместо избыточных ионов  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} = 4$ ) появится такой же избыток  $\text{OH}'$ , следовательно  $\text{pOH} = 4$  и  $\text{pH} = 14 - 4 = 10$ .

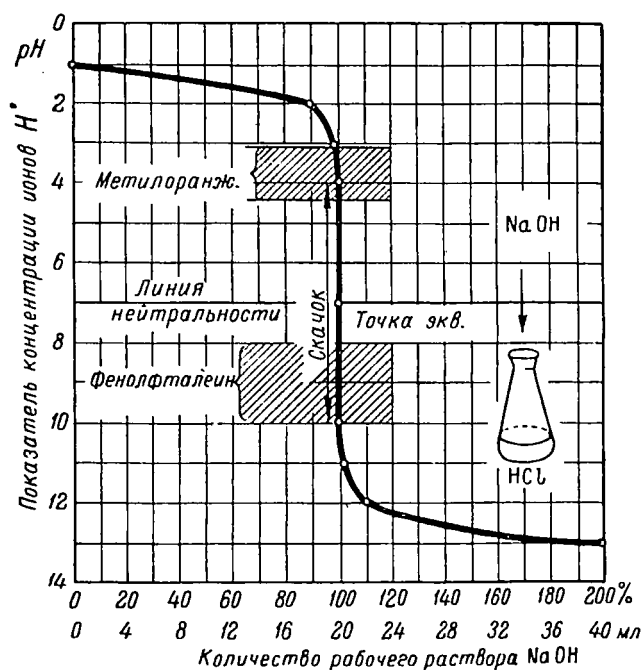


Рис. 31. Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью (0,1 н. растворы).\*

| Прибавлено $\text{NaOH}$ |       | Остаток $\text{HCl}$  |           | pH                  |
|--------------------------|-------|-----------------------|-----------|---------------------|
| о/о                      | мл ** | о/о                   | г-экв/л   |                     |
| 0                        | 0     | 100                   | 0,1       | 1                   |
| 99                       | 18    | 10                    | 0,01      | 2                   |
| 99,9                     | 19,8  | 1,0                   | 0,001     | 3                   |
| 99,9                     | 19,98 | 0,1                   | 0,0001    | 4                   |
| 100,0                    | 20,00 | 0                     | $10^{-7}$ | 7                   |
|                          |       | Избыток $\text{NaOH}$ |           | } скачок титрования |
| 100,1                    | 20,02 | 0,1                   | 0,0001    |                     |
| 101                      | 20,2  | 1,0                   | 0,001     |                     |
| 110                      | 22    | 10,0                  | 0,01      |                     |
| 200                      | 40    | 100                   | 0,1       |                     |

\* Точнее 0,2 н. растворы (см. стр. 275).

\*\* Относятся к случаю, когда в точке эквивалентности расходуется 20 мл  $\text{NaOH}$ .

Такое резкое изменение концентрации водородных ионов от  $\text{pH} = 4$  до  $\text{pH} = 10$ , т. е. в 1 000 000 раз, от прибавления последней капли рабочего раствора, называется *скачком титрования*. В данном случае скачок выражается изменением  $\text{pH}$  на 6 единиц при изменении количества рабочего раствора на 0,2% (от +0,1% до -0,1%).

При дальнейшем прибавлении щелочи концентрация ионов  $\text{H}^+$  (происходящих из воды) продолжает убывать, но изменения происходят уже плавно, как видно на рис. 31.

Кривая титрования характеризует переход *количественных* изменений к изменениям *качественным*. Во время титрования незначительные и незаметные вначале количественные изменения, постепенно и закономерно накапливаясь, приводят в конце титрования к изменениям открытым и коренным, причем качественные изменения наступают не постепенно, а внезапно, в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому.

В случае титрования соляной кислоты раствором едкого натра переход кислой реакции в противоположную происходит за счет изменения „количества“ — концентрации водородных ионов, причем сперва изменения мало заметны, а затем около точки эквивалентности становятся очень большими. В результате переход „количества“ — концентрации водородных ионов приводит к резкому изменению „качества“, т. е. к переходу реакции раствора из кислой в щелочную. В этот момент, присутствующий в растворе индикатор резко изменяет свою окраску. Изменение окраски его происходит и до точки эквивалентности, но незначительно, а потому незаметно; например, красная окраска лакмуса до этой точки постепенно приобретает синеватый оттенок, однако это трудно заметить, и лишь в точке эквивалентности наблюдается резкий переход окраски раствора из красной в синюю. Вместо лакмуса обычно применяют другие индикаторы, например, метилоранжевый или фенолфталеин (см. стр. 300).

Выше, при рассмотрении изменения концентрации водородных ионов, не учитывалось изменение объема титруемого раствора, вследствие приливания к нему рабочего раствора.

Если учитывать это, то найденные концентрации надо разделить еще на происшедшее увеличение объема. Около точки эквивалентности объем титруемого раствора будет не 20 мл, а  $20 + 20 = 40$  мл за счет добавленных 20 мл NaOH. Поэтому концентрация  $[\text{H}^+]$  будет, например, при 99,9% NaOH не  $10^{-4}$ , как получалось выше, а  $10^{-4} \times \frac{20}{40} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ , и  $\text{pH} = 4,3$  ( $\lg 0,5 = -0,3$ ), а не 4 (расчет можно производить и по примеру 4 на стр. 272).

Таким образом, точнее, скачок титрования 0,1 н. растворов будет от 4,3 до 9,7; скачок же титрования от 4 до 10 соответствует титрованию 0,2 н. раствора HCl 0,2 н. раствором NaOH.

Если под конец титрования подавать раствор из бюретки не целыми каплями, а долями их, или титровать более разбавленными

растворами, то скачок титрования будет не так широк. Например, скачок от прибавления полукapли будет выражаться изменением рН не от 4,3 до 9,7, а от 4,6 до 9,4. При титровании 0,01 н. растворами скачок будет наблюдаться в интервале от 5,3 до 8,7.

Для кривой титрования можно вывести общее уравнение, связывающее концентрацию ионов водорода  $[H^+]$  с количеством прибавляемого рабочего раствора щелочи ( $q$ ), т. е. вывести *уравнение кривой титрования*  $[H^+] = f(q)$  или  $q = f([H^+])$  (см. стр. 293). Такое уравнение, объединяющее все точки кривой, позволяет вычислять любую из точек титрования, скачок титрования и ошибки титрования (см. стр. 311).

Малое изменение рН раствора в начале титрования связано с тем, что в растворе в это время имеется большой избыток кислоты. Эта кислота как бы тормозит изменение рН раствора и поэтому такое действие этой кислоты называется *буферным* действием ее. Буферная емкость раствора показывает, сколько требуется прибавить к раствору кислоты или щелочи (в данном случае щелочи), чтобы рН изменилось на единицу; она выражается наклоном кривой к оси X. В начале титрования буферная емкость соответствует 90% прибавленного раствора NaOH, затем она уменьшается в точке 90% до 9%, потом до 0,9% и т. д. Наименьшей буферной емкостью обладает раствор в точке эквивалентности, так как достаточно прибавить в этой точке одну каплю кислоты или щелочи, чтобы рН раствора резко изменилось на 3 единицы.

Математически буферная емкость выражается производной количества прибавляемого раствора по рН

$$P = \frac{dq}{d\text{pH}}.$$

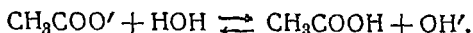
### § 3. Титрование слабой кислоты сильной щелочью

При титровании слабой кислоты сильной щелочью реакция раствора в точке эквивалентности, вследствие гидролиза аниона слабой кислоты не будет нейтральной.

Если, например, к раствору уксусной кислоты прилить эквивалентное количество раствора NaOH, то, если бы не было гидролиза, раствор содержал бы только  $CH_3COONa$  в виде ионов  $CH_3COO^-$  и  $Na^+$  и был бы нейтральным. Однако хорошо известно, что водный раствор уксусонатриевой соли имеет, вследствие гидролиза, щелочную реакцию.

Гидролиз — это химическое взаимодействие ионов слабых кислот и оснований с водой с образованием малодиссоциированной кислоты или малодиссоциированной щелочи за счет соединения этих ионов с ионами воды ( $H^+$  или  $OH^-$ ). Происходит нарушение ионного равновесия воды:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , причем из-за уменьшения концентрации одного из ионов количество другого возрастает. Вследствие этого

раствор приобретает кислую или щелочную реакцию. В рассматриваемом случае с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  происходит реакция гидролиза:



Реакция гидролиза обратима, т. е. получаемые при гидролизе продукты обратно нейтрализуют друг друга. Таким образом гидролиз является реакцией, обратной нейтрализации. Между всеми продуктами устанавливается подвижное равновесие.

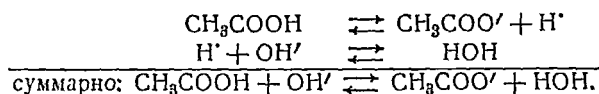
Непрерывно, большое количество анионов  $\text{CH}_3\text{COO}'$  подвергается гидролизу и, в то же время, такое же количество молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нейтрализуется равным количеством ионов  $\text{OH}'$  с освобождением анионов  $\text{CH}_3\text{COO}'$ .

В любой момент в растворе находятся не только ионы  $\text{CH}_3\text{COO}'$  и ионы  $\text{Na}^+$ , но также и некоторое количество молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ионов  $\text{OH}'$ .

Степень гидролиза показывает, какая часть всех данных ионов гидролизована; она выражается отношением числа гидролизованных ионов к общему числу данных ионов (при умножении на 100 это отношение получается в процентах). Гидролиз возможен благодаря тому, что, с одной стороны, вода не является абсолютно прочным соединением, — хотя и в ничтожно малой степени она частично распадается на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}'$ , а с другой стороны, в получающейся при гидролизе слабой кислоте (или слабом основании) водород (или гидроксил) не склонны переходить в состояние иона. Для различных ионов гидролиз тем больше, чем меньше электролитическая диссоциация образующейся при этом кислоты или основания, т. е. чем они «слабее».

Рассмотрим, какие изменения происходят в растворе при титровании.

В водном растворе уксусная кислота, как слабая кислота, находится преимущественно в виде недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а не в виде ионов. На 100 молекул уксусной кислоты всего лишь одна диссоциирована на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}'$  и  $\text{H}^+$ . Если к раствору уксусной кислоты приливать раствор  $\text{NaOH}$ , содержащий свободные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}'$ , то гидроксильные ионы в первую очередь будут реагировать со свободными ионами  $\text{H}^+$ , нарушая этим равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами уксусной кислоты. Вследствие этого диссоциация уксусной кислоты пойдет дальше, образующиеся водородные ионы опять будут реагировать со щелочью и т. д.



В этой реакции ионы  $\text{Na}^+$  не участвуют.

Одновременно с реакцией нейтрализации протекает обратная реакция — реакция гидролиза: ионы  $\text{CH}_3\text{COO}'$  взаимодействуют с молекулами воды и образуют молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ионы  $\text{OH}'$ .

Таким образом, при смешении эквивалентных количеств  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$  в растворе будут находиться не только продукты реакции правой части уравнения, но и некоторая часть не вступивших во взаимодействие молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ионов  $\text{OH}'$  едкого натра. В данном случае в растворе останется хотя и *одинаковое* количество непрореагировавшей кислоты и щелочи, но раствор будет иметь щелочную реакцию от излишка ионов  $\text{OH}'$ .

Очевидно, при титровании уксусной кислоты нельзя определять точку эквивалентности с помощью индикатора, показывающего момент нейтральности раствора (например с помощью лакмуса). Раствор уксусной кислоты станет нейтральным при меньшем количестве молекул  $\text{NaOH}$ ; при одинаковом же количестве молекул кислоты и щелочи, т. е. при эквивалентном количестве их, раствор уже станет щелочным. *При титровании важно найти не точку нейтральности раствора, а точку эквивалентности его*, так как все вычисления определяемого вещества основаны на предположении, что в оттитрованном растворе находятся эквивалентные количества обоих реагирующих веществ.

Последняя приливаемая капля раствора  $\text{NaOH}$  около точки эквивалентности изменит реакцию титруемого раствора не из кислой в щелочную, как в случае титрования  $\text{HCl}$ , а из слабощелочной в более щелочную. Дело в том, что, как следует из вышеизложенного, около точки эквивалентности, даже тогда, когда еще не вся уксусная кислота нейтрализована, раствор уже будет иметь слабощелочную реакцию вследствие гидролиза ионов  $\text{CH}_3\text{COO}'$ .

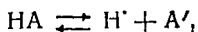
При титровании уксусной кислоты едким натром надо пользоваться таким индикатором, который меняет окраску при переходе реакции из слабощелочной в сильнощелочную (см. фенолфталеин, стр. 301). Изменение цвета такого индикатора будет свидетельствовать о том, что раствор, хотя уже и не является нейтральным, содержит одинаковое количество эквивалентов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ , а это, собственно говоря, и составляет цель титрования.

Уточним изложенное *количественно*, выразив происходящие изменения в титруемом растворе через концентрацию водородных ионов или через водородный показатель —  $\text{pH}$ .

Щелочная реакция раствора в точке эквивалентности обусловливается гидролизом имеющихся в растворе анионов.

Величина этой щелочности зависит от того, насколько сильно удерживаются ионы  $\text{H}'$  в молекуле кислоты. Количественно это характеризуется величиной константы диссоциации кислоты или основания.

В водных растворах, вследствие диссоциации, кислоты образуют ионы  $\text{H}'$ . Однако процесс диссоциации обратим:



где  $\text{A}'$  — анион кислоты.

Степень диссоциации различна для различных кислот и, как известно, показывает, какая часть всех молекул находится в виде ионов. Степень диссоциации обозначается буквой  $\alpha$  и численно выражается отношением числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул. При полной диссоциации это число равно 1, при неполной — меньше единицы. Умножив это отношение на 100, получают степень диссоциации в процентах.

Кислоты, диссоциированные более чем на 50%, называются сильными. По старым представлениям считалось, что в 0,1 н. растворах  $\text{HNO}_3$  диссоциирована на 92%,  $\text{HCl}$  — на 91%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — на 58%, и т. д.

По новым же воззрениям сильные электролиты в водных растворах нацело распадаются на ионы, т. е. на 100%, однако, ионы стеснены в своем движении межйонными силами притяжения. Вследствие этого кажущаяся степень диссоциации, определенная, например, по электропроводности, не отвечает действительной диссоциации, близкой к 100%.

Кислоты и основания, диссоциирующие в малой степени, называются слабыми. Например, в 0,1 н. растворах  $\text{H}_2\text{SO}_3$  диссоциирована на 34%,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — на 26%,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — на 1,36%,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — на 0,17%,  $\text{H}_2\text{S}$  — на 0,07%, и т. д. В растворах слабых кислот, как уже указано, одновременно существуют ионы  $\text{H}'$  и  $\text{A}'$  и неионизированные молекулы  $\text{HA}$ . Количественное соотношение между концентрациями  $\text{H}'$ ,  $\text{A}'$  и  $\text{HA}$  выражается уравнением:

$$\frac{[\text{H}'] \cdot [\text{A}']}{[\text{HA}]} = K_{\text{к}},$$

где  $K_{\text{к}}$  — константа диссоциации кислоты.

Чем больше диссоциирована кислота, т. е. чем она сильнее, тем больше константа диссоциации. По величине этой константы можно определить концентрацию ионов и степень диссоциации.

Приводим значение величины  $K$  для некоторых слабых кислот:

Уксусная кислота,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  . . .  $1,75 \cdot 10^{-5}$   
 Муравьиная кислота,  $\text{HCOOH}$  . . .  $1,8 \cdot 10^{-4}$   
 Азотистая кислота,  $\text{HNO}_2$  . . . . .  $4 \cdot 10^{-4}$   
 Синильная кислота,  $\text{HCN}$  . . . . .  $7,2 \cdot 10^{-10}$  и т. п. (см. стр. 625).

По константе диссоциации кислоты можно рассчитать концентрацию ионов водорода для любой точки титрования.

1. В начале титрования в растворе находится только кислота, которая, подвергаясь незначительной диссоциации, дает равное число анионов  $\text{A}'$  и катионов  $\text{H}'$ . Следовательно концентрации тех и других равны

$$[\text{A}'] = [\text{H}'].$$

Концентрация недиссоциированных молекул кислоты равна общей концентрации взятой кислоты ( $C$ ) за вычетом концентрации диссоциированной части:

$$[\text{HA}] = C - [\text{A}'] = C - [\text{H}']$$



Во многих случаях можно принять с достаточной точностью  $[HA] = C$ , так как количество диссоциированных молекул относительно мало. Подставляя найденные значения  $[A']$  и  $[HA]$  в уравнение константы диссоциации, получим:

$$\frac{[H] \cdot [A']}{[HA]} = \frac{[H'] \cdot [H]}{C} = K_{\text{к}},$$

откуда

$$[H'] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C}.$$

Логарифмируя это выражение с обратным знаком, получим

$$\text{pH} = -1/2 \lg K_{\text{к}} - 1/2 \lg C$$

(значение  $-\lg K_{\text{к}}$  см. стр. 625).

2. В промежуточных точках титрования до точки эквивалентности, когда оттитрована  $\beta$  часть всей кислоты, в растворе из всей концентрации кислоты  $C$  часть  $\beta \cdot C = C_{\text{соли}}$  превратится в хорошо ионизованную соль, концентрация которой равна концентрации анионов  $A'$ , оставшая же часть  $(1 - \beta) \cdot C = C_{\text{кислоты}}$  останется в виде кислоты.

Благодаря избытку ионов  $A'$  диссоциация кислоты настолько понизится, что без большой ошибки можно принять

$$[HA] = C_{\text{кислоты}}.$$

С другой стороны, благодаря присутствию свободной кислоты  $HA$ , гидролиз имеющихся ионов  $A'$  будет подавлен, и можно считать, что концентрация анионов равна концентрации нейтрализованной кислоты:

$$[A'] = C_{\text{соли}}.$$

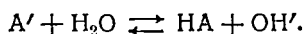
Подставляя найденные значения  $[HA]$  и  $[A']$  в формулу

$$\frac{[H'] \cdot [A']}{[HA]} = K_{\text{к}},$$

получим:

$$[H'] = \frac{[HA]}{[A']} \cdot K_{\text{к}} = \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \cdot K_{\text{к}} = \frac{1 - \beta}{\beta} \cdot K_{\text{к}}.$$

3. В точке эквивалентности (и в точках близких к ней) раствор становится щелочным вследствие гидролиза ионов  $A'$ :



Следовательно:

$$\frac{[HA] \cdot [OH']}{[A'] \cdot [H_2O]} = K_{\text{к}}.$$

---

\* Более точно:  $\frac{[H'] [H]}{C - [H]} = K_{\text{к}}$ , откуда  $[H'] = -\frac{K_{\text{к}}}{2} \pm \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C - \frac{K_{\text{к}}^2}{4}}$ ,  
<http://chemistry-chemists.com>

Так как концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  практически постоянна (см. стр. 269), то:

$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}']}{[\text{A}']} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}.$$

Эта константа носит название константы гидролиза. Ее можно вычислить из ионного произведения воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  и константы диссоциации кислоты; умножая числитель и знаменатель левой части уравнения на  $[\text{H}']$ , получим:

$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{A}'] \cdot [\text{H}']} = \frac{[\text{OH}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{A}'] \cdot [\text{H}'] : [\text{HA}]} = K_{\text{гидр}};$$

заменяя в числителе  $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}']$  через  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , а в знаменателе  $[\text{H}'] \cdot [\text{A}'] : [\text{HA}]$  через  $K_{\text{к}}$ , получим

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{H}_2\text{O}} : K_{\text{к}}.$$

В точке эквивалентности в растворе нет избытка ни  $\text{HA}$ , ни  $\text{NaOH}$ , следовательно, согласно уравнению гидролиза, каждой молекуле  $\text{HA}$  соответствует один гидроксильный ион:  $[\text{HA}] = [\text{OH}']$ . Кроме того концентрация  $[\text{A}']$  равна первоначальной концентрации кислоты ( $C$ ) за вычетом концентрации гидролизованых анионов  $\text{A}'$ , т. е. за вычетом концентрации кислоты  $\text{HA}$ , полученной вследствие гидролиза

$$[\text{A}'] = C - [\text{HA}] = C - [\text{OH}'].$$

Практически можно считать, что  $[\text{A}'] = C$ , так как гидролиз относительно невелик. Подставляя найденные значения  $[\text{HA}]$  и  $[\text{A}']$  в уравнение константы гидролиза, получим:

$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}']}{[\text{A}']} = \frac{[\text{OH}'] \cdot [\text{OH}']}{C} = K_{\text{гидр}},$$

откуда:

$$[\text{OH}'] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к}}} \cdot C}.$$

Логарифмируя полученное выражение и беря логарифмы с обратным знаком, получим  $\text{pOH}$ , затем вычитая эту величину из 14, найдем

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{к}} + \frac{1}{2} \lg C.$$

Таким образом для любой точки титрования можно вычислить концентрацию водородных ионов и выразить ее через водородный показатель  $\text{pH}$ .

Ниже даны примеры вычисления  $\text{pH}$  для различных точек титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты.

1. Для начальной точки титрования, т. е. для 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , можно вычислить  $\text{pH}$  двояким образом;

а) Если известна степень диссоциации такого раствора кислоты (например  $\alpha = 1\%$ ), то из 0,1 *г-экс* кислоты образуется 1%, т. е.  $\frac{1}{100} \cdot 0,1 = 0,001$  *г-иона* водорода. Таким образом  $[H^+] = 0,001 = 10^{-3}$  и  $pH = 3$ .

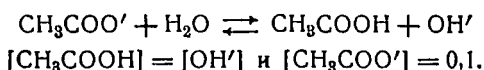
б) Обычно степень диссоциации неизвестна, и тогда  $pH$  вычисляется по константе диссоциации кислоты (это более общий случай вычисления, чем предыдущий):

$$K = \frac{[CH_3COO'] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

В растворе кислоты анионов столько же, сколько ионов  $H^+$ , т. е.  $[CH_3COO'] = [H^+]$ . Концентрация недиссоциированных молекул почти равна общей концентрации взятых молекул, т. е.  $[CH_3COOH] = C = 0,1$ , так как степень диссоциации кислоты мала. Подставляя значения  $[CH_3COOH]$  и  $[CH_3COO']$  в выражение константы диссоциации, находим:

$$\frac{[H^+] \cdot [H^+]}{C} = K, \text{ откуда } [H^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} \approx 10^{-3} \text{ и } pH = 3.$$

2. Для точки эквивалентности, аналогично стр. 280, согласно уравнению гидролиза:



Константа гидролиза (стр. 281)

$$K_{гидр} = K_{H_2O} : K_{CH_3COOH} = 10^{-14} : 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно:

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH']}{[CH_3COO']} = \frac{[OH'] \cdot [OH']}{0,1} = 5,5 \cdot 10^{-10},$$

откуда

$$[OH'] = \sqrt{0,1 \cdot 5,5 \cdot 10^{-10}} = 7,4 \cdot 10^{-6} \\ pOH = -\lg [OH'] = 5,13; \quad pH = 14 - 5,13 = 8,87.$$

Можно вычислить  $pH$  непосредственно по формуле (см. стр. 281):

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\Sigma} + \frac{1}{2} \lg C = 7 - \frac{1}{2} (-4,74) + \frac{1}{2} (-1) = 8,87.$$

Приведенный расчет может служить примером расчета  $pH$  гидролизующих солей: например для 0,2 н.  $CH_3COONa$   $pH = 9,03$  и т. п.

Степень гидролиза вычисляется так: например для  $CH_3COONa$  на каждый гидролизированный ион  $CH_3COO'$  получается один гидроксильный ион, поэтому (пренебрегая небольшим количеством ионов  $OH'$  из воды) получим, что концентрация гидролизированных ионов равна  $[OH']$ ,

общая концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$  равна  $C$ . Таким образом степень гидролиза:  $\alpha_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}']}{C}$ ; и для 0,2 н. раствора  $\alpha_{\text{гидр}} = \frac{10^{-5}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-5} = 0,005\%$ .

3. Аналогично по константе диссоциации или по константе гидролиза можно вычислить рН промежуточных точек титрования слабых кислот.

Как пример рассчитаем рН смеси 20 мл 0,2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 19,8 мл 0,2 н.  $\text{NaOH}$ . В такой смеси большая часть уксусной кислоты нейтрализована до  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , часть же осталась в избытке.

Так как всего было  $20 \cdot 0,2 = 4,00$  мг-экв, а нейтрализовано  $19,8 \cdot 0,2 = 3,96$  мг-экв, то избыток уксусной кислоты составит:  $4,00 - 3,96 = 0,04$  мг-экв.

Общий объем раствора  $20 + 19,8 = 39,8$  мл. Концентрация водородных ионов вычисляется из константы диссоциации уксусной кислоты:

$$[\text{H}'] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}']} \cdot K.$$

Так как уксусная кислота, особенно в присутствии избытка ионов  $\text{CH}_3\text{COO}'$ , диссоциирует в малой степени, то можно принять, что концентрация  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  равна концентрации оставшейся (не нейтрализованной) уксусной кислоты, т. е. равна  $0,04 : 39,8$ . Концентрация  $[\text{CH}_3\text{COO}']$  (пренебрегая гидролизом анионов и диссоциацией  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) равна  $3,96 : 39,8$ .

Подставляем эти величины в уравнение для  $[\text{H}']$ , сокращаем одинаковые члены и зная, что  $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , получим:

$$[\text{H}'] = \frac{0,04}{3,96} \cdot 1,80 \cdot 10^{-5} = 1,82 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{pH} = -\lg 1,82 \cdot 10^{-7} = 6,74 \approx 6,7.$$

Тот же результат получится, если вычисление вести не из константы диссоциации оставшейся уксусной кислоты, а из константы гидролиза образовавшихся при нейтрализации ионов  $\text{CH}_3\text{COO}'$ :



$$[\text{OH}'] = \frac{\text{CH}_3\text{COO}'}{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{гидр}} = \frac{3,96}{0,04} \cdot \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{pOH} = 7,3 \text{ и } \text{pH} = 14 - 7,3 = 6,7.$$

Часто количество добавляемого для нейтрализации раствора выражают в общем виде не в миллилитрах, а в процентах от теоретически необходимого количества. Вычисления в этом случае ведутся аналогично. Например, при нейтрализации 0,1 н. уксусной кислоты

на 30% (считая, что при титровании объем также увеличился на 30%) получим:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \cdot \frac{70}{100} : 1,30;$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}'] = 0,1 \cdot \frac{30}{100} : 1,30.$$

Из уравнения константы диссоциации после сокращения одинаковых членов получим (см. стр. 280):

$$[\text{H}'] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}']} \cdot K_{\kappa} = \frac{70}{30} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}'] = 4,4.$$

4. При избытке щелочи, добавляемой к слабой кислоте гидролиз аниона практически подавлен избыточной щелочью (ионы  $\text{OH}'$  сдвигают равновесие в сторону, обратную гидролизу).

Расчет pH в этом случае ведется не по константе гидролиза, а по концентрации избыточной щелочи. Например, для смеси 20 мл 0,2 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 20,5 мл 0,2 н.  $\text{NaOH}$  избыток щелочи составит  $20,5 \cdot 0,2 - 20 \cdot 0,2 = 0,10$  мг-экв. Пренебрегая ионами  $\text{OH}'$ , образовавшимися при гидролизе  $\text{CH}_3\text{COO}'$ , получим, что концентрация избыточной щелочи равна

$$\frac{0,1}{20,5 + 20} = 0,0025.$$

Следовательно:

$$[\text{OH}'] = 0,0025; \text{pOH} = 2,6; \text{pH} = 14 - 2,6 = 11,4.$$

Приведенные примеры расчетов показывают, как можно вычислять концентрацию водородных ионов (или водородный показатель) для различных точек титрования.

Общее изменение водородного показателя при титровании 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  показано на кривой рис. 32.

В начале титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты pH равно не 1, как в случае соляной кислоты, а лишь 3, так как уксусная кислота диссоциирована мало. По мере титрования  $\text{CH}_3\text{COOH}$  освобождающиеся анионы  $\text{CH}_3\text{COO}'$  понижают диссоциацию и без того малодиссоциированной уксусной кислоты; это еще больше уменьшает кислотность раствора при титровании и потому кривая идет более наклонно, чем для соляной кислоты. Анион  $\text{CH}_3\text{COO}'$  подвергается гидролизу. Вначале гидролиз не велик, так как гидролизу препятствует свободная уксусная кислота, однако вблизи точки эквивалентности в титруемом растворе количество кислоты становится все меньше, а анионов — все больше. Гидролиз этих анионов значительно увеличивает концентрацию  $\text{OH}'$ . В точках, близких к точке эквивалентности, несмотря

на то, что в растворе осталось еще небольшое количество не нейтрализованной кислоты, раствор уже будет иметь щелочную реакцию.

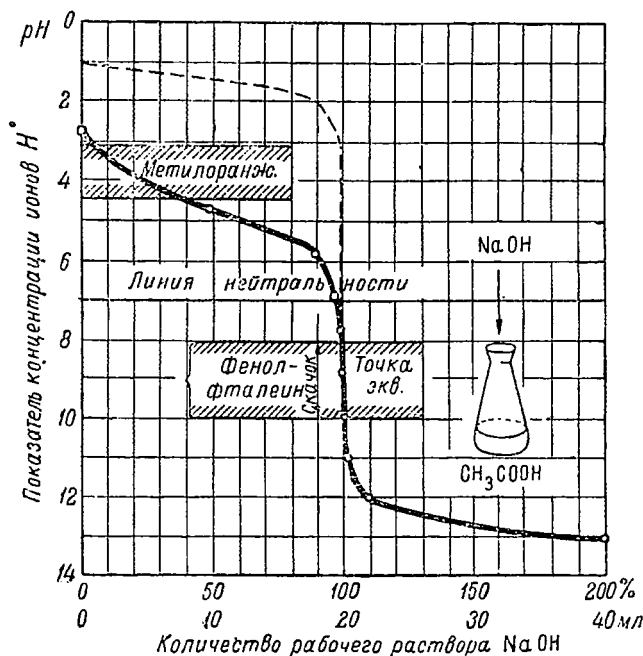


Рис. 32. Кривая титрования слабой кислоты сильной щелочью ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ ; 0,1 н. растворы).

| Прибавлено $\text{NaOH}$ |       | Остаток $\text{CH}_3\text{COOH}$<br>% | pH  |
|--------------------------|-------|---------------------------------------|-----|
| %                        | мл *  |                                       |     |
| 0                        | 0     | 100                                   | 2,9 |
| 50                       | 10    | 50                                    | 4,8 |
| 90                       | 18    | 10                                    | 5,7 |
| 99                       | 19,8  | 1                                     | 6,8 |
| 99,9                     | 19,98 | 0,1                                   | 7,8 |
| 100                      | 20,00 | 0                                     | 8,9 |
|                          |       | Избыток $\text{NaOH}$                 |     |
| 100,1                    | 20,02 | 0,1                                   | 10  |
| 101                      | 20,2  | 1                                     | 11  |
| 110                      | 22    | 10                                    | 12  |

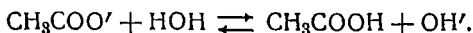
Скачок  
титрования

Последние капли  $\text{NaOH}$  перед точкой эквивалентности, таким образом, дают уже менее резкое изменение pH, чем в случае титрования  $\text{HCl}$ . Одна капля (0,04 мл)  $\text{NaOH}$  около точки эквивалентности

\* Относятся к случаю, когда в точке эквивалентности расходуется 20 мл  $\text{NaOH}$ .

(полкапли до этой точки + полкапли после нее) изменяет pH только от 7,8 до 10 (скачок титрования). Точка эквивалентности не совпадает с линией нейтральности и лежит в щелочной области ( $\text{pH} = 8,9$ ). Нейтральная же реакция ( $\text{pH} = 7$ ) получается при небольшом избытке  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\sim 1\%$ ) по сравнению с количеством  $\text{NaOH}$ .

Если добавлять избыток щелочи после точки эквивалентности (8,9), то избыток гидроксил-ионов уменьшает гидролиз ацетат-ионов:



В данном случае pH раствора зависит только от избытка щелочи, и характер изменения pH за точкой эквивалентности, таким образом, аналогичен таковому для случая титрования сильной кислоты ( $\text{HCl}$ ).

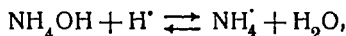
В приведенных выше примерах вычислений различных точек кривой титрования делались те или иные допущения, при которых пренебрегали малыми концентрациями ионов или молекул, наряду с большими. Точки кривой титрования до точки эквивалентности вычислялись иначе, чем точки после нее. Можно вывести общее точное уравнение кривой титрования, позволяющее вычислять любую из точек кривой (см. стр. 293).

Наклон кривой к оси Y характеризует буферную емкость раствора в данной точке титрования (см. стр. 276). Из сравнения кривой титрования сильной кислоты (стр. 274) с кривой титрования слабой кислоты видно, что буферная емкость уксусной кислоты меньше, чем буферная емкость соляной кислоты. Зато в точке эквивалентности титрования уксусной кислоты буферная емкость значительно больше, чем в случае титрования соляной кислоты, так как при добавлении к раствору  $\text{CH}_3\text{COONa}$  кислоты ионы  $\text{H}'$  связываются анионами  $\text{CH}_3\text{COO}'$ , а при добавлении щелочи ионы  $\text{OH}'$  снижают гидролиз  $\text{CH}_3\text{COO}'$ . Вследствие этого скачок титрования  $\text{CH}_3\text{COOH}$  значительно меньше, чем скачок титрования  $\text{HCl}$ .

#### § 4. Титрование слабой щелочи сильной кислотой

При титровании слабой щелочи сильной кислотой реакция раствора в точке эквивалентности вследствие гидролиза продуктов нейтрализации будет не нейтральной, а слабокислой.

Если, например, раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  титровать раствором  $\text{HCl}$ ,



то одновременно с нейтрализацией будет протекать и обратный процесс гидролиза ионов  $\text{NH}_4'$  (ионы хлора в реакции не участвуют). При смешении эквивалентных количеств аммиака и  $\text{HCl}$  в растворе, кроме ионов  $\text{NH}_4'$  и  $\text{Cl}'$ , будут еще молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$  и эквивалент-



ное количество ионов  $H^+$ , т. е. в точке эквивалентности раствор будет иметь кислую реакцию.\*

Последняя капля раствора  $HCl$  около точки эквивалентности изменит реакцию раствора из слабокислой в сильнокислую. Для определения точки эквивалентности и в этом случае лакмус не пригоден. Пригодным в этих условиях является такой индикатор, изменение цвета которого наступает не точно в нейтральной среде, а при некотором избытке ионов  $H^+$  (например метиловый оранжевый, см. стр. 300).

Концентрация ионов  $OH^-$  или  $H^+$  как в растворе  $NH_4OH$ , так и для раствора смеси  $NH_4OH$  с  $NH_4Cl$ , получаемого при титровании, вычисляется из константы диссоциации  $NH_4OH$ :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

или из константы гидролиза  $NH_4^+$ -иона:

$$10^{-14} : 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Например, в начале титрования 0,1 н.  $NH_4OH$

$$[NH_4^+] = [OH^-] \text{ и } [NH_4OH] = 0,1 \text{ (ср. стр. 282, пример 6).}$$

Следовательно

$$[OH^-] = \sqrt{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-3}; \quad pOH = 3$$

и следовательно  $pH = 14 - pOH = 11$ .

В точке эквивалентности в титруемом растворе нет избытка ни  $NH_4OH$ , ни  $HCl$ ; следовательно, согласно уравнению гидролиза, каждой молекуле  $NH_4OH$  соответствует один ион  $H^+$ , т. е.

$$[NH_4OH] = [H^+].$$

Кроме того, концентрация  $NH_4^+$  почти равна концентрации всего первоначального количества аммиака, т. е.  $[NH_4^+] = C$ . Таким образом, для точки эквивалентности титрования 0,1 н. раствора аммиака находим:

$$\frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+] \cdot [H^+]}{0,1} = 5,6 \cdot 10^{-10},$$

откуда

$$[H^+] = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ и } pH = 5,1.$$

\* Собственно говоря, значительная часть  $NH_4OH$  находится в растворе в виде  $NH_3$ . Возможное взаимодействие ионов  $H^+$  с  $NH_3$  не изменяет общих выводов.

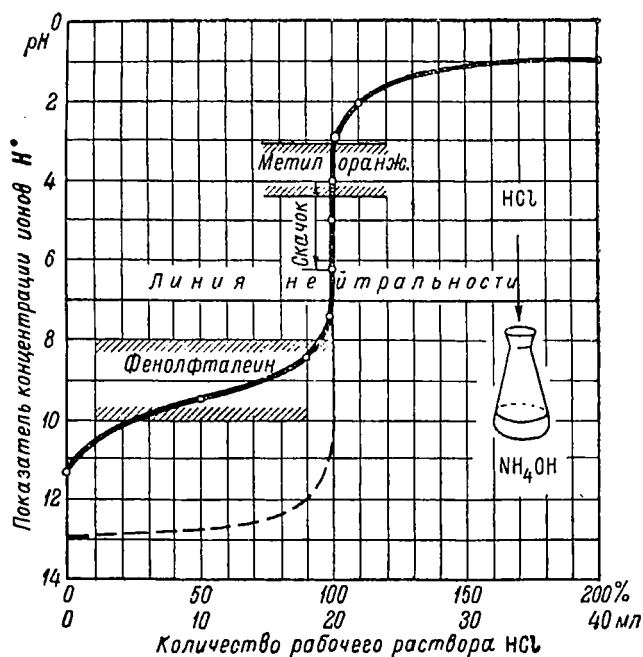


Рис. 33. Кривая титрования слабой щелочи сильной кислотой ( $NH_4OH + HCl$ ; 0,1 н. растворы).

| Прибавлено $HCl$ |       | Остаток $NH_4OH$<br>% | pH                |
|------------------|-------|-----------------------|-------------------|
| ‰                | мл*   |                       |                   |
| 0                | 0     | 100                   | 11,3              |
| 50               | 10    | 50                    | 9,4               |
| 90               | 18    | 10                    | 8,4               |
| 99               | 19,8  | 1                     | 7,3               |
| 99,9             | 19,98 | 0,1                   | 6,2               |
| 100              | 20,0  | 0                     | 5,1               |
| 100,1            | 20,02 | Избыток $HCl$         | Скачок титрования |
| 101              | 20,2  | 0,1                   |                   |
| 110              | 22,0  | 10                    |                   |

\* Относятся к случаю, когда в точке эквивалентности расходуется 20 мл  $HCl$ .

В общем случае для точки эквивалентности титрования слабого основания сильной кислотой:

$$[H'] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C}.$$

Логарифмируя с обратным знаком и подставляя  $K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_0}$ , получим  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_0 - \frac{1}{2} \lg C$ .

Для промежуточных точек титрования концентрация  $\text{OH}'$ -ионов вычисляется из константы диссоциации аммиака.

$$[\text{OH}'] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

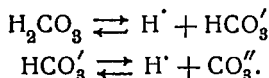
где можно принять  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  равной концентрации оставшегося не нейтрализованного аммиака,  $[\text{NH}_4^+]$  — концентрации нейтрализованного.

Кривая титрования слабой щелочи сильной кислотой (рис. 33) аналогична кривой титрования слабой кислоты сильной щелочью (рис. 32), но имеет обратное изменение  $\text{pH}$ . По мере титрования первоначально щелочного раствора в нем постепенно уменьшается концентрация гидроксил-ионов и увеличивается концентрация ионов  $\text{H}'$ . Около точки эквивалентности раствор, благодаря гидролизу  $\text{NH}_4^+$ , становится заметно кислым, и скачок титрования происходит от  $\text{pH} = 6,2$  к  $\text{pH} = 4$ . Во все время титрования ион  $\text{NH}_4^+$  будет влиять на изменение концентрации гидроксил-ионов; это влияние также имеет характер буферного действия.

Так же как и в случае титрования сильной или слабой кислоты щелочью, для случая титрования слабого основания сильной кислотой можно вывести общее точное уравнение кривой титрования (см. стр. 293).

### § 5. Титрование многоосновных кислот (или многокислотных оснований)

Многоосновные кислоты диссоциируют последовательно, по ступеням, например:



Каждая ступень имеет свою константу.

$$K_1 = \frac{[H'] \cdot [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3''] \cdot [H']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда общая константа:

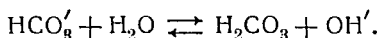
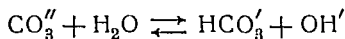
$$K = \frac{[H']^2 \cdot [\text{CO}_3'']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \cdot K_2 = 2,4 \cdot 10^{-17}.$$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  диссоциирует в три ступени и имеет три константы:

$$K_1 = 8 \cdot 10^{-8}; \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-8}; \quad K_3 = 2 \cdot 10^{-13}.$$

Соответственно диссоциации кислот в несколько ступеней и нейтрализация их тоже происходит постепенно. Пока в растворе имеются ионы  $\text{H}^+$ , образующиеся на первой ступени диссоциации, они подавляют диссоциацию кислоты на второй ступени.

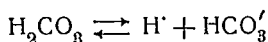
Реакции гидролиза многовалентных ионов также идут в несколько ступеней:



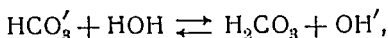
Каждой ступени соответствует своя константа гидролиза:

$$K'_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCO}_3'] [\text{OH}']}{[\text{CO}_3'']} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} \quad \text{и} \quad K''_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}']}{[\text{HCO}_3']} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1}.$$

Следует заметить, что, так как первой фазе диссоциации



соответствует последняя фаза гидролиза



то первой константе гидролиза соответствует последняя константа диссоциации и, наоборот, последней константе гидролиза соответствует первая константа диссоциации.

Пользуясь константами гидролиза, легко вычислить концентрации реагирующих ионов и, в частности, ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}'$  в различных условиях, т. е. определить степень кислотности или щелочности раствора в различных точках титрования и, в частности, в точке эквивалентности.

Для начальной и промежуточных точек титрования до первой точки эквивалентности многоосновных кислот или многокислотных оснований вычисление рН ведут так же, как и для одноосновных или однокислотных, принимая во внимание диссоциацию водорода в первой ступени и пренебрегая малой диссоциацией в следующих ступенях. Таким образом рН вычисляют по первой константе  $K_1$ .

Для первой точки эквивалентности, т. е. для кислой соли рН вычисляют не по одной константе диссоциации, а по обеим из формулы

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2},$$

которую можно вывести из обеих констант (см. стр. 297). Так, например, для раствора  $\text{NaHCO}_3$

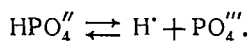
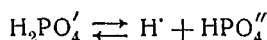
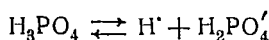
$$[\text{H}^+] = \sqrt{4 \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{-11}} = 4,9 \cdot 10^{-9} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 8,3.$$

Для второй точки эквивалентности, т. е. для средней соли двуосновной кислоты (или двухкислотного основания) вычисление ведут по первой ступени гидролиза, пренебрегая следующими. Так, например, для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  гидролиз происходит главным образом по первой ступени до иона  $\text{HCO}_3'$  и pH вычисляется по второй константе диссоциации  $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ . Для 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{pH} = 11,6$ .

Точное уравнение кривых титрования многоосновных кислот приведено на стр. 294.

Кривая pH титрования многоосновных кислот или многокислотных оснований —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. п., а также кривая титрования смеси кислот или смеси оснований различной силы имеет несколько перегибов, соответственно нескольким ступеням диссоциации этих кислот или оснований.

Например  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водном растворе диссоциирует в три ступени:



Вторая и третья реакции почти не идут, так как ионы  $\text{H}^+$ , образующиеся в результате первой реакции, сдвигают равновесие второй и третьей реакций влево.

При титровании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  раствором  $\text{KOH}$  (рис. 34) сперва нейтрализуются ионы  $\text{H}^+$ , образующиеся по первому уравнению. В точке эквивалентности этой реакции происходит скачок. При дальнейшем титровании нейтрализуются ионы  $\text{H}^+$ , образующиеся при диссоциации иона  $\text{HPO}_4''$ ; в точке эквивалентности этой реакции наступает второй скачок (100%). Наконец, третий скачок должен быть около точки эквивалентности в момент нейтрализации третьего иона  $\text{H}^+$  (150%).

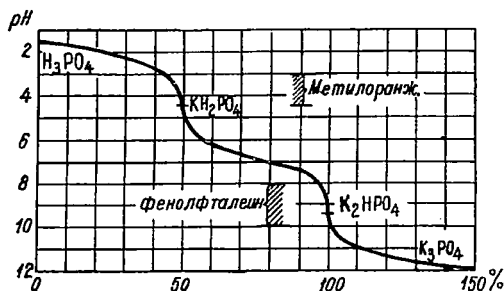
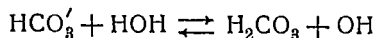


Рис. 34. Кривая титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Обычно при титровании многоосновных кислот или многокислотных оснований эти перегибы кривых не резки, особенно у второй и следующих точек эквивалентности. Но в некоторых случаях, если  $K_1$  по крайней мере в 10 000 раз больше, чем  $K_2$  (например, в случае  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и т. п.), перегибы довольно резки. Третьего перегиба кривой титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  практически нет, так как щелочности растворов  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KOH}$  почти равны.

Аналогичный характер имеет кривая титрования  $\text{H}_2\text{CO}_3$  щелочью или чаще применяемое обратное титрование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кислотой (рис. 35).

Сода в водном растворе имеет щелочную реакцию, вследствие гидролиза:



(вторая реакция в присутствии ионов  $\text{OH}'$  первой почти не идет).

При титровании соды соляной кислотой сперва нейтрализуются ионы  $\text{OH}'$ , образующиеся в результате первой ступени гидролиза.

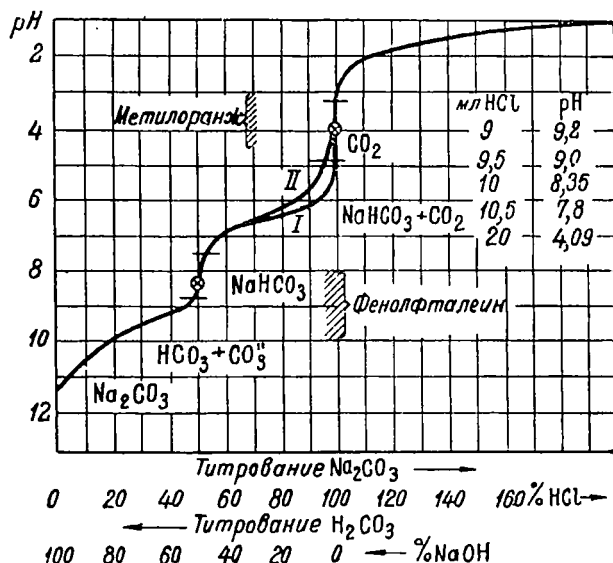


Рис. 35. Кривая титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (I) или  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (II).

Точка эквивалентности этой реакции соответствует нейтрализации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до  $\text{NaHCO}_3$ . Вследствие дальнейшего гидролиза  $\text{HCO}_3'$  раствор в этой точке эквивалентности остается слабо щелочным. Около точки эквивалентности этой реакции происходит небольшой скачок изменения концентрации ионов  $\text{OH}'$ , соответствующий изменению pH от 8,5 к 7,5. Дальнейшее титрование приводит к нейтрализации  $\text{HCO}_3'$  до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Выделяющаяся при этом  $\text{CO}_2$  улетучивается, и лишь небольшая часть ее остается в растворе. Около точки эквивалентности этой ступени титрования кривая делает более резкий скачок pH от 5 к 3,5. В растворе остаются ионы натрия и хлора и небольшое количество угольной кислоты. Часто, однако, остающаяся угольная кислота делает скачок титрования менее резким.

Кривая *I* титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  соляной кислотой (рис. 35) не вполне совпадает с кривой *II* (направленной в обратную сторону) титрования угольной кислоты раствором  $\text{NaOH}$  — вследствие того, что выделяемая в первом случае  $\text{H}_2\text{CO}_3$  частично улетучивается в виде углекислого газа.

Выше были рассмотрены изменения  $\text{pH}$ , которые происходят при различных титрованиях.

В заключение следует отметить, что  $\text{pH}$  и изменение его может быть не только вычислено из констант диссоциации, но и измерено экспериментально (см. стр. 440 и 508). Часто именно так и бывает; экспериментально определяют  $\text{pH}$  растворов, а затем вычисляют по полученным данным константу диссоциации и константу гидролиза.

Вообще величина  $\text{pH}$  имеет очень большое значение для различных областей науки и техники. Растворимость осадков, образование коллоидных растворов, жизнедеятельность организмов, окраска индикаторов и т. п. в сильной степени зависят от  $\text{pH}$  раствора.

## § 6. Уравнения кривых титрования\*

В предыдущих параграфах приведены примеры вычислений концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  для различных количеств рабочего раствора, т. е. для различных точек титрования. Эти вычисления производились по разным формулам, позволяющим вычислять только отдельные точки кривой титрования. При этом для упрощения вычислений делались некоторые допущения, при которых пренебрегали некоторыми, небольшими концентрациями ионов наряду с другими большими.

Например, для случая титрования слабой кислоты сильной щелочью, до точки эквивалентности вычисления производились по константе диссоциации кислоты и при этом принимали, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты равнялась общей концентрации остающейся кислоты, пренебрегая небольшой диссоциацией ее. После точки эквивалентности расчеты производились из концентрации избыточной щелочи и пренебрегали гидролизом соли и т. п. Во всех случаях при наличии большого избытка кислоты или щелочи, пренебрегали концентрацией ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , получаемых при диссоциации воды и т. п.

В большинстве случаев такие упрощения расчетов вполне допустимы и дают достаточно точные результаты. Однако для сложных случаев титрования (например, для титрования двух слабых кислот) этого уже делать нельзя.

Можно вывести для любой кривой титрования точное уравнение, связывающее концентрацию ионов водорода с количеством прибавляемого рабочего раствора кислоты или щелочи ( $q^0_0$ ), которое будет пригодно для точного вычисления любой из точек кривой титрования, т. е. можно вывести общее уравнение кривой титрования.

---

\* Уравнения кривых титрования, предлагаемые здесь для реакций нейтрализации, а также приводимые дальше для реакций окисления-восстановления (стр. 353) и реакций осаждения (стр. 392), а также уравнения ошибок титрования, выведенные из уравнений кривых титрования (стр. 311, 354 и 393) опубликовываются впервые.



Для более удобной формы уравнений обозначим величину обратную концентрации водородных ионов  $\frac{1}{[H^+]}$  через  $v$ , т. е.  $v$  — является объемом раствора, содержащего 1  $z$ -ион водорода (следовательно  $pH = + \lg v$ ).

При титровании смеси различных кислот сильной щелочью (NaOH), пренебрегая в первом приближении увеличением объема титруемого раствора при титровании, получим следующую систему уравнений:

$$1. \quad [Na^+] = \frac{q}{100} \cdot n_1,$$

где  $n_1$  — нормальность кислоты, для точки эквивалентности которой принято  $q = 100\%$ .

2. Так как раствор электронейтрален, то сумма концентраций катионов равна сумме концентраций анионов (концентрации многовалентных ионов надо умножить на их валентности). Например, для смеси кислот HA, HB и  $H_3R$  получим

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [B^-] + [H_2R'] + 2[HR''] + 3[R'''] + [OH^-].$$

3. Сумма концентраций диссоциированной и недиссоциированной кислот равна общей концентрации ее. Например,

$$[H_3R] + [H_2R'] + [HR''] + [R'''] = m_r.$$

4. Концентрации ионов и недиссоциированных молекул связаны константами диссоциации кислоты.

Эту систему уравнений удобнее решать относительно количества рабочего раствора щелочи ( $q$ ), а не относительно концентрации водородных ионов, так как в последнем случае получились бы уравнения высокой степени, решать которые практически невозможно.

Решая таким образом полученную систему уравнений, получим следующие уравнения кривых титрования разных кислот и их смесей раствором сильной щелочи.

1. Сильная кислота

$$q = \frac{100}{n} ([OH^-] - [H^+] + n). \quad (1)$$

2. Слабая одноосновная кислота

$$q = \frac{100}{n} \left( [OH^-] - [H^+] + n \frac{K \cdot v}{1 + K v} \right). \quad (2)$$

3. Многоосновная кислота ( $q = 100$  для первой точки эквивалентности)

$$q = \frac{100}{m} \left( [OH^-] - [H^+] + m \frac{K_1 v + 2K_1 K_2 v^2 + 3K_1 K_2 K_3 v^3 + \dots}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2 + K_1 K_2 K_3 v^3 + \dots} \right). \quad (3)$$

4. Смесь слабых кислот HA и HB (при  $q = 100$  для точки эквивалентности HA)

$$q = \frac{100}{m_A} \left( [OH^-] - [H^+] + m_A \frac{K_A v}{1 + K_A v} + m_B \frac{K_B \cdot v}{1 + K_B v} \right). \quad (4)$$

Общее уравнение для любой смеси любых кислот имеет следующий вид:

$$q = \frac{100}{n} \left( [OH^-] - [H^+] + \sum m_r \frac{v K_1 + 2v^2 K_1 K_2 + 3v^3 K_1 K_2 K_3 + \dots}{1 + v K_1 + v^2 K_1 K_2 + v^3 K_1 K_2 K_3} \right), \quad (5)$$

где  $n$  — нормальность кислоты, для которой принято  $q = 100$  в точке ее эквивалентности; она может равняться  $m$  или  $2m$  или  $3m$ , в зависимости от того, какая из ступеней нейтрализации принята за  $100\%$ .

Это уравнение пригодно для любого случая титрования кислот. Напри-

мер, для одноосновных кислот  $K_2 = 0$  и  $K_3 = 0$ , следовательно дробь в уравнении превращается в дробь  $\frac{Kv}{1 + Kv}$  и т. п.; для сильных кислот  $K$  равно бесконечности и дробь равна 1.

В приведенных уравнениях принято, в первом приближении, что при титровании не происходит увеличения объема. Если его учесть, то концентрацию кислот ( $n$  и  $m$ ) в уравнениях следует разделить на это увеличение объема, равное

$$\frac{v_{\text{щ}} + v_{\text{к}}}{v_{\text{к}}} = 1 + \frac{v_{\text{щ}}}{v_{\text{к}}} = 1 + \frac{q \cdot n}{100 \cdot N}$$

(где  $v_{\text{щ}}$  — объем взятой щелочи,  $v_{\text{к}}$  — объем прилитой кислоты и  $N$  — нормальность рабочего раствора щелочи).

Тогда с учетом поправки на увеличение объема титруемого раствора при титровании

$$q' = q \cdot \frac{N}{N - [\text{OH}'] + [\text{H}']}, \quad (6)$$

где  $q$  берется из любого предыдущего уравнения.

Для титрования различных оснований сильной кислотой везде  $[\text{H}']$  заменяют на  $[\text{OH}']$  и наоборот, и соответственно  $v = \frac{1}{[\text{OH}']}$ .

Если титруется гидролизуемая соль, то вместо константы диссоциации кислоты в уравнение надо подставить константу гидролиза соли. Например, титрование смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  следует рассматривать, как титрование смеси двух кислот с константами диссоциации  $K_{\text{A}} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

и  $K_{\text{B}} = K_{\text{гидр.}[\text{NH}_4]}$ .

Если титруется смесь кислоты с ее солью, то надо учесть влияние одноименного иона; в этом случае в уравнение кривой титрования вместо концентрации кислоты  $m$  надо в скобках подставить суммарную концентрацию кислоты и ее соли —  $(m_{\text{к}} + m_{\text{с}})$  и из общей суммы вычесть  $m_{\text{с}}$ . Например, для смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  получим по отношению к свободной кислоте

$$q = \frac{100}{m} \left\{ [\text{OH}'] - [\text{H}'] + (m_{\text{к}} + m_{\text{с}}) \cdot \frac{Kv}{1 + Kv} - m_{\text{с}} \right\}.$$

Рассмотрим несколько примеров вычисления точек кривой титрования.

1. Рассчитать процент нейтрализации ( $q$ ) при титровании 0,1 н.  $\text{HCl}$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 2$ .

При  $\text{pH} = 2$   $\text{pOH} = 14 - 2 = 12$ , т. е.  $[\text{H}'] = 10^{-2}$  и  $[\text{OH}'] = 10^{-12}$ ,  $n = 0,1$ ,  $N = 0,1$ .

Из уравнения (1)

$$q = \frac{100}{0,1} (10^{-12} - 10^{-2} + 0,1) = 90\%$$

и из уравнения (6)

$$q' = 90 \cdot \frac{0,1}{0,1 - 10^{-12} + 10^{-2}} = 82\%.$$

2. Рассчитать процент нейтрализации 0,1 н. уксусной кислоты 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  при  $\text{pH} = 7$ .

Из уравнения (2)

$$q = \frac{100}{0,1} \left( 10^{-7} - 10^{-7} + 0,1 \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7}}{1 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7}} \right) = 99,4\%$$

и из уравнения (6)

$$q' = 99,4 \cdot \frac{0,1}{0,1 - 10^{-7} + 10^{-7}} = 99,4\%.$$

3. Рассчитать процент нейтрализации 0,1 м.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 7$ , считая нейтрализацию ее в первой точке эквивалентности за 100%.

$$K_1 v = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{+7} = 75\,000$$

$$2 K_1 K_2 v^2 = 2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{+14} = 93\,000$$

$$3 K_1 K_2 K_3 v^3 = 3 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,2 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{+21} = 0,04$$

Следовательно из уравнения (3)

$$q = \frac{100}{0,1} \left( 10^{-7} - 10^{-7} + 0,1 \frac{75\,000 + 93\,000 + 0,04}{1 + 75\,000 + 46\,500 + 0,01} \right) = 138,3\%$$

$q'$  из уравнения (6) также равен 138,3.

4. Рассчитать процент нейтрализации 0,1 н. щавелевой кислоты в присутствии 0,1 н. уксусной кислоты при  $\text{pH} = 5$  (считая  $q = 100\%$  при нейтрализации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  до  $\text{HC}_2\text{O}_4'$ ).

Из уравнения (5)

$$q = \frac{100}{m_1} \left( [\text{OH}'] - [\text{H}'] + m_1 \frac{v K_1 + 2v^2 K_1 K_2}{1 + v K_1 + v^2 K_1 K_2} + m_2 \frac{K v}{1 + K v} \right),$$

где  $m_1$  — молярность щавелевой кислоты = 0,1,

$m_2$  — „ „ уксусной „ „ = 0,1.

$$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}; K = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{При } \text{pH} = 5 \quad v K_1 = 10^{+5} \cdot 5,9 \cdot 10^{-2} = 5900$$

$$2v K_1 K_2 = 2 \cdot 10^{+10} \cdot 5,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4 \cdot 10^{-5} = 75\,520$$

$$K v = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{+5} = 1,8$$

$$q = \frac{100}{0,1} \left( 10^{-9} - 10^{-5} + 0,1 \frac{5900 + 75\,520}{1 + 5900 + 37\,760} + 0,1 \frac{1,8}{1 + 1,8} \right) = 250,8\%.$$

Если произвести аналогичные вычисления и для других точек кривой такого титрования, то получим следующую таблицу:

| pH   | 2    | 2,5  | 3   | 4   | 4,3   | 4,5   | 5     | 6     | 7     | 8     | 10    | 12  |
|------|------|------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| $q'$ | 69,6 | 91,2 | 105 | 154 | 182,5 | 200,9 | 250,8 | 292,9 | 299,3 | 300,0 | 300,0 | 344 |

Кривая имеет два перегиба: первый — в точке нейтрализации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  до  $\text{HC}_2\text{O}_4'$  ( $q = 100\%$ ), второй — для нейтрализации щавелевой и уксусной кислот ( $q = 300\%$ ). Так как вторая константа диссоциации щавелевой кислоты почти совпадает с константой диссоциации уксусной кислоты, вторая ступень нейтрализации щавелевой кислоты и нейтрализация уксусной кислоты идут одновременно.

Вообще математический расчет показывает, что перегиба не получается, если отношение констант диссоциации двух кислот меньше 15.

Так как приведенные уравнения охватывают всю кривую, можно из этих уравнений выводить простые формулы для вычисления точек в частных случаях. Например, во многих случаях можно пренебречь в уравнениях

кривых титрования членом  $[\text{OH}'] - [\text{H}']$ , тогда для титрования слабой кислоты сильной щелочью получим формулу  $[\text{H}'] = K \cdot \frac{100 - q}{q}$ , равноценную формуле  $[\text{H}'] = \frac{1 - \beta}{\beta} K$ , приведенной на стр. 280.

Если же пренебречь  $[\text{H}']$  рядом с  $[\text{OH}']$ , то для точки эквивалентности слабой кислоты получим

$$[\text{H}'] = \sqrt{\frac{(K + [\text{H}']) \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{C}} \quad \text{или} \quad [\text{OH}'] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{H}} + [\text{H}']}},$$

что близко к уравнению  $[\text{OH}'] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{H}}}}$ , приведенном на стр. 281.

Из уравнения кривой титрования двухосновной кислоты для первой точки эквивалентности, т. е. при  $q = 100$ , если пренебречь членом  $[\text{OH}'] - [\text{H}']$  легко вывести формулу  $[\text{H}'] = \sqrt{K_1 K_2}$ .

Следует несколько уточнить понятие величины рН. Как уже указывалось, большинство свойств растворов зависит не столько от концентрации, сколько от активности растворенных веществ. Поэтому собственно под величиной рН понимают показатель не концентрации, а активности водородных ионов  $\text{pH}_a = -\lg a_{\text{H}^+}$ , где  $a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}']$ .

Коэффициент активности  $f_{\text{H}^+}$  меньше единицы и является поправочным коэффициентом к концентрации: активная (эффективная) концентрация — „активность“ —  $a_{\text{H}^+}$  выражается также в *г-ион/л*. Величина коэффициента активности  $f_{\text{H}^+}$  зависит от концентрации всех ионов (а не только одноименных), находящихся в растворе, и от их зарядов (валентности —  $z$ ) или, как говорят, коэффициент активности зависит от ионной силы раствора

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C z^2 \quad (\text{ср. стр. 76}).$$

Коэффициенты активности для растворов различной ионной силы могут быть вычислены по особым формулам или найдены в таблицах.

Например, для 0,1 н.  $\text{HCl}$   $[\text{H}'] = [\text{Cl}'] = 0,1$ ;  $\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$  н. по таблицам (см. стр. 626) для одновалентных ионов  $f = 0,76$ , поэтому  $a_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 0,76 = 0,076$  и  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = 1,12$  вместо 1,00, как получилось бы без учета коэффициента активности.

Поправки на коэффициент активности надо бы вводить в константы диссоциации, так как постоянной величиной, например, для кислоты  $\text{HA}$  является не отношение  $\frac{[\text{H}'] \cdot [\text{A}']}{[\text{HA}]}$ , а отношение

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}'] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot [\text{A}'] \cdot f_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] \cdot f_{\text{HA}}} = K.$$

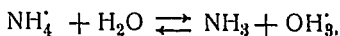
Эти поправки не велики, а расчеты аналогичны приведенным выше. Так, для вычисления рН раствора кислоты  $\text{HA}$  имеем  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{A}^-}$  (так как оба иона одновалентны  $f_{\text{H}^+} = f_{\text{A}^-}$ );  $a_{\text{HA}} = C_{\text{HA}}$  (так как концентрация мала,  $f_{\text{HA}} = 1$ ). Таким образом  $a_{\text{H}^+} = \sqrt{K C}$ .

Затем следует иметь в виду, что, собственно говоря, в водном растворе ионы  $\text{H}^+$  будут гидратированы  $[\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}]$  и будут таким образом находиться в виде сония  $(\text{OH}_3^+)$ . По современным представлениям любое дающее

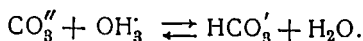
протоны (или ионы  $\text{OH}_3'$ ) вещество, т. е. донор протонов, называется кислотой, а получающее их, т. е. акцептор протонов, называется основанием.

Кислота +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$  основание +  $\text{OH}_3'$ .

С этой точки зрения ион  $\text{NH}_4'$  является кислотой:



а ион  $\text{CO}_3''$  является основанием:



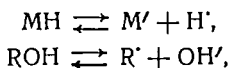
## § 7. Индикаторы

Для наблюдения точки эквивалентности реакций нейтрализации к исследуемому раствору добавляют несколько капель так называемого *индикатора*, т. е. вещества, которое при переходе через точку эквивалентности способно изменять окраску.

Такой индикатор, как лакмус, меняет свою окраску около нейтральной точки; но среди веществ, применяемых в качестве индикаторов, существует вообще большое количество и таких, которые меняют свой цвет не точно в нейтральной точке, а с отклонением либо в слабокислую, либо в слабощелочную области. Иначе говоря, существуют индикаторы, у которых переход окраски происходит при pH большем или меньшем 7.

Представителями таких индикаторов и являются применяемые чаще других метилоранжевый (переходная точка в слабокислой среде, т. е. при  $\text{pH} < 7$ ) и фенолфталеин (переходная точка в слабощелочной среде, т. е. при  $\text{pH} > 7$ ).

Индикаторы могут существовать в двух таутомерных (взаимно переходящих) формах, отличающихся по окраске. Переход одной формы в другую происходит при действии  $\text{H}'$  или  $\text{OH}'$ , так как индикатор (или одна из его таутомерных форм) является слабой органической кислотой или основанием. Диссоциация этих соединений обратима:

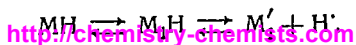


где  $\text{M}'$  и  $\text{R}'$  — органический остаток (радикал) индикатора.

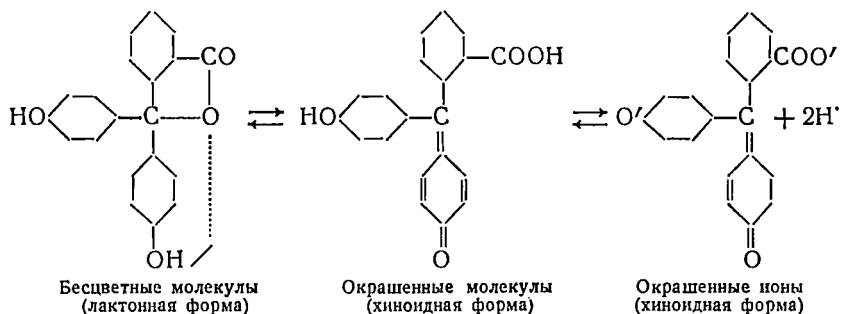
Индикаторы большей частью являются амфотерными веществами  $\text{HROH}$ , образующими при диссоциации различно окрашенные ионы:  $\text{ROH}'$ ,  $\text{HR}'$  и, наконец,  $\text{R}$ .

Ограничимся рассмотрением только кислотных свойств индикаторов.

Одновременно с диссоциацией индикатора молекулы его меняют свою структуру, а в связи с этим меняется и окраска индикатора



Например, для фенолфталейна диссоциация бесцветных молекул сопровождается появлением окрашенных в красный цвет ионов: \*



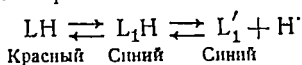
В нейтральной среде степень диссоциации молекул разных индикаторов различна и характеризуется различными константами диссоциации.

В растворах кислот, т. е. при pH меньше 7, вследствие избытка  $H^+$ , равновесие по закону действующих масс сдвигается в сторону образования МН; в растворе же щелочи (pH больше 7) — обратно.

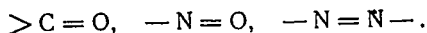
Таким образом окраска индикатора зависит от pH раствора. В некотором промежутке значений pH в растворе может одновременно оказаться в равновесии заметное (т. е. не менее 5%) количество обеих форм индикатора, вследствие чего получится так называемая переходная (смешанная) окраска индикатора. Область значений pH, в которой заметен переходный цвет индикатора, называется *интервалом индикатора*.

Лакмус \*\* представляет собой слабую органическую кислоту ( $K = 10^{-8}$ ).

Схема перехода его окраски такова:



\* Окраска молекул органических соединений обусловлена присутствием в них совокупности близко расположенных групп, содержащих двойные связи, как например:



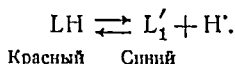
Эти группы называются хромофорами, т. е. носителями цветности. Особенно важными являются сложные хромофоры, содержащие бензольное ядро, построенное по типу хинона, например:  $O=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}=\text{O}$ .

Окраска значительно усиливается, когда в молекулу дополнительно вводятся группы типа OH,  $NH_2$  и т. п., называемые ауксохромами (т. е. усиливающими цвет).

У фенолфталейна, не имеющего в лактонной форме хромофорных групп, а потому бесцветного, при действии щелочи возникают такие группы типа хинона и появляются ауксохромные группы  $OH'$ . Таким образом фенолфталейн из бесцветного становится окрашенным.

\*\* Лакмус — органическое вещество растительного происхождения; состав его очень сложен и до сих пор еще точно не установлен; главная составная часть лакмуса — азолитмин состава  $C_7H_5NO_6$ .

или еще более схематично, без промежуточного соединения:

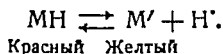


В водном растворе ( $\text{pH} = 7$ ) при обычных малых концентрациях лакмуса приблизительно половина его молекул находится в виде ионов ( $\alpha = 50\%$ ). Таким образом, в растворе присутствуют одновременно ионы, окрашивающие раствор в синий цвет, и молекулы, дающие красную окраску, вследствие чего раствор будет фиолетовым. Если к этому раствору прибавить кислоту, т. е. ионы  $\text{H}^+$ , то по закону действующих масс равновесие сместится влево, и фиолетовая окраска перейдет в красную. Наоборот, при добавлении гидроксил-ионов (щелочи) равновесие сместится вправо, и фиолетовая окраска перейдет в синюю. Практически для перехода окраски индикатора достаточно минимальных количеств сильной кислоты или сильной щелочи, однако, все же существуют некоторые очень узкие границы  $\text{pH}$ , внутри которых заметны одновременно обе формы лакмуса — и синяя и красная. Если, например, кислотность раствора меньше 0,00001 н. (0,1 капли 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  на 50 мл воды), т. е.  $\text{pH}$  не меньше 5, то в преобладающем красном цвете раствора замечен синий оттенок. Аналогично, если щелочность раствора меньше 0,000001 ( $\text{pH} = 14 - 6 = 8$ , т. е. взята 0,01 капли 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  на 50 мл), то в преобладающем синем цвете замечен красный оттенок.

Таким образом, лакмус изменяет свой цвет при переходе реакции из слабокислой ( $\text{pH} = 5$ ) в слабощелочную ( $\text{pH} = 8$ ), т. е. в интервале  $\text{pH}$  от 5 до 8 существует переходная окраска лакмуса.

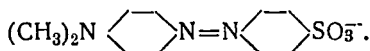
Метил о в ы й о р а н ж е в ы й (метилоранжевый) в одной из таутомерных форм является слабой кислотой ( $K = 4 \cdot 10^{-4}$ ). \*

Изменение окраски метилового оранжевого может быть представлено следующей схемой:

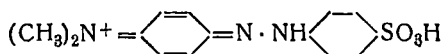


Неионизованная форма метилоранжевого красного цвета, ионизованная — желтого. Однако, в отличие от лакмуса в нейтральной среде метилоранжевый диссоциирован уже не на 50%, а почти полностью

\* Метилоранжевый ведет себя как амфотерное вещество. В водном растворе он находится в виде аниона желтого цвета (азоформы):



При действии ионов  $\text{H}^+$  анион переходит в красный катион хиноидной формы:



(см. примечание на стр. 299)



(более 95%). Таким образом, вода ионами метилоранжевого окрашивается в желтый цвет. Метилоранжевый является сравнительно более сильной кислотой, чем лакмус, и даже несколько сильнее уксусной кислоты (для которой  $K = 2 \cdot 10^{-5}$ ).

Итак, в нейтральной среде (в воде) метилоранжевый имеет не переходную окраску (оранжевую), а желтую. Чтобы получить оранжевую окраску, необходимо увеличить концентрацию ионов водорода. Тогда по закону действующих масс равновесие сдвинется влево — в сторону образования молекул метилоранжевого, окрашенных в красный цвет.

Практически минимального количества сильной кислоты достаточно для того, чтобы ионы метилоранжевого ассоциировались в молекулы и, следовательно, окраска раствора из желтой перешла в красную. Однако, если ионы водорода прибавлять очень малыми порциями (разбавленные растворы или слабые кислоты), то образование молекул метилоранжевого будет заметно не сразу.

Пока концентрация кислоты не достигнет  $\text{pH} = 4,4$  (0,1 капли 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  или 1 капля 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на 50 мл воды), недиссоциированных молекул метилоранжевого будет настолько мало (менее 5%), что их присутствие не окажет заметного влияния на цвет раствора, который попрежнему останется желтым. По достижении  $\text{pH} = 4,4$  концентрация молекул метилоранжевого возрастет настолько, что в желтой окраске раствора начнет появляться красный оттенок. При дальнейшем добавлении ионов водорода в интервале  $\text{pH}$  от 4,4 до 3,1 будут заметны обе окрашенные формы метилоранжевого, т. е. будет наблюдаться смешанная окраска (красная + желтая = оранжевая). Когда кислотность раствора достигнет 0,001 н., т. е.  $\text{pH}$  будет равно 3,1 (1 капля 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  или 18 мл 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на 50 мл воды), количество ионов метилоранжевого снизится до 5%, и желтая окраска в растворе наблюдаться не будет. Таким образом, метилоранжевый меняет свой цвет при переходе из слабокислой реакции в сильнокислую. Интервал его превращения лежит между  $\text{pH} = 3,1$  и  $\text{pH} = 4,4$ .

Метилоранжевый, являясь амфотерным веществом, может проявлять свойства кислоты и основания. Если его рассматривать как слабое основание, то схема изменения его окраски будет такова:



Так как переходные окраски метилоранжевого наблюдаются в интервале от 3,1 до 4,4, то степень диссоциации его в нейтральном растворе очень мала (менее 5%), и, следовательно, константа диссоциации метилоранжевого как основания будет также мала ( $2 \cdot 10^{-12}$ ).

Фенолфталеин в одной из таутомерных форм (стр. 299) является слабой кислотой ( $K \approx 10^{-9}$ ). Появление окраски может быть выражено схемой



В отличие от метилоранжевого фенолфталеин является значительно более слабой кислотой. Он слабее почти всех кислот, встречающихся в практике. Поэтому в водном растворе, даже при очень сильном разбавлении, фенолфталеин остается почти полностью в неионизованной (бесцветной) форме.

Ионизованная форма красного цвета появляется только при некотором избытке гидроксил-ионов (т. е. в щелочной среде). Гидроксильные ионы связывают водородные ионы индикатора. Таким образом, диссоциация индикатора усиливается. Достаточно ничтожных количеств сильной щелочи, например, одной капли 0,1 н. раствора на 50 мл, чтобы все молекулы практически распались на ионы. Если же прибавлять гидроксил-ионы очень маленькими порциями (разбавленные растворы или слабые основания), то можно заметить в интервале рН от 8 до 10 переход бесцветного раствора в красный.

Итак, фенолфталеин меняет свой цвет при переходе слабощелочного раствора в сильнощелочной в интервале рН от 8 до 10.

Следовательно, при различии констант диссоциации степень диссоциации индикаторов в водном растворе различна: для лакмуса ( $K \simeq 10^{-7}$ ) в разбавленном водном растворе около 50%, для метилоранжевого ( $K \simeq 10^{-4}$ ) более 95%, для фенолфталеина ( $K \simeq 10^{-9}$ ) меньше 5%. Поэтому области переходных окрасок последних двух индикаторов (интервалы перехода) лежат не точно около нейтральной точки, а сдвинуты либо в область щелочной реакции (фенолфталеин), либо в область кислой реакции (метилоранжевый). Обычно константу диссоциации вычисляют из интервала перехода индикатора, определяемого опытным путем. Например, интервал индикатора РН соответствует  $\text{pH} = 8-10$ , и точка перехода, соответствующая диссоциации его на 50%, лежит при  $\text{pH} = 9$ .

В этой точке  $[\text{R}'] = [\text{HR}]$ , следовательно

$$K_{\text{HR}} = \frac{[\text{R}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{HR}]} = [\text{H}'] = 10^{-9}.$$

Основными индикаторами, употребляемыми при работе по методу нейтрализации, являются метилоранжевый ( $\text{pH} < 7$ ) и фенолфталеин ( $\text{pH} > 7$ ).

На графике (рис. 36) интервалы индикаторов показаны в виде заштрихованных квадратов. Как видно из графика, интервалы индикаторов лежат в разных областях рН: для метилоранжевого — в кислой, для лакмуса — около нейтральной и для фенолфталеина — в щелочной.

Из графика видно, что желтый цвет метилоранжевого отчасти захватывает слабокислую среду, а бесцветный фенолфталеин существует не только в кислой среде, но и в нейтральной и даже в слабощелочной.

Кроме метилоранжевого и фенолфталеина иногда применяют и другие индикаторы.

Характеристика наиболее употребительных индикаторов приведена в табл. 3 (стр. 304). \*

Во многих случаях очень удобно для титрования применять смеси нескольких индикаторов, а также и смеси их с некоторыми красителями. Эти смеси дают более узкий интервал перехода, и потому при титровании изменение окраски происходит резко. Удобна, например, смесь метилоранжевого и индигокармина. Синий индигокармин, не изменяя при титровании окраски, является как бы синим фоном, синим светофильтром для метилоранжевого. Поэтому, вместо перехода окраски метилоранжевого из красной в желтую, создается переход окраски из фиолетовой (красная + синяя) через серую (при  $pH=4$ )

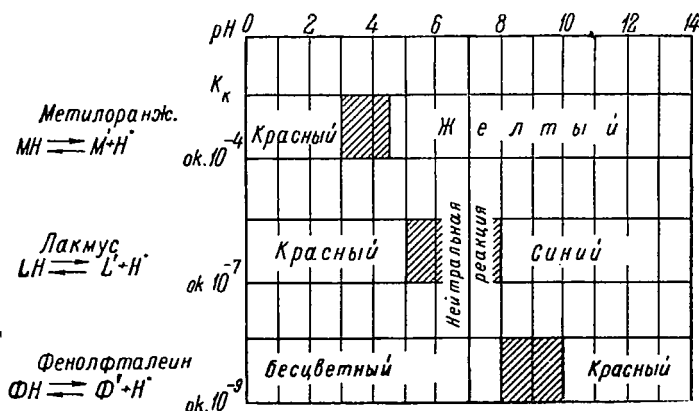


Рис. 36. График индикаторов.

в зеленую (желтая + синяя). Такой переход наблюдается легче по сравнению с чистым метилоранжевым, где трудно заметить изменение окраски, особенно вечером при желто-оранжевом оттенке искусственного света. Поэтому такую смесь часто применяют в качестве «вечернего индикатора». Смесь можно не готовить заранее, а на каждые 10 мл титруемого раствора прибавлять по одной капле 0,05%-ного раствора обычного метилоранжевого и 0,25%-ного раствора индигокармина.

Вместо индигокармина можно брать и другие синие красители (например, метиленовую синь).

Применяют и другие смеси: например, нейтральный красный с метиленовой синью ( $pH=7$ ); фенолфталеин с тимолфталеином ( $pH=9,9$ ).

\* Более подробные данные об индикаторах можно найти в справочниках:

1. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы, стр. 166, Госхимиздат, 1947.

2. Справочник химика, т. III, стр. 534 и 646, Госхимиздат, 1952.

Более сложные смеси служат для измерения рН растворов (см. стр. 400): они могут иметь не один, а несколько переходов окраски.

ТАБЛИЦА 3

| Индикатор                     | Интервал перехода рН | Окраска растворов при рН |                          | Количество индикатора на 10 мл титруемого раствора |
|-------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--|
|                               |                      | до интервала перехода    | после интервала перехода |  |
| Тропеолин 00 . . .            | 1,3—3,2              | Красный                  | Желтый                   | 1 капля 0,1%-ного раствора в воде                  |
| Метилоранжевый                | 3,1—4,4              | "                        | "                        | 1 капля 0,05%-ного раствора в воде                 |
| Метиловый красный . . . . .   | 4,4—6,2              | "                        | "                        | 1 капля 0,2%-ного раствора в 90%-ном спирте        |
| Нейтральный красный . . . . . | 6,8—8,0              | "                        | "                        | 1 капля 0,1%-ного раствора в 70%-ном спирте        |
| Феноловый красный . . . . .   | 6,8—8,0              | Желтый                   | Красный                  | 1 капля 0,1%-ного раствора в 20%-ном спирте        |
| Лакмус (азолитмин) . . . . .  | 5,0—8,0              | Красный                  | Синий                    | 5 капель 0,5%-ного раствора в воде                 |
| Фенолфталеин . . .            | 8,0—10,0             | Бесцветный               | Красный                  | 1—5 капель 0,1%-ного раствора в 70%-ном спирте     |
| Тимолфталеин . . .            | 9,4—10,6             | "                        | Синий                    | 1 капля 0,1%-ного раствора в 90%-ном спирте        |
| Нитрамин . . . . .            | 11—13                | "                        | Оранжевый                | 1—2 капли 0,1%-ного раствора в 70%-ном спирте      |

### Выбор индикатора

В идеальном случае индикатор должен менять окраску точно в точке эквивалентности. На практике обычно допускают отклонения в 0,1% в ту или другую сторону. При 20 мл титруемого раствора это составляет 0,02 мл, т. е. приблизительно полкапли. Поэтому на практике бывает достаточно, если индикатор дает сигнал (изменением цвета) при прибавлении последней капли рабочего раствора около точки эквивалентности. Иначе говоря, необходимо, чтобы индикатор изменял цвет тогда, когда происходит скачок титрования.

Поэтому при выборе индикатора прежде всего рассматривают, какой скачок рН происходит при титровании, и затем подбирают

соответствующий индикатор таким образом, чтобы интервал индикатора находился внутри скачка титрования или, в крайнем случае, хотя бы частично захватывался скачком титрования, как видно из табл. 4 (для 0,2 н. растворов).

ТАБЛИЦА 4

| Кислота | Щелочь  | Точка эквивалентности | Скачок титрования | Индикатор  | Интервал |
|---------|---------|-----------------------|-------------------|--|----------|
| Сильная | Сильная | ок. 7                 | 4—10              | Фенолфталеин<br>Метилоранж.<br>Лакмус<br>Фенолфталеин<br>Метилоранже-<br>вый | 8—10     |
| Слабая  | Сильная | " 9                   | 8—10              |  | 3—4,5    |
| Сильная | Слабая  | " 5                   | 6—4               |  | 5—8      |
|         |         |                       |                   |  | 8—10     |
|         |         |                       |                   |  | 3—4,5    |

Рассмотрим несколько подробнее, как будут вести себя индикаторы (метилоранжевый, фенолфталеин, лакмус) в различных случаях титрования.

а) Сильная кислота титруется сильной щелочью (и наоборот, см. рис. 31). Точка эквивалентности характеризуется нейтральной реакцией  $pH=7$ . Титрование желательно вести до  $pH=7$ . Таким образом, казалось бы, для определения точки эквивалентности фенолфталеин и метилоранжевый непригодны, так как переходные точки находятся не при  $pH=7$ . Однако, из рассмотрения кривой титрования видно, что 0,2% (~1 капли) щелочи около точки эквивалентности (по полкапли до и после нее) резко изменяет  $pH$  раствора от 4 к 10.

Этот скачок титрования захватывает интервалы лакмуса, фенолфталеина и метилоранжевого. Поэтому все три индикатора пригодны для данного случая. Последняя капля раствора щелочи изменяет  $pH$  настолько, что все три индикатора переходят из одной формы в другую, и вследствие этого меняется цвет раствора.

Лакмус при  $pH=4$  имеет красный цвет, а при  $pH=10$  — синий, поэтому при данном титровании он резко изменит цвет из красного в синий. Фенолфталеин аналогично из бесцветного (при  $pH=4$ ) переходит в красный (при  $pH=10$ ). Метилоранжевый, имеющий при  $pH=4$  оранжевый цвет, а при  $pH=10$  желтый, изменит цвет менее резко в желтый, причем не из красного, а из оранжевого. Изменение цвета из красного в оранжевый произойдет ранее этого скачка.

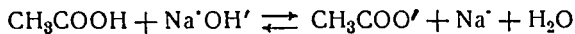
При титровании сильной щелочи сильной кислотой изменение окраски происходит в обратном порядке: для лакмуса из синей в красную, для фенолфталеина — из красной в бесцветную и для метилоранжевого — из желтой в оранжевую. Таким образом, при титровании сильной кислоты сильной щелочью в 0,2 н. растворах можно применять любые индикаторы с точками перехода от 4 до 10, так

как ошибка титрования будет не больше  $0,1\%$  (полкапли)  $0,2$  н. раствора. Вследствие такого резкого скачка рН при титровании цвет индикатора резко меняется.

Хотя при титровании сильной кислоты сильной щелочью метилоранжевый изменяет окраску менее резко, чем фенолфталеин, однако его применяют при таком титровании более часто, так как на него, в противоположность фенолфталеину, не влияет угольная кислота, поглощаемая из воздуха раствором щелочи.

При титровании более разбавленными растворами изменение окраски индикаторов может быть менее резко. Например, при титровании  $0,1$  н. растворами (вместо  $0,2$  н.) скачок титрования лежит при рН от  $4,3$  к  $9,7$ . Интервал метилоранжевого этим скачком почти не захватывается, а лежит в пределах титрования последними 4 каплями раствора NaOH, поэтому ошибка может быть более чем  $0,1\%$ . Однако, титрование разбавленными растворами позволяет более точно провести титрование меньших количеств вещества, так как, например, разница в 5 капель  $0,01$  н. раствора равноценна разности в полкапли  $0,1$  н. раствора. Для обычных титрований удобнее других  $0,2$  н. растворы.

*б) Слабая кислота титруется сильным основанием.* Точка эквивалентности такого титрования лежит при рН больше 7. Например, при взаимодействии:



точка эквивалентности лежит при рН =  $8,9$  (см. рис. 32). Скачок титрования соответствует изменению рН от 8 до 10. Для этого титрования в качестве индикатора пригоден фенолфталеин, так как интервал его перехода лежит в пределах рН от 8 до 10.

Изменение окраски индикатора около точки эквивалентности при титровании слабых кислот иногда происходит не резко, а через промежуточные цвета (в пределах 2—3 капель титрованного раствора). Поэтому определение точки окончания титрования затруднительно. В этом случае рекомендуется цвет титруемого раствора сравнивать с контрольным образцом, т. е. с окраской индикатора, соответствующей его окраске в точке эквивалентности.

Кроме фенолфталеина при титровании слабых кислот можно применять и другие индикаторы с интервалами перехода, лежащими выше 7 в промежутке скачка рН от 8 до 10. В данном случае пригоден тимолфталеин с точками перехода около 10 (интервал рН от  $9,4$  до  $10,6$ ).

Применение лакмуса возможно, но титрование с этим индикатором не дает точных результатов (переходная точка лежит при рН = 7), так как он меняет окраску несколько раньше точки эквивалентности (начиная от рН = 5). Следовательно, расход рабочего раствора будет меньше теоретически необходимого на  $0,2$  мл (см. табл. к рис. 32), что при обычно употребляемом объеме рабочего раствора дает ошибку приблизительно в  $1\%$ .

Нитрамин с точкой перехода при  $pH=12$  дает еще большую ошибку, примерно, в 2 мл.

Применять при титровании слабой кислоты метилоранжевый совершенно невозможно. Раствор слабой кислоты, например  $CH_3COOH$ , имеет  $pH=3$ , очень близкое к переходной точке метилоранжевого. Уже в начале титрования метилоранжевый начинает диссоциировать и приобретать желтую окраску. Рассмотрение кривой титрования (рис. 32) показывает, что изменение цвета метилоранжевого происходит в течение всего времени приливания первых 50% (10 мл) раствора  $NaOH$  (при 0 мл  $pH=3$  и при 10 мл  $pH=4,75$ ). Применение метилового красного также невозможно по причинам, указанным выше для метилоранжевого.

в) *Слабое основание титруется сильной кислотой* ( $pH$  точки эквивалентности меньше 7); например, аммиак титруется соляной кислотой (рис. 33) ( $pH$  точки эквивалентности равно 5,1, скачок титрования от  $pH=6$  до  $pH=4$ ). В противоположность предыдущему случаю видим, что титрование можно проводить с метилоранжевым, так как скачки титрования большинства слабых оснований захватывают интервал его перехода ( $pH$  от 4,4 до 3). Переход окраски будет происходить из желтой в оранжевую (а не красную), и поэтому титрование удобнее проводить, сравнивая титруемый раствор с заранее приготовленным образцом. Кроме метилоранжевого можно применять и другие индикаторы с интервалом перехода, лежащим ниже 7 (в промежутке  $pH$  от 6 до 4). Например, пригоден метиловый красный с интервалом перехода от 6,2 до 4,4. Однако, изменение цвета в данном случае не резко. Титрование с фенолфталеином дает совершенно искаженные результаты. Так, например, при титровании  $NH_4OH$  изменение цвета фенолфталеина начинается, когда оттитровано меньше 10%  $NH_4OH$ .

г) *Многоосновная кислота или смесь кислот титруются сильным основанием*. В данном случае имеется несколько точек эквивалентности (для каждого водорода кислоты). Например, для  $H_3PO_4$  (рис. 34):

1-я точка ( $\rightarrow K_1H_2PO_4$ )  $pH=4,5$

2-я точка ( $\rightarrow K_2HPO_4$ )  $pH=9,2$

первая точка обнаруживается с метилоранжевым, вторая — с фенолфталеином. Кривые титрования имеют ступени около каждой точки эквивалентности, однако, эти ступени не резки (особенно у второй точки). Поэтому обычно титрование многоосновных кислот производится не до полной нейтрализации всех водородных ионов, а только до образования кислых солей. Обычно все же это титрование не отчетливо и не точно, но в некоторых случаях, однако, когда первая константа диссоциации  $K_1$  по крайней мере в 10 000 раз больше, чем вторая— $K_2$ , титрование возможно с ошибкой только 0,5% (например, для  $H_2SO_3$ ,  $H_3PO_4$  и т. п.).



Аналогично, если титруется смесь сильной и слабой кислот (например, соляной и уксусной), то сначала будет оттитрована сильная кислота, а затем слабая. Чем слабее вторая кислота и чем меньше ее концентрация по сравнению с первой, тем резче скачок титрования (рН) около первой точки эквивалентности.

Те же рассуждения применимы и для многокислотных оснований (например  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. п.).

Титрование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  посредством  $\text{HCl}$  (рис. 35) аналогично титрованию двухкислотных оснований. Кривая титрования имеет также две ступени. Применяя метилоранжевый, титрование можно вести до второй точки эквивалентности (рН около 5). Изменение окраски в этом случае резко, так как скачок рН наблюдается приблизительно от 5 до 3,5. Титрование до первой точки эквивалентности (рН = 8,4) можно провести с фенолфталеином, однако, определение окончания титрования не четко, изменение цвета не резко, так как перегиб кривой плавный (кривая в интервале фенолфталеина лежит между 20 и 50%  $\text{HCl}$ ).

Кроме метилоранжевого и фенолфталеина иногда применяются и другие индикаторы. Особенно рекомендуется производить титрование со смешанными индикаторами, так как они имеют более отчетливую точку перехода.

## § 8. Ошибки титрования

Кроме случайных ошибок в объемном анализе имеются ошибки, связанные с несовершенством самого метода, — методические или систематические ошибки. Такие ошибки складываются из нескольких видов ошибок. Основная ошибка титрования заключается в том, что титрование заканчивают не точно в точке эквивалентности, а в другой, несколько отличающейся от нее, конечной точке титрования. Причины несовпадения точки эквивалентности с конечной точкой титрования различны: во-первых, капли рабочего раствора не бесконечно малы, и поэтому титрование не может быть закончено точно в точке эквивалентности; во-вторых, изменение окраски индикатора не точно совпадает с точкой эквивалентности и т. п.

Вычисление ошибок титрования производится аналогично приведенным выше (на стр. 272 и 283) примерам вычисления рН по количеству рабочего раствора, но в данном случае, наоборот, известным является рН, а неизвестным — количество рабочего раствора (если имеется кривая титрования, то ошибки титрования можно непосредственно находить на ней).

Предположим, требуется рассчитать ошибку титрования 0,1 н. раствора едкого натра 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжевого, если титрование заканчивается при изменении желтого цвета раствора в оранжевый, т. е. при рН = 4.

Точка эквивалентности этого титрования отвечает нейтральной реакции, т. е.  $\text{pH} = 7$ . Поэтому при  $\text{pH} = 4$  в растворе — избыток кислоты. Концентрация ионов водорода, полученных при диссоциации воды, будет вследствие избытка кислоты меньше, чем  $10^{-7}$  (например  $10^{-10}$ ).

Концентрация водородных ионов, полученных из кислоты, будет равна разности  $10^{-4} - 10^{-10} \simeq 10^{-4} = 0,0001$  *г-экв* на 1 л. Таким образом, практически все водородные ионы в растворе будут получены из кислоты, и так как степень диссоциации ее 100%, то избыток кислоты будет, следовательно, равен также 0,0001 *г-экв* на 1 л или 0,0001 *мг-экв* на 1 мл титруемого раствора.

Чтобы найти относительную ошибку титрования, надо это количество разделить на количество HCl, теоретически требуемое для нейтрализации. Так как растворы HCl и NaOH 0,1 н., то на каждый миллилитр первоначального раствора теоретически требуется 0,1 *мг-экв* HCl, если же учесть, что при титровании объем раствора увеличился приблизительно вдвое, то 1 мл титруемого раствора (в конце титрования соответствующий 0,5 мл первоначального раствора) требует не 0,1, а  $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$  *мг-экв* HCl. Таким образом ошибка титрования

равна  $\frac{0,0001 \cdot 100}{0,05} = 0,2\%$ . Например, при 20 мл первоначального раствора это составит 0,04 мл, т. е. около одной капли.

При титровании слабых кислот и слабых оснований несовпадение конечной точки титрования с точкой эквивалентности может дать большие ошибки, так как кривая не имеет такого резкого скачка, как при титровании сильных кислот и щелочей.

Приведем примеры вычисления ошибок титрования 0,1 н. уксусной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра.

При избытке раствора NaOH вычисления ведут лишь по концентрации ионов  $\text{OH}'$  (ср. предыдущий пример, а также пример 4 на стр. 284). Пусть, например, титрование заканчивают при  $\text{pH} = 10$  (т. е. при  $\text{pOH} = 4$ ) вместо 8,9. Концентрация избыточной щелочи равна концентрации гидроксильных ионов:  $[\text{OH}'] = 10^{-4}$  *мг-экв/мл* (концентрацией  $\text{OH}'$  из воды пренебрегаем). Так как в 1 мл титруемого раствора содержатся 0,5 мл первоначального раствора, в которых содержалось  $0,5 \cdot 0,1$  *мг-экв* уксусной кислоты, требовавших

столько же NaOH, то ошибка титрования равна  $\frac{10^{-4}}{0,05} \cdot 100 = +2\%$  (т. е. одна капля на 20 мл титруемого раствора).

При недостатке NaOH вычисления надо вести по константе диссоциации остающейся в избытке  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (или по константе гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Пусть, например, титрование заканчивается при  $\text{pH} = 7$ . В этом случае в растворе осталось некоторое количество ( $x\%$ ) неоттитрованной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (в точке эквивалентности  $\text{pH} = 8,9$ ). Практически вся она будет находиться в недиссоциированном виде.

Если при титровании объем раствора увеличивается приблизительно вдвое (точнее в  $2 - 2 \frac{x}{100}$  раза), то

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,1}{2} \cdot \frac{x}{100}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}'] = \frac{0,1}{2} \cdot \frac{100 - x}{100} \text{ (см. стр. 280 и 283).}$$

Подставив найденные значения концентраций в формулу константы диссоциации уксусной кислоты и зная, что эта константа  $K_{\kappa} = 1,8 \times 10^{-5}$ , после сокращения получим:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(100 - x) \cdot 10^{-7}}{x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда  $x = 0,6\%$  (при 20 мл раствора NaOH это составит 0,12 мл, т. е. около 3 капель).

Кроме ошибки, которая вычисляется, как показано, из уравнения реакции данного титрования, в ошибку титрования входят ошибки, обусловленные различными побочными явлениями:

1) добавленный индикатор является кислотой и требует на свою нейтрализацию некоторого дополнительного количества щелочи («ошибка на индикатор»);

2) действительное течение реакции может иногда не вполне соответствовать уравнению, по которому производится вычисление, вследствие побочных реакций, вследствие адсорбции растворенных веществ осадками и т. п.;

2) примеси как в титруемом растворе, так и в рабочем требуют дополнительной нейтрализации. Так, например, раствор NaOH может содержать  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (см. стр. 319, п. 4.).

При правильном проведении рекомендуемых методов эти ошибки невелики.

От ошибок титрования следует различать *погрешность титрования* (титрационная точность). Под этим понимается не допущенная при титровании ошибка, а пределы, в которых могут при данных условиях (например при данном объеме капли титруемого раствора и при данном индикаторе) заключаться ошибки титрования. Эта величина характеризует воспроизводимость титрования; она является обратной скачку титрования и количественно выражается пределами ошибок титрования  $\Delta q$  при допуске отклонении pH ( $\Delta \text{pH}$ ) от точки эквивалентности.

Например: при титровании 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  с метилоранжевым, при допуске отклонения pH между 4 и 3, погрешность лежит в пределах от 0,1 до 1% (см. рис. 33).

Погрешность титрования имеет особое значение при выборе индикатора.

Уточняя все изложенное выше, можно сказать: *индикатор и условия его применения надо выбирать так, чтобы наблюдаемый интервал превращения индикатора не превышал допускаемой погрешности титрования*. Наблюдаемые границы рН, в которых происходит изменение окраски, можно сделать меньше интервала индикатора; для этого применяют образцы окрашенных растворов, так называемые «свидетели». Например, титрование с метилоранжевым можно заканчивать не в интервале 3,1—4,4, а в интервале 4—4,4.

Кроме того, что конечная точка титрования не совпадает с точкой эквивалентности, в ошибку титрования входят ошибки из-за того, что измерительные сосуды не абсолютно точны и измерение объемов производится с некоторой погрешностью (см. стр. 238 и 245).

### Формулы для вычисления ошибок титрования

В приведенных выше примерах были показаны лишь общие принципы вычисления ошибок титрования и при том лишь для простейших случаев. Возможно вывести общие формулы для вычисления ошибок любого титрования, т. е. не только для простых, но и для сложных случаев титрования.

По существу приведенные выше уравнения кривых титрования (см. стр. 293) пригодны для вычисления любых точек кривой, а следовательно и для вычисления точек, лежащих около точки эквивалентности, и в частности для вычисления ошибок титрования.

Например, если в точке титрования  $q = 99,90\%$ , то, очевидно, ошибка титрования равна  $99,9 - 100,0 = -0,1\%$ .

Удобнее для вычисления ошибок титрования видоизменить уравнения кривых так, чтобы непосредственно вычислялось не  $q$ , а ошибка  $\Delta$ , равная, например, для первой точки эквивалентности ( $q - 100$ ), для второй ( $q - 200$ ) и т. п.

Тогда получим для реакций нейтрализации следующие формулы для вычисления ошибок титрования различных кислот раствором сильной щелочи.

#### 1. Сильная кислота

$$\Delta = \frac{100}{n} ([\text{ОН}'] - [\text{Н}']). \quad (1)$$

#### 2. Слабая одноосновная кислота

$$\Delta = \frac{100}{n} ([\text{ОН}'] - [\text{Н}'] - \frac{n}{1 + K_v}). \quad (2)$$

#### 3. Многоосновная кислота

а) при нейтрализации до первой точки эквивалентности

$$\Delta = \frac{100}{m} ([\text{ОН}'] - [\text{Н}'] + m \cdot \frac{K_1 K_2 v^2 + 2K_1 K_2 K_3 v^3 - 1}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2 + K_1 K_2 K_3 v^3}) \quad (3)$$

б) для нейтрализации до второй точки эквивалентности

$$\Delta = \frac{100}{m} ([\text{ОН}'] - [\text{Н}'] - m \frac{K_1 v - K_1 K_2 K_3 v^3 + 2}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2 + K_1 K_2 K_3 v^3}) \quad (3a)$$

#### 4. Смесь одноосновных кислот НА и НВ

а) для первой точки эквивалентности

$$\Delta = \frac{100}{m_{\text{НА}}} ([\text{ОН}'] - [\text{Н}'] - m_{\text{А}} \cdot \frac{1}{1 + K_1 v} + m_{\text{В}} \cdot \frac{K_{\text{В}} v}{1 + K_{\text{В}} v}) \quad (4)$$

б) для второй точки эквивалентности

$$\Delta = \frac{100}{m_{\text{НВ}}} \left( [\text{ОН}'] - [\text{Н}'] - m_{\text{А}} \frac{1}{1 + K_1 v} - m_{\text{В}} \frac{1}{1 + K_2 v} \right). \quad (4a)$$

Для любого случая титрования

$$\Delta = \frac{100}{m_{\text{т}} \cdot e} \left( [\text{ОН}'] - [\text{Н}'] - \sum_1^n m_n \frac{e + (e-1) \cdot K_1 v + (e-2) \cdot K_1 K_2 v^2 + (e-3) \cdot K_1 K_2 K_3 v^3}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2 + K_1 K_2 K_3 v^3} \right) \quad (5)$$

где  $e$  — ступень, до которой кислота нейтрализуется в данной точке (например, при нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $e = 2$ ; для кислоты, не титруемой в данной точке,  $e = 0$ ;  $m_{\text{т}}$  — молярность кислоты, для которой принято в точке эквивалентности  $q = 100\%$ ;  $m_n$  — молярность кислоты, для которой берется данное слагаемое суммы.

В формулах  $\Delta$  дано в процентах первой кислоты, для которой  $q$  в точке эквивалентности принята за 100. Для вычисления  $\Delta$  в процентах к другой концентрации или к другой ступени титрования результат следует соответственно пересчитать, умножив на  $\frac{m_1}{m_2}$  или для смеси кислот на  $\frac{m_{\text{А}}}{m_{\text{А}} + m_{\text{В}}}$ .

Учитывая увеличение объема при титровании, надо вместо  $m$  подставить

$$m' = m : \left( 1 + \sum \frac{\alpha \cdot m}{\beta \cdot M} \right), \quad (6)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  коэффициенты уравнения, а  $M$  — молярность рабочего раствора. Впрочем эти поправки обычно незначительны.

Для вычисления ошибок титрования различных оснований растворов сильной кислоты следует везде заменить  $[\text{Н}']$  на  $[\text{ОН}']$  и наоборот. Соответственно  $v = \frac{1}{[\text{ОН}']}$ .

Если титруется гидролизуемая соль, то вместо константы диссоциации в формулы надо подставлять константу гидролиза соли.

Рассмотрим несколько примеров вычисления ошибок титрования по приведенным формулам.

1. Если 0,1 н. раствор  $\text{HCl}$  титруется 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 10$ , то ошибка титрования с поправкой на увеличение объема вычисляется по формулам (6) и (1).

$$m' = 0,1 : \left( 1 + \frac{1 \cdot 0,1}{1 \cdot 0,1} \right) = 0,05 \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{1}{0,05} \cdot (10^{-4} - 10^{-10}) = 0,050\%. \quad (1)$$

Если в растворе присутствует  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вычисления надо вести, как для смеси двух кислот (см. пример 5).

2. При титровании 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 7$ , по формулам (2) и (6).

$$\Delta = \frac{100}{0,05} \left( 10^{-7} - 10^{-7} - \frac{0,05}{1 + 0,8 \cdot 10^{-6} \cdot 10^7} \right) = 0,56\%.$$

3. При титровании 0,1 м.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 4,3$  (т. е. до изменения окраски метилоранжевого на 75%) по формуле (3а)

$$\Delta = \frac{100}{0,05} \left( 2 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-5} + 0,05 \frac{0,187 + 16,4 \cdot 10^{-10} - 1}{1 + 150 + 0,187 + 8,2 \cdot 10^{-10}} \right) = -0,64\%.$$

где  $[H'] = 5 \cdot 10^{-5}$ , т. е.  $v = 2 \cdot 10^{+4}$ ,  $K_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$  и  $K_3 = 2.2 \cdot 10^{-13}$  и следовательно  $K_1 v = 150$ ;  $K_1 K_2 v^2 = 0.187$  и  $K_1 K_2 K_3 v^3 = 8.2 \cdot 10^{-10}$ .

4. При титровании 0,1 м. щавелевой кислоты ( $K_1 = 5.9 \cdot 10^{-2}$  и  $K_2 = 6.4 \cdot 10^{-5}$ ) в присутствии 0,1 н.  $CH_3COOH$  до первой точки эквивалентности щавелевой кислоты при  $pH = 3$  ошибка составит 4,1%.

По формуле (5)

$$\Delta = \frac{100}{m'_{щав}} \left( [OH'] - [H'] - m'_{щав} \frac{1 - K_1 K_2 v^2}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2} + m'_{укс} \frac{Kv}{1 + Kv} \right) =$$

$$= \frac{100}{0,05} \cdot \left( 10^{-11} - 10^{-3} - 0,05 \frac{1 - 3,78}{1 + 59 + 3,78} + 0,05 \frac{0,018}{1 + 0,018} \right) = 4,1\%$$

5. Аналогично рассчитывается ошибка титрования соляной кислоты раствором  $NaOH$  в присутствии  $NH_4Cl$ .

По формуле (5)

$$\Delta = \frac{100}{m'} \left( [OH'] - [H'] + m_{NH_4} \cdot \frac{Kv}{1 + Kv} \right),$$

где  $K$  — константа гидролиза  $NH_4Cl$ , равная  $\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .

При титровании  $HCl$  до  $pH = 10$  (см. пример 1), если в растворе имеется 0,1 н.  $NH_4Cl$ , то ошибка, титрования составит около 100%, т. е. титрование до  $pH = 10$  в данном случае совершенно неправильно.

6. Ошибка титрования общего количества щавелевой и уксусной кислот при концентрации каждой из них 0,1 н. до  $pH = 7$  также определяется из формулы 5

$$\Delta = \frac{100}{m_{щав} + m_{укс}} \left( [OH'] - [H'] + m_{щав} \frac{2 - K_1 v}{1 + K_1 v + K_1 K_2 v^2} + m_{укс} \frac{1}{1 + Kv} \right)$$

$$m_{укс} = m_{щав} = \frac{1}{3} \cdot 0,1; \quad K_1 v = 5,9 \cdot 10^{+5}; \quad K_1 K_2 v^2 = 3,78 \cdot 10^{+8} \text{ и } Kv = 180$$

следовательно  $\Delta = +0,36\%$

## § 9. Задачи

1. Вычислить  $pH$  для 0,2 н. раствора  $H_2SO_4$  и для 0,005 н. раствора  $KOH$ .  
 Ответ: 0,7 и 11,7 (см. стр. 272).

2. Какова концентрация  $HCl$ , если  $pH = 1,6$ , и какова концентрация  $KOH$ , если  $pH = 13,4$ ?

Ответ: 0,025 и 0,25.

3. Вычислить  $pH$  для 0,15 н. раствора  $CH_3COOH$ , если  $K_x = 1,86 \cdot 10^{-5}$ .

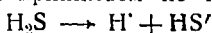
Ответ: 2,77 (см. пример 1 на стр. 282).

4. Какова концентрация  $NH_4OH$ , если  $pH$  раствора = 11,2 и  $K_0 = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ?

Решение:  $pOH = -\lg [OH'] = 14 - 11,2 = 2,8$ ;  $\lg [OH'] = -2,8 = \bar{3},2$   
 $[OH'] = 0,0016$  и из выражения константы диссоциации:

$$C = \frac{[OH']^2}{K} = 0,15 \text{ н.}$$

5. Вычислить величину рН для 0,1 н. раствора  $H_2S$  ( $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$ ). Диссоциацию принимаем по первой ступени (ср. стр. 290).



$$[H^+] = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1}}$$

Ответ: 4,12.

6. Вычислить степень диссоциации муравьиной кислоты  $HCOOH$  в 0,2 мол. растворе ( $K_{диссо} = 2 \cdot 10^{-4}$ ).

Решение:  $\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{\sqrt{KC}}{C}$  (см. стр. 290).

Ответ:  $\alpha = 3,16\%$ .

7. Вычислить рН для эквивалентных количеств  $HNO_2$  и  $NaOH$  в 0,1 н. растворе их.

Ответ: 8,2 (см. пример 2 на стр. 282,  $K_{HNO_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ ).

8. Какова величина рН и степень гидролиза в 0,1 н. раствора  $NH_4Cl$ ?

Ответ: 5,13 и 0,007%.

9. Вычислить рН 0,1 н.  $NaHCO_3$ , если степень гидролиза равна 0,0002%.

Ответ: рН = 8,3.

10. К 20 мл 0,1 н. раствора  $HCl$  добавлено 19,5 мл 0,15 н. раствора  $NaOH$ . Вычислить рН раствора (стр. 272).

Ответ: 12,4 (избыток  $NaOH$  — 0,92 мг/экв в объеме 39,5 мл).

11. К 20,8 мл 0,11 н. раствора муравьиной кислоты ( $K = 2 \cdot 10^{-4}$ ) добавлено 20 мл 0,1 н. раствора  $NaOH$ . Вычислить рН раствора (ср. стр. 283).

Ответ: 4,54.

12. Определить рН в растворе, который бесцветен от фенолфталеина и окрашен в синий цвет от лакмуса.

Ответ: рН = 8.

13. Определить рН раствора желтого от метилоранжевого и красного от лакмуса.

Ответ: рН = 4,4 — 5.

14. Какой индикатор следует взять для титрования 0,1 н. муравьиной кислоты ( $K = 2 \cdot 10^{-4}$ ) посредством 0,1 н. раствора  $NaOH$ . Предварительно вычислить рН для точки эквивалентности.

Ответ: рН = 8,35; скачок титрования до 10; индикатор фенолфталеин.

15. Какая получится ошибка в предыдущем случае, если титровать 20 мл 0,1 н. раствора муравьиной кислоты с метилоранжевым до рН = 4?

Ответ: Около —50%, т. е. останется 10 мл кислоты (стр. 283).

16. Какой индикатор следует взять при титровании 0,1 н. раствора  $HCl$  0,1 н. раствором  $NaOH$ , если в растворе  $HCl$  присутствует  $NH_4Cl$  в количестве 1 г-экв/л?

Ответ: рН точки эквивалентности равен 5,13; метиловый красный.

17. Какой индикатор следует взять для титрования  $H_2S$  до  $HS'$ ?

Ответ: Нитрамин; рН = 11.

18. Рассчитать константу диссоциации тропеолина, как основания, по его интервалу рН от 1,3 до 3,2 (средняя точка 2,5).

Ответ:  $3,2 \cdot 10^{-12}$ .

19. Рассчитать ошибку титрования 20 мл 0,01 н. раствора аммиака 0,01 н. раствором соляной кислоты до рН = 4 и до рН = 7.

Ответ: +2% и —0,6% или +0,40 мл и —0,12 мл.

20. Рассчитать ошибку титрования 0,1 мол. раствора фосфорной кислоты 0,1 н. раствором  $NaOH$  до рН = 10, считая, что титрование идет до  $Na_2HPO_4$ .

Ответ: 0,49% (см. стр. 313, пример 3; по формуле 3а).

21. Рассчитать ошибку титрования 0,1 н.  $HCl$  в присутствии 0,1 н.  $NH_4Cl$  0,1 н. раствором  $NaOH$  до рН = 7.

Ответ: +56% (см. 5, стр. 313).

Избыток щелочи тратится на нейтрализацию  $NH_4Cl$ .



## Глава V

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

## § 1. Приготовление рабочих растворов

Прежде чем приступить к выполнению объемно-аналитических определений, нужно приготовить измерительные сосуды, для чего необходимо подвергнуть тщательному промыванию бюретки, колбы и пипетки (см. стр. 235), проверить калибровку бюреток и измерить соотношение пипетки с мерной колбой (см. стр. 175 и 243).

Для титрования щелочей и веществ щелочного характера применяется рабочий раствор какой-либо кислоты (обычно раствор  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): для титрования кислот или веществ кислотного характера применяется рабочий раствор щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и в некоторых случаях  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). Концентрации рабочих растворов могут быть различные. Применением для титрования 1,0 н. растворов хотя и достигается резкое изменение цвета индикатора от последней капли титрованного раствора, но полученные результаты могут быть неточными, так как последняя капля раствора такой концентрации несет в себе большой избыток реагирующего вещества. Навески титруемого вещества должны быть большими. Поэтому обычно для работы употребляют 0,1 н. или 0,2 н. растворы (см. стр. 306).

0,2 н. раствор  $\text{HCl}$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) готовится разбавлением концентрированной соляной кислоты плотн. 1,19 (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотн. 1,84) дистиллированной водой. Концентрация исходной кислоты, а следовательно и полученного раствора, известна с точностью до 1—5%, и поэтому после приготовления раствора концентрация его должна определяться более точно (см. стр. 320).

В случае необходимости можно приготовить раствор точной концентрации, если исходить из так называемой постоянно кипящей смеси  $\text{HCl}$  с водой. Дело в том, что при выпаривании соляной кислоты сначала перегоняется либо  $\text{HCl}$ , либо вода, в зависимости от преобладания того или иного компонента. Далее испаряется одновременно и вода и  $\text{HCl}$  в определенной пропорции в зависимости от атмосферного давления. Если собрать этот перегон, то концентрация полученного раствора будет известна точно (так, например, при 760 мм рт. ст. 180,19 г перегона содержат 1 грамм-молекулу  $\text{HCl}$ ). Соответственным разбавлением водой можно получить раствор требуемой концентрации.

0,2 н. раствор  $\text{NaOH}$  готовится растворением едкого натра в определенном количестве воды.

Продажный едкий натр содержит некоторое количество карбоната и гигроскопической воды, вследствие чего концентрация раствора может быть вычислена лишь приблизительно.

Кроме того следует иметь в виду, что наличие в полученном растворе едкого натра некоторого количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  изменяет условия применения индикатора (см. ниже). Особые затруднения возникают при титровании с фенолфталеином. Для титрования слабых

кислот (а для этого необходим фенолфталеин) следует поэтому иметь раствор щелочи, не содержащий примеси карбоната. Это возможно осуществить, употребляя титрованный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , но можно приготовить также и раствор  $\text{NaOH}$ , не содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Растворы щелочей должны предохраняться от поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха. Бюретки лучше герметически присоединить к бутылки с запасным раствором так, чтобы при налипании рабочего раствора в бюретку и выливании его из бюретки воздух, попадающий в бутылку, предварительно освобождался от  $\text{CO}_2$ , проходя через склянку с раствором щелочи или через трубку, наполненную натронной известью (см. рис. 29, стр. 242).

Часто готовят 1,0 н. раствор едкого натра простым растворением продажного едкого натра в воде; такой раствор не свободен от углекислоты. Для получения 0,2 н. раствора его разбавляют водой.

Для приготовления раствора  $\text{NaOH}$ , не содержащего  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , можно применять различные способы:

- 1) продажный едкий натр очищают спиртом;
- 2) готовят насыщенный раствор  $\text{NaOH}$ ; в таком растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не растворяется; полученный раствор разбавляют прокипяченной дистиллированной водой (для данной цели  $\text{KOH}$  не пригоден);
- 3) по известковому способу 1,1 н. раствор продажного едкого натра взбалтывается с известковым молоком (на 1 л 50—80 мл); через несколько дней сливают (сифонируют) прозрачный раствор, не содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и разбавляют водой до требуемой концентрации; к раствору щелочи вместо  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можно прибавлять  $\text{BaCl}_2$ ;
- 4) можно также готовить раствор  $\text{NaOH}$  путем растворения металлического натрия в абсолютном спирте с последующим разбавлением водой до требуемой концентрации.

Приготовление раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  производится из продажного едкого барита, для чего предварительно готовится его насыщенный раствор ( $\text{BaCO}_3$  в таком растворе не растворяется). Затем дают отстояться, сливают прозрачный раствор и разбавляют прокипяченной водой, не содержащей  $\text{CO}_2$ . При остывании необходимо защищать раствор от воздуха натронной известью. В раствор добавляют  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , уменьшая таким образом растворимость  $\text{BaCO}_3$ .

## § 2. Определение концентраций рабочих растворов

Титр кислоты ( $\text{HCl}$ ) определяется по химически чистым щелочным веществам: например, по безводной соде ( $\text{NaCO}_3$ ), по буре —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и т. п.

Титр раствора щелочи можно определить по раствору кислоты известной концентрации. Для этого определенный объем одного раствора титруют другим или, как говорят, устанавливают *объемное соотношение* обоих растворов. Так как определение титра кислоты сложнее, чем определение объемного соотношения между кислотой и щелочью (первое связано с необходимостью взятия навесок), то лучше начинать работу с более простой операции, т. е. с определения объемного соотношения растворов. Когда же будут получены удовлетворительные результаты и выработаны правильные приемы титро-

вания, переходят к более сложному определению титра кислоты. Вычисление титра щелочи, очевидно, может быть сделано лишь после определения титра кислоты.

Чтобы не терять времени на высушивание соды, перед определением объемного соотношения химически чистую соду ставят в бюксе или тигле в сушильный шкаф с температурой в  $180^\circ$  на 2—3 часа.

Определение объемного соотношения кислоты и щелочи. Прежде чем приступить к титрованию, следует еще раз внимательно просмотреть правила подготовки к титрованию, самого титрования и отсчетов по бюретке (см. стр. 238—242).

Прежде чем наливать раствор до верха бюретки, ее необходимо промыть несколько раз небольшими порциями рабочего раствора, чтобы концентрация раствора в бюретке была одинаковой с концентрацией раствора в бутылки. Затем в бюретки наливают растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (раствор  $\text{NaOH}$  нельзя наливать в бюретку со стеклянным крапом).

Далее надо отмерить бюреткой в коническую колбу 25,00 мл раствора  $\text{HCl}$ .

Раствор надо приливать постепенно, начиная от нуля бюретки; измерение объема надо производить с точностью до сотых долей миллилитра. Затем надо добавить к отмеренной порции раствора 2 капли 0,05%-ного раствора метилоранжевого. Титрование необходимо вести раствором  $\text{NaOH}$  до первого перехода окраски в желтую ( $\text{pH} = 4,5$ ) медленно (отнюдь не струей). Под конец титрования раствор подают даже не целыми каплями, а частями их. Окраску рекомендуется сравнивать с образцом. Отчет израсходованного раствора  $\text{NaOH}$  необходимо вести с точностью до сотых долей миллилитра и затем вычислить, сколько миллилитров кислоты прореагировало с 1 мл  $\text{NaOH}$ , т. е. определить отношение  $\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$ .

Определение повторяют несколько раз. При определении следует брать различные объемы титруемой соляной кислоты (например 21,00 мл, 23,00 мл и т. д.). Расхождение между отдельными результатами определений  $\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$  не должно быть больше 0,1%; в противном случае определение повторяют.

Пример записи определения:

| $V_{\text{HCl}}$ | $V_{\text{NaOH}}$ | $\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$ |
|------------------|-------------------|--|
| 20,00            | 19,70             | 1,015                                    |
| 22,00            | 21,75             | 1,011                                    |
| 24,00            | 23,75             | 1,010                                    |
| 26,00            | 25,72             | 1,011                                    |
| 28,00            | 27,73             | 1,010                                    |

Среднее . . . 1,0105  $\approx$  1,011

Первое титрование в расчет не принято, так как отклоняется от остальных на  $0,4^0\%$ .

При определении объемного соотношения между кислотой и щелочью надо принимать во внимание следующие условия применения индикаторов.

1) Титрование  $\text{HCl}$  посредством  $\text{NaOH}$  может служить примером титрования сильной кислоты сильной щелочью. Около точки эквивалентности ( $\text{pH} = 7$ ) скачок титрования очень велик. Одна капля щелочи около точки эквивалентности изменяет  $\text{pH}$  от 4 до 10. Таким образом, для титрования можно применять любой индикатор с точками перехода в этом интервале; на практике чаще всего употребляются метилоранжевый и фенолфталеин.

2) Для определения титра  $\text{NaOH}$  по раствору  $\text{HCl}$  можно поступать двояким образом: либо измеренный объем кислоты титровать щелочью до изменения оранжевого цвета метилоранжевого в желтый, либо, наоборот, измеренный объем щелочи титровать кислотой до изменения желтого цвета в оранжевый (необходимо придерживаться все время одного способа). В первом случае титрование заканчивается с небольшим избытком щелочи; во втором же — с небольшим избытком кислоты. Ошибки титрования таким образом почти одинаковы ( $0,2^0\%$ , см. стр. 245), но имеют различный знак.

Несколько меньшая ошибка имеет место при титровании кислоты щелочью, так как достигаемый желтый цвет метилоранжевого лежит ближе к  $\text{pH} = 7$ , чем оранжевый. Но, с другой стороны, переход от оранжевого цвета к желтому труднее уловить, чем обратный — от желтого к оранжевому.

Рабочий раствор  $\text{NaOH}$  служит для определения различных кислот. Так как титр  $\text{NaOH}$  определяется по раствору  $\text{HCl}$ , то в величину определяемого количества кислоты входят три ошибки: ошибка определения титра  $\text{HCl}$ , ошибка определения титра  $\text{NaOH}$  и, наконец, ошибка определения количества кислоты. Две из них обычно компенсируют друг друга (см. стр. 245).

Например, титр  $\text{HCl}$  определяется по соде ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), титрование заканчивается небольшим избытком кислоты приблизительно в  $0,02 \text{ мл}$  ( $1/2$  капли), что составит на  $20 \text{ мл}$  кислоты  $0,1^0\%$ . Так как затраченный объем входит при вычислении титра в знаменатель, то ошибка будет отрицательная:  $\Delta T = -0,1^0\%$ , т. е. полученный титр кислоты будет на  $0,1^0\%$  меньше истинного.

Если при определении титра  $\text{NaOH}$  измеренный объем раствора  $\text{NaOH}$  титруют кислотой до изменения желтого цвета метилоранжевого в оранжевый, т. е. до обнаружения избытка кислоты, в  $0,02 \text{ мл}$ , то положительная ошибка этого титрования почти компенсирует отрицательную ошибку титра. Таким образом  $T_{\text{NaOH}}$  будет почти точен. При титровании определяемой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствором  $\text{NaOH}$  до изменения оранжевого цвета метилоранжевого в желтый — избыток щелочи составит также  $0,1^0\%$ .

Если же определение титра щелочи ведут наоборот, т. е. измеренный объем кислоты титруют щелочью, то ошибки в титре  $\text{NaOH}$  не компенсируются, а суммируются. В этом случае при определении титра кислоты

щелочью половина ошибки в титре NaOH компенсируется избытком NaOH при титровании.

Это соответствует формулам ошибок, приведенным на стр. 24.

В данном случае количество серной кислоты (*мг-экв*)

$$q = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \frac{V_1}{V_2} \cdot V_{\text{NaOH}} = \frac{n}{\mathfrak{E} \cdot V_{\text{HCl}}} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

где  $V_{\text{HCl}}$  — объем соляной кислоты при титровании навески соды  $n$ ,  $V_1$  и  $V_2$  — объемы HCl и NaOH при определении объемного соотношения;  $V_{\text{NaOH}}$  — объем щелочи, пошедший на титрование  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\mathfrak{E}$  — эквивалентный вес  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Относительная ошибка:

$$\Delta q = \Delta n - \Delta V_{\text{HCl}} + \Delta V_1 - \Delta V_2 + \Delta V_{\text{NaOH}}.$$

Если рассматривать только погрешность титрования, т. е. погрешность при определении объема рабочего раствора, которым производится титрование, и пренебречь ошибкой взвешивания навески соды и ошибкой измерения объема титруемого раствора, то получим в первом случае  $\Delta q = -\Delta V_{\text{HCl}} + \Delta V_1 + \Delta V_{\text{NaOH}}$  и во втором  $\Delta q = -\Delta V_{\text{HCl}} - \Delta V_2 + \Delta V_{\text{NaOH}}$ .

Таким образом и в том и в другом случае две ошибки с разными знаками компенсируют друг друга.

3) При титровании особенно с метилоранжевым удобно пользоваться образцом той или иной окраски индикатора для сравнения. Например, желтый «водный» цвет получается смешением 50 мл воды с 2 каплями метилоранжевого. Для получения оранжевого оттенка к такому раствору прибавляют  $1\frac{1}{2}$  капли кислоты (0,2 н).

Еще лучше после первого ориентировочного титрования пользоваться в качестве свидетеля оттитрованным до желтой окраски раствором, добавив к нему небольшой избыток (1—2 капли) раствора щелочи.

При титровании не следует добиваться получения определенного оттенка окраски, надо лишь найти тот момент титрования, когда происходит наиболее резкое изменение окраски раствора. Поэтому при титровании щелочи кислотой, в присутствии метилоранжевого, лучше брать образец окрашенный не в оранжевый цвет, а в желтый и наблюдать первое резкое изменение окраски титруемого раствора в оранжевую, что легко обнаружить при сравнении окраски титруемого раствора с окраской образца.

4) Часто раствор NaOH не свободен от  $\text{CO}_2$ . Кроме того во время титрования этого раствора  $\text{CO}_2$  (а также пары других кислот) из воздуха связывается со щелочью. Образующийся карбонат будет также реагировать с кислотой (в две стадии, сперва до  $\text{NaHCO}_3$ , затем до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). В этом случае титрование с фенолфталеином сложно. Условия титрования зависят от порядка титрования.

При приливании щелочи к кислоте, вследствие того, что в реакционной колбе находится избыток кислоты, примесь карбоната, находящаяся в каждой капле щелочи, нейтрализуется полностью до  $\text{CO}_2$ , и таким образом в данной смеси одна молекула  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  реагирует как две молекулы NaOH. Большая часть  $\text{CO}_2$  улетучивается. При титровании с метилоранжевым  $\text{CO}_2$  не влияет

на результат, при титровании же с фенолфталеином остаток  $\text{CO}_2$  будет титроваться обратно щелочью как одноосновная кислота, и таким образом расход щелочи будет несколько большим. Обычно эта величина ничтожна, и ошибка титрования невелика.

Если же титрование вести раствором кислоты, приливая его к раствору  $\text{NaOH}$ , то поглощение  $\text{CO}_2$  и других кислых паров щелочью из воздуха будет происходить сильнее, чем при обратном титровании кислоты щелочью. Кроме того процесс нейтрализации при таком титровании будет сложнее. Примесь карбоната будет нейтрализоваться только после полной нейтрализации щелочи. Нейтрализация последней будет идти постепенно (сперва до  $\text{NaHCO}_3$  и затем до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). При титровании с метилоранжевым точка его перехода совпадает с полной нейтрализацией всей щелочи и всей соды. При титровании же с фенолфталеином последний меняет свой цвет, когда будет нейтрализована только половина  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Так, например, если в растворе  $\text{NaOH}$  содержится 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то на данный объем  $\text{NaOH}$  при титровании его с фенолфталеином расходуется на 0,50% меньше, чем при титровании до полной нейтрализации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с метилоранжевым. Если же раствор под конец титрования кипятить, то  $\text{NaHCO}_3$  разрушается, и титрование можно продолжать до полной нейтрализации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В последнем случае удобнее предварительно приливать точно отмеренный избыток кислоты, прокипятить раствор, а затем оттитровать остаток кислоты.

*Определение концентрации соляной кислоты* в большинстве случаев производится по соде.\* Теоретическая сторона титрования соды соляной кислотой разобрана выше (стр. 292 и 308). Как уже отмечалось, вследствие того, что сода гидролизуеться в две ступени, кривая титрования имеет два скачка. Полная нейтрализация соды отвечает скачку рН от 5 к 3,5 и таким образом при титровании могут быть применены метилоранжевый, метиловый красный и подобные им индикаторы. Выделяемая при титровании угольная кислота ослабляет скачок титрования; поэтому изменение окраски индикатора происходит недостаточно резко. Титрование происходит отщелачивее, если перед его окончанием удалить из раствора угольную кислоту кипячением и затем охладить раствор. Особенно это необходимо при титровании с метиловым красным, так как его интервал лежит в менее кислой области (4,4—6,2), чем интервал метилоранжевого (3,1—4,4); титрование соды с метиловым красным на холоду дает неверные результаты.

Определение титра  $\text{HCl}$  по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с метилоранжевым производится следующим образом. Химически чистую соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  высушивают при  $180^\circ$  в сушильном шкафу в течение 2—3 часов,\*\* затем отвешивают точно на аналитических весах 4—5 навесок высушенной

---

\* Химически чистый безводный карбонат натрия может быть получен прокаливанием химически чистого бикарбоната (гидрокарбоната) натрия в фарфоровом или лучше в платиновом тигле на песочной бане или в электрической муфельной печи в течение одного часа при  $270\text{—}300^\circ$ .

\*\* После высушивания соду хранят в эксикаторе в маленькой пробирке, закрытой пробкой. Если пробка была корковая, то перед взвешиванием ее нужно заменить другой, не лежавшей в эксикаторе (ср. стр. 127).

Вместо высушивания соду можно прокалить в тигле (на песочной бане) при  $270\text{—}300^\circ$ .



соды по 0,2—0,25 г (что соответствует 20—25 мл 0,2 н. HCl), после чего навески растворяют в воде (приблизительно 20—30 мл) и добавляют 2 капли метилоранжевого (0,05%). Полученный раствор титруют постепенно 0,2 н. раствором HCl до первого заметного изменения желтой окраски в оранжевую. Ошибка в данном случае может быть около 0,02 мл.

Полезно перед окончанием титрования нагреть раствор до кипения, встряхиванием удалить угольную кислоту и затем охладить. В этом случае изменение окраски индикатора при окончании титрования более отчетливо.

Для сравнения полученных результатов надо вычислить отношения навесок к соответствующим объемам  $n/V$  (т. е.  $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ). Далее, отбросив значения, имеющие отклонения от других значений более чем на 0,3%, из оставшихся находят среднее и затем его перечисляют на нормальность или обычный титр. Рекомендуются форма записи определения титров, показанная на стр. 322.

Определение титра при работе с полумикробюреткой принципиально не отличается от определения титра с обычной бюреткой. Необходимо лишь соответственно уменьшить количество вещества и взять меньшую посуду. Приемы титрования должны быть более тщательными (см. стр. 242).

Для того, чтобы при титровании шло 3—5 мл 0,2 н. раствора HCl, навеска соды должна быть 30—50 мг. Если пользоваться в этом случае обычными весами, то ошибка взвешивания будет слишком велика ( $\sim 1\%$ ); поэтому точнее взять навеску в 150—250 мг, разбавить ее в колбе на 50 мл, и для титрования брать по 10 мл этого раствора. Естественно, что колба и пипетка должны быть точно соизмерены.

Для определения титра соды, а также для определения объемного соотношения кислоты и щелочи полумикрометодом количество добавляемого метилоранжевого должно быть равно 1 капле 0,02% раствора его.

Титрование соды соляной кислотой с фенолфталеином прямым методом до  $\text{NaHCO}_3$  неприменимо (стр. 308), однако возможно обратное титрование до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Для этого к навеске соды приливают измеренное количество HCl и, после удаления  $\text{CO}_2$  кипячением, остаток HCl оттитровывают раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

При определении титра соляной кислоты, кроме  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , можно пользоваться и другими химически чистыми веществами:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  (известковый шпат),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{HgO}$  и т. п. Вместо химически чистой соды можно взять навеску  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и прокалить ее до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Оксалат натрия является исходным веществом для определения титра  $\text{KMnO}_4$ . Это позволяет объединять титр HCl с титром  $\text{KMnO}_4$ . Кроме того, эта соль легко получается кристаллической и безводной и в противоположность соде негигроскопична.



# Форма записи определения титра раствора HCl и титра раствора NaOH

## Одна страница тетради

Концентрация раствора HCl  
Определение по соде

$$\Xi = \frac{106,00}{2} = 53,00$$

| Вес<br>пробирки | № | Навеска<br>$n$<br>мг | $V$<br>мл | $n/V$ |
|-----------------|---|----------------------|-----------|-------|
| 8,3472          | 1 | 223,5                | 21,33     | 10,48 |
| 8,1237          | 2 | 214,7                | 20,55     | 10,45 |
| 7,9090          | 3 | 193,0                | 19,05     | 10,13 |
| 7,7160          | 4 | 207,6                | 19,83     | 10,47 |
| 7,5084          |   |                      |           |       |

Допустимое расхождение — 0,30%,  
т. е.  $10,47 \cdot \frac{0,3}{100} = 3$  ед. в четвертой  
значащей цифре.

Поэтому, пренебрегая навеской  
№ 3, берем среднее  $n/V = 10,47$ .

$$N_{\text{HCl}} = n/V : 53,00 = 0,1975.$$

$$T_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}} \cdot \frac{36,46}{1000} = 0,007201.$$

По объемному соотношению:

$$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}} = 1,011 \text{ (см. стр. 317);}$$

$$N_{\text{NaOH}} = 0,1975 \cdot 1,011 = 0,1997;$$

$$T_{\text{NaOH}} = 0,1997 \cdot \frac{40,00}{1000} = 0,007987.$$

## Другая страница тетради

### Определение № 1

$$\begin{aligned} \lg n &= 2,3493 \\ -\lg V &= -1,3290 \\ \hline &1,0203 \end{aligned}$$

### Определение № 2

$$\begin{aligned} \lg n &= 2,3318 \\ -\lg V &= -1,3128 \\ \hline &1,0190 \end{aligned}$$

### Определение № 3

$$\begin{aligned} \lg n &= 1,2856 \\ -\lg V &= -1,2709 \\ \hline &1,0057 \end{aligned}$$

### Определение № 4

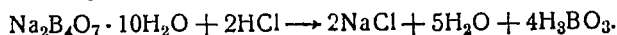
$$\begin{aligned} \lg n &= 2,3172 \\ -\lg V &= -1,2973 \\ \hline &1,0199 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg (n/V)_{\text{среднее}} &= 1,0199 \\ -\lg 53,00 &= -1,7243 \\ \hline &1,2956 \\ \hline &1,2956 \\ \lg 36,46 : 1000 &= 2,5618 \\ \hline &3,8547 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg 0,1975 &= 1,2956 \\ \lg 1,011 &= 0,0074 \\ \hline &1,3003 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg 40,00 : 1000 &= 2,6021 \\ \hline &3,9024 \end{aligned}$$

Весьма хорошим исходным веществом для определения титра является также бора:



Выделяющаяся при этом борная кислота почти недиссоциирована ( $K = 6,4 \cdot 10^{-10}$ ). Поэтому рН точки эквивалентности близок к 7 ( $\approx 5$ ). Скачок титрования невелик.

Бура легко получается химически чистой, негигроскопична, почти не выветривается и хорошо титруется с метиловым красным (титровать можно и с метилоранжевым). Так как бура имеет большой эквивалентный вес (190,61), то навески для определения титра  $\text{HCl}$  велики, и потому точность взвешивания большая. Для 20—30 мл 0,2 н. кислоты требуется от  $20 \cdot 0,2$  до  $30 \cdot 0,3$  мг-экв или (умножая на 190) от 760 до 1100 мг буры.

При определении также берут 4—5 навесок, растворяют их в горячей воде, охлаждают, добавляют 2 капли метилового красного (или метилоранжевого) и титруют до первого появления оранжевого оттенка в желтой окраске. Для сравнения полезно взять стандартный (типовой) раствор, содержащий борную кислоту,  $\text{NaCl}$  и индикатор; можно просто сравнивать с желтой окраской оттитрованного, или даже перетитрованного на 1—2 капли, раствора буры.

Кроме этих методов, титр кислоты может быть определен по раствору щелочи известной концентрации.

Концентрация раствора  $\text{NaOH}$  вычисляется после того, как определена концентрация раствора  $\text{HCl}$  по объемному соотношению обоих растворов, как это показано в форме записи.

При непосредственном определении титра раствора щелочи пользуются в качестве исходных веществ препаратами химически чистых кристаллических кислот. Применяя, например, щавелевую кислоту в качестве исходного вещества, титрование ведут в присутствии фенолфталеина или метилоранжевого. Рекомендуется вести титрование в присутствии хлористого кальция или хлористого магния, прибавляя на каждые 100 мл 0,1 н. кислоты 10 мл 20%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$  (чтобы вместо  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в растворе выделилось эквивалентное количество  $\text{HCl}$ ).

Для определения титра щелочи можно применять также янтарную кислоту, бензойную кислоту, кислый фталевокислый калий, сернокислый гидразин, малоновую кислоту и кислый иодноватокислый калий,  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ . Последняя соль обладает многими преимуществами: это соль сильной кислоты, она негигроскопична, имеет большой эквивалентный вес. Эта же соль применяется для определения титра  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

### § 3. Определение сильных кислот и сильных оснований

В данном случае применимо все сказанное о титровании для определения объемного соотношения между сильной кислотой и сильной щелочью (стр. 317—320).

Титрование ведут до изменения цвета раствора, отвечающего скачку  $\text{pH}$  от 4 к 10. Так, при титровании с метилоранжевым последняя капля щелочи дает изменение оранжевого цвета ( $\text{pH} = 4$ ) в желтый ( $\text{pH} = 10$ ).

Если рабочий раствор  $\text{NaOH}$  содержит  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то при титровании применять фенолфталеин не рекомендуется. Можно применять:

<http://chemistry-chemists.com>

метиловый красный, нейтральный красный, феноловый красный и т. п. Вообще же нужно принять за правило: при титровании пользоваться тем индикатором, с которым было проведено определение титра, дабы ошибки метода по возможности компенсировались.

Определение кислоты или основания производят для большей точности 2—3 раза. Поэтому навеску исследуемого вещества растворяют в воде, доводят объем в мерной колбе до метки и для каждого отдельного титрования берут пипеткой аликвотную часть раствора. Правила пользования мерной колбой и пипеткой см. на стр. 243—245. Колба должна быть проверена пипеткой.

В качестве примера приведем определение  $H_2SO_4$ . Точно измеренное количество анализируемого раствора серной кислоты, содержащее 0,015—0,025 г экв кислоты, разбавляют водой до метки в колбе на 100 мл. Полученным раствором споласкивают пипетку. Затем ею отмеряют 25 мл этого раствора в коническую колбу; добавляют две капли индикатора (метилоранжевый) и титруют раствором щелочи до перехода окраски в желтый цвет (скачок pH от 4 до 10).

Определение повторяют три раза. Между отдельными определениями отклонение не должно превышать 0,1—0,2%. Среднее из близких отклонений умножают на  $\frac{100}{25} = 4$ , затем вычисляют общее количество кислоты.

#### § 4. Определение слабых кислот и слабых оснований

Вследствие обратимости реакции нейтрализации, точка эквивалентности при титровании слабой кислоты или слабого основания характеризуется щелочной или кислой реакцией. Соответственно этому выбирают индикатор. Титрование слабой кислоты обычно ведут с фенолфталеином, а титрование слабого основания — с метилоранжевым. Если кривая титрования не имеет около точки эквивалентности резкого изменения pH, то изменение цвета индикатора происходит не резко (начинается оно несколько ранее точки эквивалентности и продолжается и после нее). Поэтому, для выбора точки, при которой следует закончить титрование, окраску раствора сравнивают с окраской стандартного (типового) раствора (в качестве такового берут раствор соли, получаемой при данной реакции, с таким же количеством индикатора, какой берется для титрования).

Более отчетливым является титрование 1,0 н. растворами. Титрование слабых кислот следует вести раствором, свободным от  $CO_2$  (см. стр. 316 и 319), так как присутствующая в воде  $CO_2$  будет титроваться с фенолфталеином наряду с определяемой кислотой, как слабая одноосновная кислота. Титрование раствором щелочи, содержащим  $CO_2$ , возможно, но оно значительно сложнее и менее точно.

При титровании уксусной кислоты раствором щелочи, содержащим примесь  $Na_2CO_3$ , выделяющаяся  $CO_2$  частично улетучивается,

а частично остается в растворе. Таким образом, щелочь будет расходоваться не только на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но и на  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Если же перед концом титрования титруемый раствор осторожно нагреть до кипения, то  $\text{CO}_2$  улетучивается и не титруется. После нагревания раствор необходимо охладить, так как в нагретом растворе окраска фенолфталейна мало заметна.

Напомним, что метод определения слабых кислот или слабых оснований распространяется и на определение сильных кислот или сильных оснований в том случае, если в титруемом растворе присутствуют анионы слабых кислот или катионы слабых оснований. Такой случай имеет место, например, при определении  $\text{HCl}$  в растворе, содержащем кроме того и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

## § 5. Определение многоосновных кислот и многокислотных оснований

Титрование многоосновных кислот или многокислотных оснований имеет несколько точек эквивалентности, и, соответственно, кривая  $\text{pH}$  дает несколько перегибов, в большинстве случаев, однако, не резко выраженных. Титрование до полной нейтрализации почти невозможно; титрование же до кислых или основных солей возможно только в том случае, если константы диссоциации титруемой кислоты или щелочи ( $K_1$  и  $K_2$ ) превосходят одна другую по крайней мере в 10 000 раз (см. стр. 291 и 307).

Разберем в качестве примера условия титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  можно проводить с метилоранжевым, так как в этом случае  $\text{pH}$  точки эквивалентности будет равно 4,5; титрование же до  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pH} = 9,6$ ) возможно вести с фенолфталейном.

Изменение окраски в точках эквивалентности не резко вследствие плавного изменения  $\text{pH}$  около этих точек. Поэтому рекомендуется титровать как с тем, так и с другим индикатором в присутствии свидетеля. Полезно к титруемому раствору прибавлять избыток  $\text{NaCl}$  (до половины насыщения); в этом случае изменение окраски индикатора ближе к точке эквивалентности.

Практически титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  производят двумя способами.

1. Титруют, как одноосновную кислоту, до кислой соли.

К раствору фосфорной кислоты прибавляют две капли метилоранжевого и титруют до одинаковой окраски с типовым раствором (0,1 мол.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Точность определения около 0,3%. Можно титровать и обратно  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  до  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с метилоранжевым. Подобного рода титрование может быть применено для определения магния (см. стр. 330).

2. Титруют до  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , как двухосновную кислоту. К фосфорной кислоте прибавляют фенолфталейн и избыток  $\text{NaCl}$  до половины насыщения. Титруют до слабо-розовой окраски.

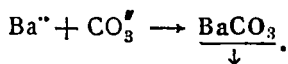
По примеру титрования многоосновных кислот или многокислотных оснований можно титровать смеси кислот или оснований различной силы. Аналогично производится титрование смеси щелочи с ее солью, образованной слабой кислотой (например,  $\text{NaOH}$  в смеси с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси с  $\text{NaHCO}_3$  и т. п.).

## § 6. Анализ смеси $\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Наилучшим методом является *метод определения с осажждением соды хлористым барием*.

Если титровать смесь щелочи с содой в присутствии метилоранжевого, то точка перехода последнего будет соответствовать полной нейтрализации как  $\text{NaOH}$ , так и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $V_1$  мл).

Если же к другой пробе прибавить  $\text{BaCl}_2$ , то  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (точнее ион  $\text{CO}_3^{''}$ ) осаждается по реакции:



В такой смеси исследуемого раствора и  $\text{BaCl}_2$  будут оттитровываться кислотой в присутствии фенолфталеина только гидроксил-ионы щелочи. Таким образом, можно определить количество  $\text{NaOH}$  ( $V_2$  мл). Разница между затраченными объемами титрованного раствора в первом и во втором случаях, т. е.  $V_1 - V_2$ , соответствует количеству кислоты, пошедшей на титрование карбоната ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Определение производят следующим образом.

К 20 мл данного раствора добавляют 2 капли метилоранжевого и титруют 0,2 н. раствором  $\text{HCl}$  до появления оранжевой окраски ( $V_1$  мл).

К другой пробе в 20 мл прибавляют около 7—8 мл 1,0 н. (10%-ного) раствора  $\text{BaCl}_2$  и 8—10 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина и тотчас же титруют при осторожном помешивании 0,2 н. раствором  $\text{HCl}$  ( $V_2$  мл).

Таким образом, на нейтрализацию  $\text{NaOH}$  израсходовано  $V_2$  мл, а на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $V_1 - V_2$ ) мл  $\text{HCl}$ . Величина общей щелочности отвечает объему  $V_1$  мл  $\text{HCl}$ .

При титровании необходимо соблюдать следующие условия:

1. Так как титрование смеси с метилоранжевым ничем не отличается от титрования соды, то необходимо прежде всего придерживаться указаний, данных на стр. 320—321.

2. Раствор, содержащий одновременно  $\text{OH}'$  и  $\text{Ba}^{++}$ , не следует надолго оставлять до титрования или взбалтывать на воздухе, так как при этом он легко может поглотить  $\text{CO}_2$  из воздуха, и определяемое количество  $\text{NaOH}$  уменьшится ( $\text{CO}_2$  улавливается щелочью с образованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая, реагируя с  $\text{BaCl}_2$ , дает  $\text{BaCO}_3$ ; следовательно, часть щелочи исчезнет и не может быть определена титрованием).

3. Титрование Ba(OH)<sub>2</sub> в присутствии осадка BaCO<sub>3</sub> надо вести осторожно, особенно под конец, так как BaCO<sub>3</sub> может при этом реагировать с HCl. Незначительное взаимодействие HCl и BaCO<sub>3</sub> в процессе титрования почти не играет роли, так как образующийся при этом CO<sub>2</sub> нейтрализует эквивалентное количество Ba(OH)<sub>2</sub> и таким образом компенсирует расход HCl на BaCO<sub>3</sub>. Однако и при этом часть CO<sub>2</sub> может улетучиться.

4. BaCO<sub>3</sub> в незначительной степени растворим в воде и поэтому может реагировать с HCl, но уже при незначительном избытке BaCl<sub>2</sub> растворимость BaCO<sub>3</sub> практически ничтожна. Лучшие условия для титрования будут в том случае, когда в растворе после осаждения остается избыток BaCl<sub>2</sub>, отвечающий 0,1 н. концентрации.

Покажем на частном примере, как можно приблизительно вычислить необходимое количество BaCl<sub>2</sub>. Предположим, что на все количество NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> идет 21 мл кислоты (0,2 н.). Если бы в растворе был только Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, то потребовалось бы  $\frac{21 \cdot 0,2}{0,1} = 4,2$  мл 1,0 н. раствора BaCl<sub>2</sub>. Необходимый избыток его (для получения 0,1 н. раствора) —  $x$  мл определяется из уравнения:  $(21 + 4,2 + x) \cdot 0,1 = x \cdot 1,0$ , откуда  $x = 2,8$  мл. Итого, надо прибавить  $4,2 + 2,8 = 7$  мл. Излишний избыток вреден, так как искажает изменение цвета индикатора.

Если щелочь (NaOH) находится в смеси с ничтожными количествами соды, то для анализа можно применять простой *метод, основанный на определении двух точек эквивалентности* титрования соды (стр. 308). Определение первой точки производят путем титрования смеси в присутствии фенолфталеина. В момент, когда фенолфталеин изменит цвет, NaOH нейтрализован полностью, а Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> только до NaHCO<sub>3</sub>, т. е. наполовину. При последующем титровании с метилоранжевым, в момент перехода его окраски, определяется вторая точка. Тогда и NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> нейтрализованы полностью.

Определение производят следующим образом.

К 25 мл раствора (из 100 мл заранее приготовленного раствора испытуемого вещества) прибавляют 10 г NaCl и 5—8 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина. Охлаждают раствор до 0° и титруют раствором кислоты при помешивании до обесцвечивания ( $v$  мл). Затем добавляют 1—2 капли 0,05%-ного раствора метилоранжевого и продолжают титровать до первого изменения желтого цвета в оранжевый. Общий объем пошедшего на титрование раствора равен  $V$  мл. Между точкой обесцвечивания фенолфталеина и точкой изменения окраски метилоранжевого происходит дотитрование второй половины Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (от NaHCO<sub>3</sub> до H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Таким образом, количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при полной нейтрализации ее соответствует объему  $2(V - v) = V_1$  мл. Эквивалентный вес Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> равен при этом половине молекулярного веса соды, так как CO<sub>3</sub><sup>''</sup> реагирует с 2H<sup>+</sup>; поэтому количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> равно  $V_1 \cdot N \cdot 53,00$  мг. Количество NaOH равно  $(V - V_1) \cdot N \cdot 40,00$  мг.

При титровании надо соблюдать следующие условия.

1. Надо остерегаться поглощения  $\text{CO}_2$  щелочью, особенно при взятии из колбы части раствора пипеткой. Отмеренный объем раствора необходимо титровать тотчас же.

2. Титрование с фенолфталеином следует вести при осторожном помешивании, чтобы не было местных избытков кислоты, так как тогда  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  реагирует не до  $\text{NaHCO}_3$ , а сразу до  $\text{CO}_2$ . Однако помешивание надо вести осторожно, чтобы избежать поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха.

3. Количество фенолфталеина играет большую роль. Следует брать 5—10 капель 0,1%-ного раствора на 25 мл титруемого. При недостаточных его количествах обычно не дотитровывают испытуемого раствора и, таким образом, определяют меньшее количество  $\text{NaOH}$  и большее  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

4. Кривая титрования не имеет резкого скачка около первой точки эквивалентности. Этим объясняется, что ошибки определения по этому методу обычно бывают велики. Например, если при титровании точка эквивалентности определена с точностью до 0,3 pH (вместо  $\text{pH} = 8,4$  титруют до  $\text{pH} = 8,1$  или 8,7), то ошибка титрования равна  $\pm 2,5\%$ . Точность бóльшая, чем 1%, вообще недостижима (см. рис. 35). Ошибкой можно пренебречь только в том случае, если содержание соды ничтожно по сравнению с содержанием щелочи.

Вместо фенолфталеина хорошо применять тимоловый синий, который изменяет окраску из желтой в синюю при  $\text{pH} = 8,0—9,6$  или, еще лучше, смесь 0,1%-ных растворов тимолового синего и крезолового красного (6:1); у такой смеси интервал уже и ближе к точке эквивалентности:  $\text{pH} = 8—8,4$ . При титровании темнопурпуровый раствор переходит сперва в синий, а затем, в точке эквивалентности, в розовый (при избытке соляной кислоты раствор становится оранжево-желтым).

## § 7. Анализ смеси $\text{NaHCO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Определение проводится аналогично предыдущему двумя методами.

*Первый метод.* В одной порции испытуемого раствора определяют общее количество щелочи путем титрования кислотой в присутствии метилоранжевого, к другой прибавляют точно измеренный избыток раствора едкого натра, причем кислая соль переходит в среднюю.

Избыток едкого натра определяют, осадив всю соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) посредством  $\text{BaCl}_2$ , по предыдущему.

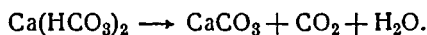
*Второй метод.* Смесь титруют на холоду с фенолфталеином и определяют таким образом половину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Затем прибавляют метилоранжевый и дальнейшим титрованием определяют общее количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ .



## § 8. Определение жесткости воды

Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  обладает так называемой *жесткостью*: при кипячении она дает накипь, например в паровых котлах, плохо вспенивает мыло (вследствие образования нерастворимых солей  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  с жирными кислотами) и т. п. Различают жесткость: *устраняемую* (или *временную*), которую можно устранить кипячением воды, и *постоянную*, которая не устраняется кипячением. Сумма устранимой и постоянной жесткости составляет *общую* жесткость.

Устранимая жесткость обусловлена наличием в воде бикарбонатов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ , которые при кипячении разлагаются с выделением углекислого ангидрида и осадка карбонатов, например:



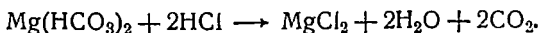
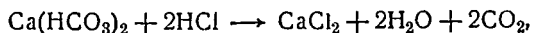
Устранимая жесткость называется поэтому карбонатной. Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде сульфатов и хлоридов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ .

Жесткость выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр воды (ГОСТ—6055—51). Один миллиграмм-эквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 *мг*  $\text{Ca}^{++}$  или 12,16 *мг*  $\text{Mg}^{++}$  на литр воды (где 20,04 и 12,16—эквивалентные веса  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , равные половине их атомных весов).

Для измерения малых жесткостей принимается тысячная доля миллиграмм-эквивалента — микрограмм-эквивалент в литре воды.

Раньше применялись также и другие единицы измерения жесткости воды. Так называемые немецкие градусы показывают содержание в граммах  $\text{CaO}$  в 100 л воды; при этом все соли как  $\text{Ca}^{++}$ , так и  $\text{Mg}^{++}$  условно пересчитываются на  $\text{CaO}$ .

*Устранимая жесткость* определяется следующим образом. Берут 100—200 *мл* исследуемой воды (в случае обычной питьевой воды) и титруют ее 0,1 н.  $\text{HCl}$  в присутствии метилоранжевого до изменения окраски из желтой в оранжевую.



Очевидно, каждый миллилитр 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  соответствует 0,1 *мг-экв*  $\text{CaO}$  (или  $0,1 \cdot 28 = 2,8$  *мг*  $\text{CaO}$ ).

Если на  $V$  *мл* воды пошло  $v$  *мл* 0,1 н.  $\text{HCl}$ , то жесткость воды равна  $v \cdot 0,1 \frac{1000}{V}$  *мг-экв/л*.

Оттитрованная соляной кислотой вода может служить для определения *общей жесткости*. Оттитрованную по предыдущему воду кипятят в течение 10 мин. для удаления  $\text{CO}_2$ . Затем прибавляют 50 *мл* смеси равных объемов 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  и 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и снова кипятят 10 мин. При этом соли  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  дают осадок

$\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . После охлаждения воду разбавляют в мерной колбе до 500 мл и, тщательно перемешав, отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу. Затем берут 200 мл этого фильтрата, т. е.  $\frac{2}{5}$  общего объема (незначительным объемом осадка пренебрегают), и оттитровывают оставшуюся в нем избыточную смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствором  $\text{HCl}$ . Очевидно, разница между объемом  $\text{HCl}$ , идущим на 50 мл раствора смеси, и объемом кислоты, пошедшей на обратное титрование, умноженным на  $\frac{5}{2}$ , эквивалентна общей жесткости воды.

*Постоянная жесткость* вычисляется из общей жесткости после вычитания устранимой жесткости. Можно определить постоянную жесткость непосредственно. Берут 100 мл воды, прибавляют от 10 до 25 мл 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в зависимости от величины жесткости), выпаривают раствор на водяной бане досуха. Остаток кипятят со свежеперегнанной дистиллированной водой. Фильтруют и титруют фильтрат 0,1 н.  $\text{HCl}$ . Количество прореагировавшей соды (равное разности взятой и оставшейся соды) соответствует постоянной жесткости. Карбонатная жесткость при кипячении с содой также разрушается, но при этом сода не расходуется, так как бикарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  самостоятельно переходит в карбонат  $\text{CaCO}_3$ .

### § 9. Определение $\text{Mg}^{++}$ и $\text{PO}_4'''$

Магний иногда определяют, осаждая его отмеренным избытком 0,2 н.  $\text{KOH}$ , а затем, отфильтровав раствор, отмеренную часть фильтрата обратно титруют 0,2 н. раствором  $\text{HCl}$  в присутствии фенолфталеина.

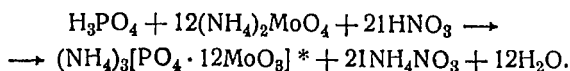
Для определения  $\text{PO}_4'''$  или  $\text{Mg}^{++}$  можно использовать осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Если этот осадок растворить в кислоте, то водородные ионы кислоты свяжутся с  $\text{PO}_4'''$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  и небольшое количество  $\text{HPO}_4''$ . При титровании полученного кислого раствора щелочью происходит нейтрализация избыточной соляной кислоты, а затем фосфорной. При титровании с метилоранжевым изменение окраски наступает при нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ .

Магний-ион осаждают, как обычно, в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (см. стр. 163). Затем полученный осадок промывают спиртом до удаления  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; растворяют в измеренном количестве серной кислоты ( $V_1$  мл) и титруют избыточную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и полученную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — раствором едкого натра ( $V_2$  мл). Количество  $\text{Mg}^{++}$  равно  $(V_1N_1 - V_2N_2) \cdot \text{Э}_{\text{Mg}}$  мг,  $N_1$  — нормальность серной кислоты;  $N_2$  — нормальность раствора едкого натра;  $\text{Э}_{\text{Mg}}$  — эквивалентный вес магния, равный половине его атомного веса, так как после оттитровывания до  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  на каждую молекулу  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  израсходовано 2 иона  $\text{H}^+$ .

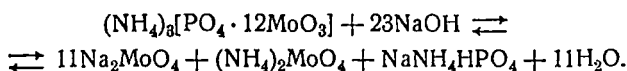
Если избыточную кислоту оттитровывать в присутствии не метилоранжевого, а фенолфталеина, то изменение окраски наступило бы при

нейтрализации  $H_3PO_4$  до  $HPO_4^{''}$ . Эквивалентный вес  $Mg^{++}$  был бы равен атомному весу (а не половине его), так как на каждую молекулу  $MgNH_4PO_4$  был бы израсходован один  $H^+$ .

Чаще для определения  $PO_4^{''}$  используют другой осадок, получаемый по реакции:



Этот осадок удобнее, так как позволяет выделять  $PO_4^{''}$  из сложного (азотнокислого) раствора, отделяя  $PO_4^{''}$  от большинства присутствующих веществ. Количество этого осадка можно определить по методу обратного титрования азотной кислотой избытка раствора едкого натра, в котором комплексная соль растворяется по реакции:



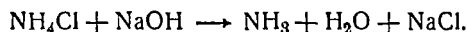
К 50 мл нейтрального или слабоазотнокислого раствора, содержащего не более 15 мг  $P_2O_5$ , прибавляют 30 мл 3,5%-ного раствора  $NH_4NO_3$  и 10—20 мл 25%-ной азотной кислоты. Нагревают раствор до кипения, вливают в него нагретый 3%-ный раствор молибдата аммония (120 мл на 15 мг  $P_2O_5$ ) и оставляют на четверть часа при постоянном помешивании.

Желтый осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают сначала разбавленной (1 : 50)  $HNO_3$ , а затем 1%-ным  $KNO_3$  (до тех пор пока 10 мл фильтрата не перестанут обесцвечивать смесь 1 капли 0,1 н.  $NaOH$  с 1 каплей фенолфталеина). Переносят осадок с фильтром в стакан, в котором производилось осаждение, добавляют 25 мл воды и затем титрованного раствора едкого натра с избытком в 2—3 мл. Встряхивают до растворения осадка, разбавляют до 15 мл, прибавляют 3 капли фенолфталеина и оттитровывают 0,1 н. раствором  $HNO_3$ . Точка эквивалентности наблюдается нечетко, но это компенсируется малым эквивалентным весом (для фосфора экв. вес равен 1,348). Этот метод применяется при определении P в стали,  $PO_4^{''}$  в фосфоритах и т. п.

\* 12  $MoO_3$  связаны с  $PO_4^{''}$  в комплексный анион семиосновной фосфорно-молибденовой кислоты  $H_7[PO_8(MoO_3)_{12}]$  или  $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ . Эту кислоту можно представить следующим образом: к 1 молекуле  $H_3PO_4$  прибавлено 2 мол.  $H_2O$ , в результате получилась семиосновная фосфорная кислота  $H_7PO_6$ ; в этой кислоте к анионам кислорода присоединилось по 2 молекулы ангидрида молибденовой кислоты, т. е. вместо анионов кислорода получились анионы  $Mo_2O_7^{''}$  (ср.  $Cr_2O_7^{''}$ ). Осадок представляет собою кислоту аммониевую соль этой кислоты  $(NH_4)_3H_4[PO_8(MoO_3)_{12}]$ . При высушивании происходит потеря воды, и состав осадка приближается к формуле  $(NH_4)_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$  которая и дана в тексте.

## § 10. Определение соединений азота

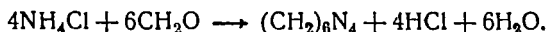
*Определение  $\text{NH}_4^+$  в его солях.* Из аммониевой соли можно вытеснить  $\text{NH}_3$  кипячением с избытком щелочи:



Зная количество  $\text{NaOH}$  до и после кипячения, можно по разности вычислить количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Однако кипячение щелочных растворов в стеклянной посуде не рекомендуется, так как  $\text{NaOH}$  реагирует со стеклом. Лучше  $\text{NH}_3$ , выделяемый при кипячении, улавливать в отмеренное количество кислоты и затем определять остаток непрореагировавшей кислоты. В этом случае титрование  $\text{HCl}$  необходимо вести с метилоранжевым, так как в растворе имеется  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , вызывающий благодаря гидролизу в точке эквивалентности кислую реакцию.

Аммонийные соли проще определяются титрованием спиртовым раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолфталеина (спиртовый раствор аммиака нейтрален). Очень удобен формальдегидный способ определения аммонийных солей.

Продажный 40%-ный раствор формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ , так как он обычно имеет кислые примеси, нейтрализуют щелочью по фенолфталеину до слаборозового цвета. К 25 мл исследуемого раствора аммонийной соли (0,2 н.) прибавляют 20 мл нейтрализованного раствора формальдегида и оставляют стоять одну минуту. Происходит реакция:



Затем выделившуюся кислоту титруют в присутствии фенолфталеина едким натром (свободным от карбоната) до появления розовой окраски.

Это довольно точный метод; при помощи этой реакции можно даже установить титр щелочи по чистому хлористому аммонiu.

*Определение солей  $\text{HNO}_3$ .* При кипячении щелочного раствора азотнокислой соли со сплавом Декарда (45%  $\text{Al}$  + 50%  $\text{Cu}$  + 5%  $\text{Zn}$ ) выделяется водород, который в момент выделения восстанавливает азотнокислую соль до  $\text{NH}_3$ . Количество  $\text{NH}_3$  определяется по предыдущему (поглощается раствором  $\text{HCl}$ ).

*Определение азота в органических веществах.* По методу Кьельдаля определяется содержание азота в различных органических веществах. Органические вещества при кипячении с концентрированной серной кислотой разлагаются с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ; азот же остается в кислоте в виде аммониевой соли,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Эту соль разрушают щелочью, и выделяемый аммиак поглощают отмеренным количеством титрованного раствора  $\text{HCl}$ . Остаток  $\text{HCl}$  оттитровывают. Определение производится следующим образом.

В специальную колбу из тугоплавкого стекла (рис. 37, а) отвешивают из весовой пробирки навеску органического вещества, отвечающего по азоту 20 мл 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$ . В колбу добавляют

5 г  $K_2SO_4$  (чтобы повысить температуру кипения раствора и тем ускорить процесс окисления), 1 г  $CuSO_4$  (как катализатора для ускорения реакции) и 20 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы нагревают сперва осторожно, а затем кипятят до тех пор, пока темнубурый раствор не сделается прозрачно-голубым (без желтозеленого оттенка). Колбу ставят при этом несколько наклонно и в горло колбы вставляют воронку, чтобы пары серной кислоты, конденсируясь, стекали обратно в колбу. По окончании кипячения колбе дают охладиться, содержимое колбы разбавляют водой, переносят в колбу емкостью около 1 л и последнюю соединяют с холодильником и колбой для улавливания аммиака (рис. 37, б). Далее

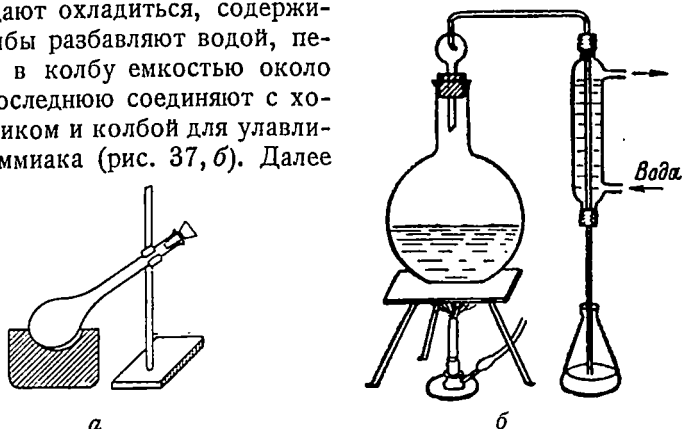
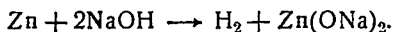


Рис. 37. Определение азота по методу Кьельдаля.

прибавляют избыток едкого натра (около 150 мл 30%-ного раствора NaOH). Добавляют немного цинковой пыли и, закрыв быстро, колбу нагревают для отгонки аммиака. Добавление цинковой пыли при перегонке  $NH_3$  имеет целью создать более равномерное кипение щелочного раствора, так как при этом выделяется водород:



Отгонку аммиака вместе с парами воды производят в коническую колбу, содержащую 30 мл 0,2 н. раствора HCl. Перегнав  $\frac{1}{3}$  общего количества жидкости в колбе (около 70 мл, т. е. до объема жидкости в приемной колбе — около 100 мл), коническую колбу заменяют другой, содержащей 10 мл 0,2 н. раствора HCl, и вновь перегоняют (для проверки на полноту отгона  $NH_3$ ). Содержимое первой колбы титруют 0,2 н. раствором NaOH до изменения цвета метилоранжевого. Титрование избытка HCl необходимо вести с индикатором, имеющим  $pH < 7$ , так как в растворе присутствуют гидролизующиеся соли аммония, вызывающие появление кислой реакции.

Для вычисления процентного содержания азота необходимо знать: навеску вещества, израсходованные объемы и концентрации соляной кислоты и едкого натра (вместо концентрации NaOH лучше знать количество миллилитров HCl, соответствующее 1 мл NaOH). Если

определялся азот белкового соединения, то обычно считают, что процент белка в 6,3 раза больше процента азота.

Этот метод определения азота в органических веществах применяется довольно часто. Однако он требует большого количества реактивов и времени, так как требуется отогнать большой объем раствора.

Удобнее выполнять это определение полумикрометодом, уменьшая соответственно количество применяемых веществ и работая с меньшими приборами.

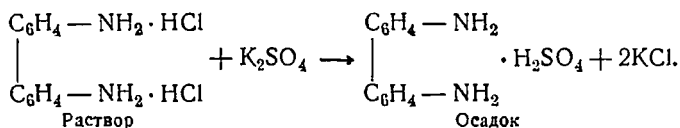
Для микроотгонки аммиака предложены разные приборы. Удобнее отгонку производить не непосредственным нагреванием щелочного раствора аммонийной соли, а пропуская через этот раствор водяной пар, который получают в отдельной колбе. В этом случае колба с раствором аммонийной соли должна быть защищена от охлаждения, например асбестом, лучше для этой цели применять сосуд с двойными стенками.\*

## § 11. Другие случаи применения метода нейтрализации

Кроме вышеприведенных примеров определений методом нейтрализации практическое значение имеют и некоторые другие. Из слабых кислот нередко определяют борную кислоту, фтористоводородную кислоту, органические оксикислоты и т. п., из слабых оснований —  $\text{NH}_3$ , алкалоиды; из многоосновных кислот, кроме  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , иногда титруют  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Применяется титрование следующих смесей:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$ ;  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SiF}_6$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (пиридин) и т. д.

По реакциям вытеснения определяются соли аммония, фосфорной, муравьиной, азотной и других кислот.

К числу специальных определений относится определение  $\text{SO}_4^{''}$ , основанное на взаимодействии солянокислого бензидина с сульфатами. При действии солянокислого бензидина на  $\text{SO}_4^{''}$  образуется нерастворимый осадок сернокислого бензидина и таким образом в растворе количество кислоты, связанной с бензидином, уменьшается; ионы  $\text{SO}_4^{''}$  как бы осаждают ионы  $\text{H}^+$ :

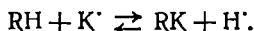


Оставшийся в растворе избыточный солянокислый бензидин оттитровывается раствором щелочи.

\* См. И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ, стр. 84, Госхимиздат, 1949.

За последнее время нашли применение „ионнообменные смолы“ (см. стр. 40); в частности с помощью катионитов можно определять содержание в растворе нейтральных солей ( $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  и т. п.).

Для этой цели катионит предварительно намачивают в воде, затем помещают в бюретку. Промывают полученную колонку несколько раз 2 н. соляной кислотой, а затем водой до полного отмывания избыточной кислоты (что определяется реакцией с метилоранжевым). Медленно пропускают через колонку анализируемый раствор. При этом происходит реакция ионного обмена, например:



В растворе вместо хлористого калия оказывается соляная кислота. Необходимо тщательно отмыть ее от колонки (промывные воды проверяют с метилоранжевым). Затем в фильтрате и промывных водах оттитровывают  $HCl$  едким натром.

## В. МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### Глава VI

## ТЕОРИЯ МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### § 1. Общие сведения

Методы окисления-восстановления объединяют различные объемно-аналитические определения, связанные с применением реакций окисления и восстановления. В качестве рабочих растворов применяют различные окислители и восстановители, как то:  $KMnO_4$  и  $H_2C_2O_4$  или  $FeSO_4$  (перманганатометрия),  $J$  и  $Na_2S_2O_3$  (иодометрия),  $KBr + KBrO_3$  (броматометрия),  $K_2Cr_2O_7$  (хроматометрия) и т. п. \*

Этими методами могут быть определены количества и концентрации следующих веществ:

1) восстановители:  $Fe^{2+}$ ,  $HJ$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CNS'$ ,  $HNO_2$ ,  $N_2H_4$  (гидразин),  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $H_2O_2$ , \*\*  $Mn^{2+}$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $P$ ,  $K_4Fe(CN)_6$  и различные органические восстановители ( $H_2C_2O_4$ ,  $CH_3OH$ , альдегиды, гидрохинон и т. п.);

2) окислители:  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , свободные галоиды,  $HClO_4$ , хлорная известь,  $KJO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $KJO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $Cu^{2+}$  и т. д.;

\* Иногда методы окисления-восстановления называют оксидиметрией; иногда же этим термином называют только перманганатометрию. Поэтому лучше этого иностранного термина не применять.

\*\* При взаимодействии с  $H_2O_2$  перманганат-ион восстанавливается в кислом растворе до  $Mn^{2+}$ ; иодистый калий, наоборот, окисляется  $H_2O_2$ .



3) вещества, реагирующие с окислителями или восстановителями:  $\text{Ca}^{++}$  (реагирует с  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ );  $\text{SO}_4^{--}$  (реагирует с  $\text{BaCrO}_4$ ); катионы, реагирующие с *o*-оксихинолином, и т. п.

## § 2. Ионно-электронные уравнения

При реакциях нейтрализации и реакциях солеобразования, сопровождающихся образованием осадков, происходит соединение ионов, нейтрализующих друг у друга их заряды, например:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

При реакциях же окисления-восстановления количество ионов в большинстве случаев остается тем же (иногда даже увеличивается), но ионы при этом изменяются; изменяется их заряд, а часто и структура.

При реакциях окисления-восстановления ионы восстановителя передают часть своих электронов ионам окислителя.

Восстановитель  $[\text{Fe}^{++}]$ , отдавая свои электроны окислителю, тем самым увеличивает свой положительный заряд, т. е. его положительная валентность увеличивается  $[\rightarrow \text{Fe}^{+++}]$ .

У окислителя притянутые электроны, наоборот, уменьшают его положительный заряд, и таким образом его валентность (положительная) понижается.

Отрицательная валентность атомов, наоборот, при их восстановлении увеличивается, а при окислении уменьшается.

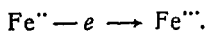
Ионно-электронную теорию реакций окисления-восстановления создал Л. В. Писсаржевский (1936 г.).

Для изображения сущности происходящих процессов и для вывода общего уравнения реакции окисления-восстановления следует составлять *ионно-электронные уравнения*. Такие уравнения как бы расчленяют единый процесс окисления-восстановления на две стадии: в первой стадии реакции происходит отрывание электронов от ионов восстановителя и во второй — эти электроны присоединяются ионами окислителя.

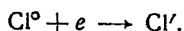
Такое рассмотрение реакций окисления-восстановления позволяет изучать поведение того или иного окислителя или восстановителя в его разнообразных реакциях, а не только для данного частного случая реакции. Ионно-электронные уравнения позволяют видеть, в какой среде лучше идет реакция. Кроме того, с помощью таких уравнений легче составить общее уравнение реакции окисления-восстановления.

### Примеры

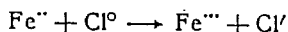
1. Ионы закисного железа способны отдавать по одному электрону, т. е. закисное железо является восстановителем. После отдачи электрона положительная валентность ионов увеличивается



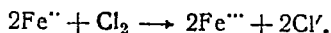
Эти электроны могут присоединиться к атомам или ионам того или иного окислителя, например к атому хлора, которые перейдут при этом в анионы:



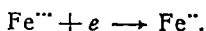
Суммируя эти два уравнения реакций, получим общее *ионное* уравнение реакции



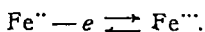
или, удваивая:



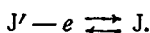
Каждая из стадий реакции окисления-восстановления является обратимой реакцией. Это значит, например, что трехвалентное железо способно обратно присоединять электроны, если на него подействовать более сильным, чем  $\text{Fe}''$ , восстановителем:



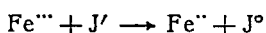
Таким образом, соединяя прямую и обратную реакции, получим общее ионно-электронное уравнение



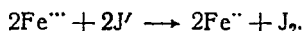
Трехвалентное железо не может отнять электроны от анионов хлора, эти анионы с трудом отдают свои электроны, однако оно может отнять электроны от анионов иода, менее прочно удерживающих их и таким образом являющихся более сильным восстановителем



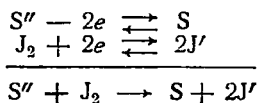
Суммируя это ионно-электронное уравнение с ионно-электронным уравнением восстановления  $\text{Fe}'''$ , получим



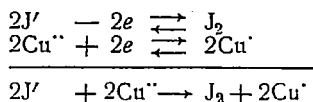
или



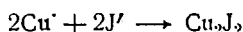
2. Реакция окисления сульфидов ( $\text{H}_2\text{S}$ , или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , или  $\text{Na}_2\text{S}$ ) иодом может быть изображена, аналогично, через два ионно-электронные уравнения:



3. Часто применяемая для объемного определения меди реакция окисления иодистого калия солью меди может быть изображена также через два ионно-электронных уравнения:



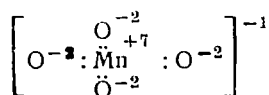
Образовавшиеся при этом ионы  $\text{Cu}^+$  соединяются с анионами  $\text{J}'$ :



(естественно, что эта последняя реакция не является реакцией окисления-восстановления).

4. Более сложные ионно-электронные реакции происходят тогда, когда в состав иона окислителя или восстановителя входят кислотные ионы.

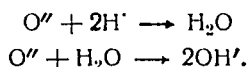
Ион  $\text{MnO}_4'$  как бы состоит из семивалентного катиона марганца\* и четырех двувалентных анионов кислорода; однако эти ионы настолько прочно связаны между собой в комплексный ион  $\text{MnO}_4'$ , что при растворении в воде такой комплекс не распадается, а остается в виде целого аниона  $\text{MnO}_4'$ .



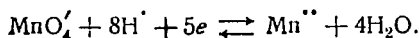
В формуле точки изображают электроны общие для Mn и O.

Вследствие очень сильного взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{+7}$  и  $\text{O}''$  электроны ионов кислорода перестают принадлежать последним и образуют общую для обоих атомов электронную оболочку. Возможная электростатическая связь переходит в атомную.

Если на ион  $\text{MnO}_4'$  действуют электроны, отдаваемые каким-нибудь восстановителем (например ионом  $\text{Fe}''$ ), то ион  $\text{Mn}^{+7}$  комплекса  $\text{MnO}_4'$  связывает несколько из них (чаще 5 или 3); при этом от него отрываются ионы  $\text{O}''$ , мгновенно соединяющиеся с ионами  $\text{H}^+$  кислоты либо воды:



Таким образом присоединение электронов анионам  $\text{MnO}_4'$  изображается следующим ионно-электронным уравнением:



Как видно, эта реакция может происходить лишь при наличии ионов  $\text{H}^+$  (кислоты или воды), так как освобождающиеся при реакции ионы кислорода должны быть связаны.

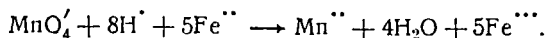
Для того чтобы реакция присоединения электронов ионами  $\text{MnO}_4'$  происходила, необходимо наличие восстановителя, способного отдать ионам  $\text{MnO}_4'$  свои электроны. Это происходит с ионами  $\text{Fe}''$



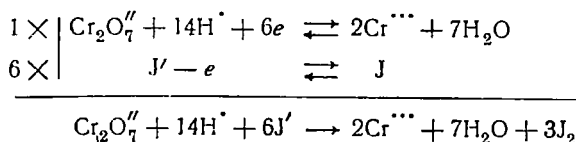
\* Внешние орбиты атома марганца имеют семь валентных электронов — два на орбите  $N_s$  и пять на орбите  $M_d$ .

Соединяя эти два уравнения, надо уравнивать количество электронов, отдаваемых  $\text{Fe}^{++}$  и присоединяемых  $\text{MnO}'_4$ ; для этого надо умножить последнее уравнение на 5.

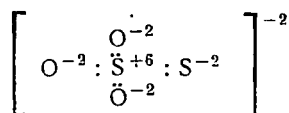
Тогда получим ионное уравнение окисления  $\text{Fe}^{++}$  перманганатом:



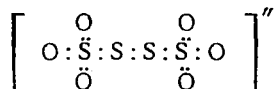
5. Аналогичные реакции происходят при окислении посредством  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



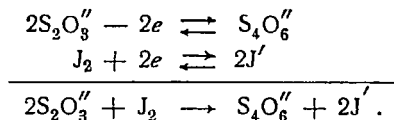
6. Тиосульфат ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) широко применяется в объемном анализе. Как показывает название, тиосульфат является сульфатом, в котором один из кислородных ионов заменяется ионами  $\text{S}''$



При реакциях восстановления два иона  $\text{S}_2\text{O}_3''$  отдают 2 электрона, и после этого соединяются друг с другом, с образованием тетра-тионат-иона



Таким образом реакция с иодом выражается следующими уравнениями:



### § 3. Последовательный ход реакций окисления-восстановления

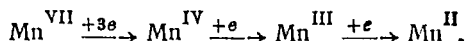
Реакции окисления-восстановления часто протекают сложнее, чем это изображается ионно-электронными и ионными уравнениями.

Обычно электроны переходят не непосредственно от восстановителя к окислителю, а более сложным путем.

1. Окислитель может присоединить не сразу все возможное количество электронов, а только часть, т. е. окислитель раскисляется сперва до промежуточного окисла, и только во второй стадии

раскисления он присоединяет еще электроны и переходит в низшие стадии восстановления.

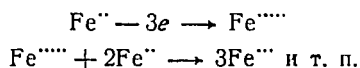
Например, ион  $\text{MnO}_4'$  может присоединять не сразу все 5 электронов, а постепенно:



2. Восстановитель также может не сразу отдавать свои электроны, а по частям.

3. Восстановитель может отдать сперва даже больше электронов, чем обычно, а затем часть из них присоединить обратно.

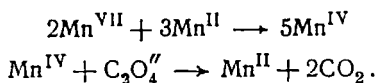
При реакции окисления  $\text{Fe}^{++}$  посредством  $\text{MnO}_4'$  возможны реакции:



Поэтому реакции окисления и восстановления во многих случаях сильно осложняются различными побочными явлениями. В некоторых случаях основная реакция осложняется параллельно идущей реакцией окисления или восстановления. Большое влияние на скорость реакции оказывают небольшие количества различных посторонних веществ, играющих здесь роль катализаторов (положительных или отрицательных).

Например, реакция между щавелевой кислотой,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , и перманганатом,  $\text{KMnO}_4$ , идет очень медленно. Однако если добавить в сферу реакции ионы  $\text{Mn}^{++}$ , то реакция ускоряется.

Повидимому, электроны переходят не непосредственно от  $\text{C}_2\text{O}_4''$  к  $\text{MnO}_4'$ , а через ион  $\text{Mn}^{++}$ . Например: ион  $\text{MnO}_4'$ , отнимая электроны от иона  $\text{Mn}^{++}$ , окисляет его до  $\text{Mn}^{++++}$  (или до  $\text{Mn}^{+++}$ ). Затем  $\text{Mn}^{++++}$  (или  $\text{Mn}^{+++}$ ) в свою очередь, отнимая электроны от  $\text{C}_2\text{O}_4''$ , окисляет последний до  $\text{CO}_2$ .



Приведенная схема, конечно, только приблизительно отражает ход окисления щавелевой кислоты перманганатом.

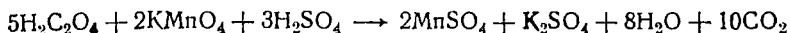
В создании теории промежуточных соединений большое значение имеют работы А. Н. Баха (1897 г.)

#### § 4. Скорость реакций

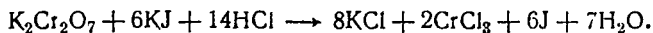
Реакции окисления-восстановления в отличие от реакций нейтрализации не протекают мгновенно. При реакциях соединения ионов ( $\text{H}^+ + \text{OH}'$ ) разноименные заряды нейтрализуют друг друга почти мгновенно. В реакциях же окисления-восстановления зарядами обме-

ниваются часто даже одноименно заряженные атомы; обмены зарядов обычно происходят последовательно, в несколько стадий. Вполне понятно, что подобные реакции протекают в течение заметного промежутка времени.

Такова, например, реакция:



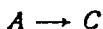
или реакция:



Поэтому титрование необходимо вести с такой скоростью, чтобы все реакции заканчивались во время самого титрования. Реакции окисления, проводимые перед титрованием (например выделение иода окислителями), должны быть закончены до титрования.

По закону действующих масс скорость реакции пропорциональна концентрации раствора. В частности, для реакции окисления-восстановления это имеет большое значение.

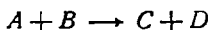
Для реакции:



скорость реакции пропорциональна концентрации  $A$ :

$$c = k \cdot [A].$$

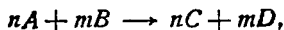
Для реакции:



скорость реакции зависит от числа столкновений  $A$  с  $B$  и, следовательно, пропорциональна произведению концентраций  $A$  и  $B$ , т. е.

$$c = K \cdot [A] \cdot [B].$$

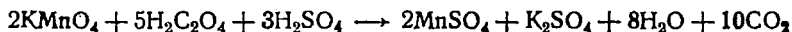
Для реакции:



казалось бы, скорость реакции должна быть равной:

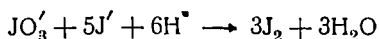
$$K \cdot [A]^n \cdot [B]^m.$$

Однако это не так. Такие реакции идут в несколько фаз, так как непосредственное столкновение больше чем двух ионов мало вероятно даже при высоких концентрациях компонентов. Скорость таких реакций зависит от скорости промежуточной реакции, наиболее медленной из всей цепи превращений. Например, реакция:



стехиометрически идет при взаимодействии 10 молекул. Однако практически эта реакция протекает в несколько фаз (см. стр. 340) и скорость ее соответствует не данному уравнению, а уравнению наиболее медленной фазы окисления (вероятно, фазы взаимодействия  $\text{Mn}^{++++}$  с  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ).

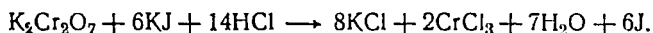
Аналогично реакция:



стехиометрически происходит при взаимодействии 1 иона  $\text{JO}_3'$  с 5 анионами иода, но скорость ее пропорциональна не 5-ой степени концентрации этих анионов, а лишь степени 1,85.

Таким образом, зависимость скорости реакций от концентрации не всегда явная: она уясняется из подробного рассмотрения реакции. Во всяком случае, скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих ионов в степени  $n$ , где  $n$  обычно лежит в промежутке от 1 до 2. Это следует учитывать при рассмотрении реакций титрования.

Весьма характерна в этом отношении реакция иодометрического определения хромпика (стр. 373):



Эту реакцию ведут в концентрированном растворе (около 0,1 н.), по окончании реакции раствор разбавляют водой в 10—20 раз (для ослабления окраски ионами  $\text{Cr}^{+++}$ ) и только тогда оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата. Первая реакция в 0,1 н. растворе обычно заканчивается в 2—3 минуты; если же разбавить раствор раньше времени, до окончания реакции, то она не будет закончена и за полчаса. Выделение иода будет происходить и при последующем титровании, что безусловно исказит определение.

Скорость реакции при титровании непостоянна. Кроме общей скорости реакции, следует знать ее изменение в процессе титрования. При титровании концентрация титруемого иона уменьшается, а концентрация образующихся ионов увеличивается. Например, при титровании  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{KMnO}_4$  концентрация иона  $\text{Fe}^{++}$  в реакционной колбе постепенно уменьшается, а концентрация образующихся при реакции ионов  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Mn}^{++}$  увеличивается.

Так как скорость реакций пропорциональна концентрации реагирующих веществ и обратно пропорциональна концентрации образующихся веществ, то скорость реакции окисления  $\text{Fe}^{++}$  перманганатом будет в конце титрования значительно меньше, чем в начале титрования.

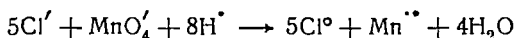
На скорости реакций окисления-восстановления оказывают большое влияние катализаторы. Это связано также со сложным течением реакций окисления-восстановления. Например, реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом ускоряется, если добавить в раствор немного  $\text{Mn}^{++}$ . Двухвалентный марганец участвует в промежуточных ступенях реакции, хотя и остается в конечном результате без изменения. Некоторые из этих промежуточных реакций очень медленны и добавление в раствор  $\text{Mn}^{++}$  ускоряет их.

Интересно отметить, что даже без добавки  $\text{Mn}^{++}$  в данной реакции наблюдаются каталитические явления.

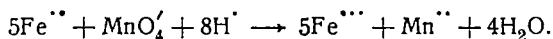


Если к кислому раствору  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  прибавлять раствор  $\text{KMnO}_4$ , то первая капля его будет восстанавливаться медленно, так как сама по себе реакция идет медленно. Однако после того как эта капля прореагировала, вторая капля перманганата восстанавливается уже значительно быстрее, так как в растворе появляются ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , ускоряющие реакцию. Таким образом, в ходе реакции образуются продукты, ускоряющие ее течение. Это явление называется *автокатализом*.

Ускоряющее действие на реакции окисления-восстановления могут оказывать не только катализаторы, но и параллельно идущие реакции окисления. В этом случае говорят, что одна реакция *индуцирует* — вызывает другую, или что параллельно одной реакции окисления (или восстановления) одного вещества идет *сопряженное* окисление (или восстановление) другого. Например, медленно идущая реакция:



ускоряется (индуцируется) реакцией:



Индуктирование может быть объяснено многофазностью реакций окисления-восстановления, причем промежуточные продукты реакции могут быть более сильными окислителями, чем первоначальные. Например, при окислении  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом возможно образование катионов 5-валентного железа ( $\text{Fe}^{5+}$ ), способных окислять анионы хлора.

Из приведенного примера видно, что определение  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cl}^-$  может привести к ошибкам, так как  $\text{KMnO}_4$  расходуется на сопряженное окисление хлор-иона. Вредного влияния  $\text{Cl}^-$  возможно избежать, добавляя в раствор ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Последние являются в данном случае отрицательным катализатором обеих реакций. При этом скорость реакции между ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{MnO}_4^-$  снижается до нуля.

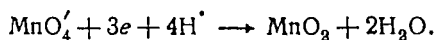
Скорость реакций — „кинетику“ их изучал в начале XIX в. русский физико-химик Н. А. Шиллов, он исследовал явления катализа и автокатализа и развил теорию сопряженного окисления.

Н. А. Шиллов назвал вещество, реагирующее по обоим сопряженным реакциям ( $\text{MnO}_4^-$ ), *актором*, вещество, реагирующее непосредственно с ним ( $\text{Fe}^{2+}$ ), — *индуктором*, и вещество, реагирующее с актором, лишь в присутствии индуктора, — *акцептором* ( $\text{Cl}^-$ ).

## § 5. Влияние ионов водорода

Для реакций окисления-восстановления обычно необходимо наличие ионов  $\text{H}^+$ ; некоторые реакции протекают в нейтральной или щелочной среде. Очевидно, по закону действующих масс, реакции окисления-восстановления, в которых участвуют ионы  $\text{H}^+$ , протекают быстрее

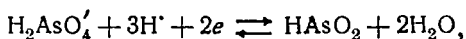
в присутствии большого избытка последних. Поэтому при проведении такой реакции следует заботиться о достаточном избытке кислоты. Во многих случаях с одной молекулой окислителя реагирует не один ион водорода, а 8, 14 и т. п. Таким образом влияние концентрации водородных ионов на скорость реакции чрезвычайно велико. Кроме того, концентрация ионов  $H^+$  влияет на направление реакции. Так, перманганат в щелочной или нейтральной или даже в недостаточно кислой среде восстанавливается не до  $Mn^{2+}$ , а только до  $MnO_2$ :



Чтобы такая реакция шла достаточно быстро и в требуемом направлении, следует прибавлять большой избыток кислоты (не на несколько процентов, а 10—20 раз больше теоретически вычисленного количества).

Аналогично реакция окисления 3-валентного мышьяка в 5-валентный или обратного восстановления последнего, в значительной степени зависит от реакции раствора, т. е. от концентрации ионов водорода в растворе.

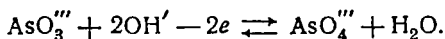
Как видно из уравнения реакции:



водородные ионы сдвигают реакцию вправо, а гидроксильные — влево.

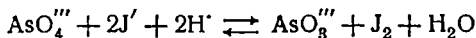
Это имеет большое значение в объемном анализе и применяется для определения как 5-валентного мышьяка, так и 3-валентного. В первом случае реакцию проводят в кислой среде, во втором — в щелочной (см. стр. 374).

Следует отметить, что в щелочной среде будут другие анионы мышьяка, чем в кислой (например  $H_2AsO_4' + 2OH' \rightarrow AsO_4''' + 2H_2O$ ), и поэтому ионно-электронное уравнение для щелочной среды будет иметь другой вид:



## § 6. Обратимость реакций

Многие реакции окисления-восстановления обратимы весьма заметно. Например, реакция:



обратима, т. е. ионы  $AsO_4'''$  окисляют ионы  $J'$  до элементарного иода, а образующиеся ионы  $AsO_3'''$ , в свою очередь, окисляются выделяющимся иодом в ионы  $AsO_4'''$ . Очевидно, при большом избытке ионов  $J'$ , и в особенности ионов  $H^+$ , реакция идет вправо практически до конца. Если же, наоборот, действовать на  $AsO_3'''$  большим избытком иода,

то реакция направляется влево, но дойдет до конца только в том случае, если образующиеся ионы  $H^+$  будут отводиться из сферы реакции, т. е. если вести реакцию в щелочной среде. Таким образом, в кислой среде реакция идет вправо, а в щелочной ( $NaHCO_3$ ) — влево.

Вообще говоря, все реакции окисления-восстановления до некоторой степени обратимы, и поэтому при титровании устанавливается равновесие между реагирующими и образующимися веществами, определяемое скоростями прямой и обратной реакции. Например, для реакции:



при прибавлении перманганата к раствору, содержащему ионы  $Fe^{2+}$ , не все ионы  $MnO_4'$  восстанавливаются до  $Mn^{2+}$ , даже при избытке  $Fe^{2+}$ , а при избытке перманганата не все ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до  $Fe^{3+}$ . Практически, однако, для таких реакций можно пренебрегать обратной реакцией; так, например, в точке эквивалентности лишь  $2 \cdot 10^{-11}$  — часть всех ионов  $Fe^{2+}$  остается неокисленной (см. стр. 351).

### § 7. Окислительно-восстановительный потенциал

Подобно тому, как реакции нейтрализации характеризуются величиной  $pH$ , реакции окисления-восстановления характеризуются величиной окислительно-восстановительного потенциала.

Сила, с которой атомы или ионы стремятся отдавать или получать электроны, по существу являющаяся электродвижущей силой, характеризует их восстановительную (окислительную) способность и называется *окислительно-восстановительным потенциалом* данного иона.

Этот потенциал может быть измерен и, как обычно, выражен в вольтах. Платина, погруженная в раствор, где существует окислительно-восстановительное равновесие (например  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ ), воспринимает на себя часть электронов и получает таким образом некоторый потенциал (подробности см. стр. 411 и 440).

Разные ионы обладают различными потенциалами. Так, например:  $MnO_4'$  (в кислой среде) при взаимодействии с ионами галоидов способен окислять не только  $J'$ , но и  $Br'$ , а также  $Cl'$ ; в то же время  $Cr_2O_7''$  в разбавленном растворе уже не окисляет  $Cl'$ , но окисляет  $J'$  и  $Br'$ , а ион  $Fe^{3+}$  окисляет лишь  $J'$ .

Таким образом из этих трех ионов  $MnO_4'$  является наиболее сильным, а  $Fe^{3+}$  — наименее сильным.

Окислительно-восстановительный потенциал обусловлен сродством атома к электронам. Заряд же всего иона в целом почти не играет роли. Часто, например, электроны переходят от положительного иона к положительному или даже от положительного к отрицательному (например от  $Fe^{2+}$  к  $MnO_4'$ ).

Это движение электронов обусловлено различной величиной потенциалов реагирующих ионов, а не общими зарядами их.

В табл. 5 приведены нормальные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_0$  (по отношению к паре  $\text{H}_2 \text{газ} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$  при  $18^\circ$ ).

ТАБЛИЦА 5

| Уравнение реакции *   | $E_0, \text{в}$ |
|---|-----------------|
| $\text{Zn} - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}$  | -0,76           |
| $\text{S}'' - 2e \rightleftharpoons \text{S}_{\text{тв.}}$  | -0,51           |
| $\text{AsO}_3''' + 2\text{OH}' - 2e \rightleftharpoons \text{AsO}_4''' + \text{H}_2\text{O}$            | -0,21           |
| $\text{C}_2\text{O}_4'' - 2e \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2\text{газ}}$                               | -0,20           |
| $\text{H}_{2\text{газ}} - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$  | 0,00            |
| $2\text{S}_2\text{O}_3'' - 2e \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6''$                                | +0,10           |
| $\text{Sn}^{++} - 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{+++}$  | +0,15           |
| $\text{MnO}_{2\text{тв.}} + 4\text{OH}' - 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_4' + 2\text{H}_2\text{O}$    | +0,54           |
| $\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4' + 3\text{H}^+$     | +0,57           |
| $2\text{J}' - 2e \rightleftharpoons \text{J}_{2\text{раств.}}$  | +0,62           |
| $\text{Fe}^{++} - 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++}$  | +0,77           |
| $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightleftharpoons \text{NO}_3' + 3\text{H}^+$                  | +0,94           |
| $\text{VO}^{++} + \text{H}_2\text{O} - 1e \rightleftharpoons \text{VO}_3' + 2\text{H}^+$                | +1,00           |
| $2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O} - 6e \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7'' + 14\text{H}^+$ | +1,36           |
| $2\text{Cl}' - 2e \rightleftharpoons \text{Cl}_{2\text{раств.}}$  | +1,36           |
| $\text{Br}' + 3\text{H}_2\text{O} - 6e \rightleftharpoons \text{BrO}_3' + 6\text{H}^+$                  | +1,42           |
| $\text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O} - 5e \rightleftharpoons \text{MnO}_4' + 8\text{H}^+$              | +1,51           |
| $\text{MnO}_{2\text{тв.}} + 2\text{H}_2\text{O} - 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_4' + 4\text{H}^+$    | +1,69           |

Каждый потенциал относится как к реакции окисления (по уравнению слева направо), так и к реакции восстановления (по уравнению справа налево).

Чем больше положительное значение потенциала, тем сильнее окислитель и тем слабее восстановитель, т. е. тем сильнее ион присоединяет электроны и тем слабее их отдает.

Таким образом в таблице в левой стороне ее расположены восстановители в порядке уменьшения их восстановительных свойств, сверху вниз, а в правой стороне — окислители в порядке усиления их окислительных свойств, также сверху вниз.

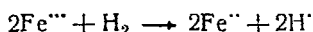
\* Более подробная таблица окислительных потенциалов дана, например, в книге Ю. Ю. Л у р ь е, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947 (таблица 30, стр. 194—211) или в Справочнике химика, Госхимиздат, 1952 (том III, стр. 551—561).

Чем дальше в ряду напряжений отстоят вещества одно от другого, тем энергичнее они взаимодействуют; вышестоящий ион (слева от стрелок) будет отдавать электроны нижестоящему (справа от стрелок), т. е. будет его восстанавливать. Так, например,  $\text{Cl}'$  восстанавливает  $\text{MnO}_4'$ , но не восстанавливает  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ .

Приведенные потенциалы не являются величинами абсолютными и выражены по отношению к восстановительному потенциалу водорода ( $\text{H}_2 - 2e \rightarrow 2\text{H}'$ ), который принят условно равным нулю.

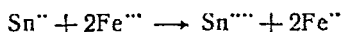
В табл. 5 знак  $+$  обозначает, что водород является более сильным восстановителем, чем восстановитель данной реакции и, следовательно, окисленная форма данного вещества может восстанавливаться водородом, т. е. получать от него электроны. Знак минус обозначает, что водород является менее сильным восстановителем, чем восстановитель данной реакции и, следовательно, электроны могут переходить от этого восстановителя к ионам  $\text{H}'$ , которые при этом восстановятся до свободного водорода —  $\text{H}_2$ . Число в табл. 5 показывает потенциал окисления  $\text{H}_2$  данным ионом.

Так для реакции



потенциал равен  $+0,71$  в.

Потенциал и направление реакции определяются из разности потенциалов отдельных ионов. Например, реакция:



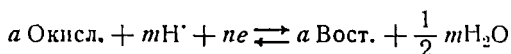
идет вправо, так как ион  $\text{Sn}''$  энергичнее отдает электроны, чем  $\text{Fe}''$ , и потенциал реакции равен разности:  $0,71 - 0,20 = 0,51$  в.

Величина окислительного (восстановительного) потенциала тем больше, чем больше концентрация окислителя (восстановителя), но кроме того на потенциал оказывают тормозящее влияние продукты реакции, которые стремятся направить реакцию в обратную сторону. Например, окислительный потенциал иона  $\text{MnO}_4'$  зависит не только от концентрации этого иона, но и от концентрации иона  $\text{Mn}''$ , образующегося при раскислении  $\text{MnO}_4'$ .

Таким образом, величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от отношения концентраций низшей и высшей степеней окисления. Например, окислительный потенциал иона  $\text{MnO}_4'$  зависит от отношения концентраций ионов  $\text{Mn}''$  и  $\text{MnO}_4'$ , находящихся в растворе. Чем меньше это отношение, тем выше его окислительный потенциал.

В табл. 5 даны потенциалы  $E_0$  для растворов с концентрацией всех ионов как окисленной, так и восстановленной формы, равной единице (1 грамм-ион в литре). Для вычисления потенциала при других концентрациях можно пользоваться уравнением Нернста.

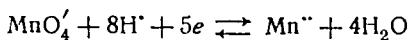
Если обозначить концентрацию восстановленной формы иона через [Восст.], а окисленной — через [Окисл.], то для реакции



по уравнению Нернста:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Восст.}]^a}{[\text{Окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}.$$

Так, для перманганата в реакции:

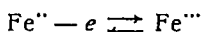


$$[\text{Восст.}] = [\text{Mn}^{++}], \quad [\text{Окисл.}] = [\text{MnO}_4']$$

и следовательно:

$$E = 1,51 - \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{[\text{Mn}^{++}]}{[\text{MnO}_4'] [\text{H}^+]^8}.$$

Аналогично для реакции



$$E = 0,770 - 0,058 \lg \frac{\text{Fe}^{++}}{\text{Fe}^{+++}}.$$

Если прибавить к раствору восстановителя ( $\text{Fe}^{++}$ ) раствор окислителя ( $\text{MnO}_4'$ ) и дать постоять, то переход электронов от восстановителя к окислителю происходит до тех пор, пока концентрации ионов не сделаются такими, что потенциалы их уравниются, после чего наступает состояние подвижного равновесия.

Таким образом, при титровании  $\text{Fe}^{++}$  перманганатом, в любой точке титрования в титруемом растворе будут находиться ионы:  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{Mn}^{++}$  и  $\text{H}^+$ . Между этими ионами установится равновесие. Практически, однако, до точки эквивалентности концентрация  $\text{MnO}_4'$  чрезвычайно мала, а после точки эквивалентности чрезвычайно мала концентрация ионов  $\text{Fe}^{++}$ .

Приведенные выше уравнения позволяют вычислить окислительно-восстановительный потенциал для любой точки титрования.

Следует иметь в виду, что величина окислительно-восстановительного потенциала может зависеть и от других ионов, находящихся в растворе. Например, если вместо 1 н. соляной кислоты взять 1 н. серную кислоту, то нормальный окислительно-восстановительный потенциал железа будет равен 710 мв, вместо 770 мв; в присутствии же  $\text{H}_3\text{PO}_4$  потенциал будет равен 520 мв. Это связано с образованием комплексных ионов  $\text{Fe}^{+++}$  с анионами кислоты.

## § 8. Кривые титрования и ошибки титрования

Изменение концентрации восстановителя при титровании его окислителем (или наоборот) выражается кривой (рис. 38), аналогичной кривой титрования по реакции нейтрализации.

Пока в растворе имеется большое количество восстановителя, добавляемый окислитель изменяет концентрацию его очень мало, и только около точки эквивалентности концентрация восстановителя меняется резко, скачком.

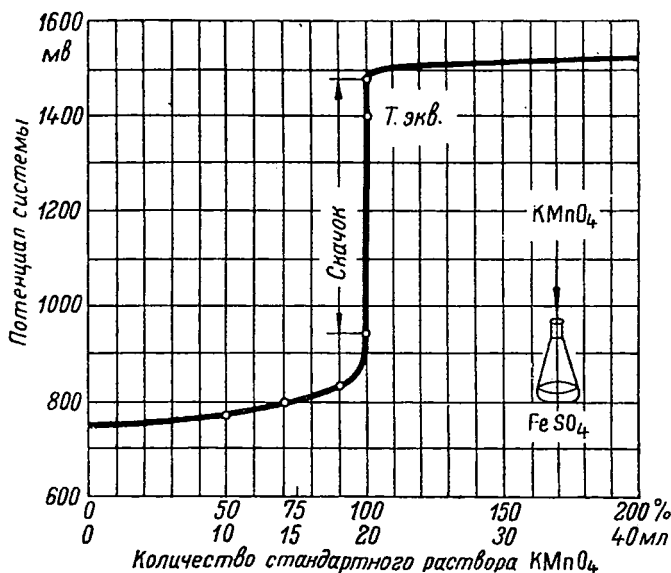


Рис. 38. Кривая титрования восстановителя окислителем ( $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^-$ ).

| Прибавлено $\text{KMnO}_4$ |       | Осталось $\text{FeSO}_4$<br>% | $E$<br>мВ |
|----------------------------|-------|-------------------------------|-----------|
| %                          | мл*   |                               |           |
| 0                          | 0     | 100                           |           |
| 50                         | 10    | 50                            | 770       |
| 75                         | 15    | 25                            | 800       |
| 90                         | 18    | 10                            | 830       |
| 99                         | 19,8  | 1                             | 890       |
| 99,9                       | 19,98 | 0,1                           | 940       |
| 100                        | 20,00 | 0                             | 1400      |
| 100,1                      | 20,02 | —                             | 1480      |
| 200                        | 40,0  | —                             | 1520      |

Соответственно концентрации реагирующих ионов изменяется и величина восстановительного потенциала  $E$ .

Изменение потенциала при изменении концентрации может быть вычислено по уравнению Нернста (стр. 348). Например, после оттитрования 99% первоначального количества  $\text{Fe}^{2+}$  соотношение

$$[\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}] = 1 : 99 = 0,01$$

и при  $[\text{H}^+] = 1$

$$E = 0,770 - 0,058 \lg 0,01 = 0,887 \text{ в} = 887 \text{ мВ}.$$

\* Относятся к случаю, когда в точке эквивалентности расходуется 20,00 мл  $\text{KMnO}_4$ .



При титровании после прибавления каждой порции рабочего раствора устанавливается новое равновесие:

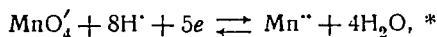
$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4'} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}.$$

Таким образом, можно рассматривать потенциал только одной из ионно-электронных реакций (например  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ ).

В начале титрования потенциал приблизительно равен 700 мв. По мере титрования уменьшается  $[\text{Fe}^{2+}]$  и в то же время увеличивается  $[\text{Fe}^{3+}]$ . Следовательно, по уравнению Нернста потенциал  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$  должен также увеличиваться (чем ниже восстановительный потенциал, тем больше положительное значение его). Однако почти до самой точки эквивалентности это изменение невелико. Только в самом конце титрования, когда приливают последние 2—3 капли рабочего раствора, концентрация (и, соответственно, потенциал) определяемого иона резко падает (т. е. положительное значение потенциала резко возрастает). Так, при титровании 99% всего железа потенциал увеличивается только на 120 мв, в то время как окисление последней порции (0,1%  $\text{Fe}^{2+}$ ) приводит к изменению потенциала на 520 мв.

После точки эквивалентности концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  становится чрезвычайно малой, однако, ее нельзя принимать равной нулю, так как, по уравнению Нернста, это соответствовало бы бесконечно большому окислительно-восстановительному потенциалу такой системы и, следовательно, такая система моментально выделила бы некоторое количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Вычислять окислительно-восстановительный потенциал после точки эквивалентности, по уравнению Нернста, для равновесия  $\text{Fe}^{2+} - e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  уже невозможно, так как неизвестна концентрация катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , находящихся в равновесии с другими ионами.

В этом случае вычисления производят по уравнению Нернста для равновесия



так как концентрации  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  известны.

Например, при избытке  $\text{KMnO}_4$ , равном 1%,

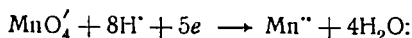
$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4']} = \frac{100}{1},$$

следовательно при  $[\text{H}^+] = 1$

$$E = 1,51 - \frac{0,058}{5} \lg 100 = 1,49.$$

\* Как уже указывалось, потенциал этой системы должен быть равен потенциалу системы  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ .

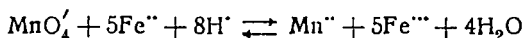
В точке эквивалентности неизвестны ни концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , ни концентрация  $\text{MnO}_4'$ , остающихся в растворе; вследствие обратимости реакции. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал реакции вычисляется из системы двух уравнений Нернста, одного для реакции  $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  и другого для реакции



$$E = 1,510 - \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4'] \cdot [\text{H}^+]^8},$$

$$E = 0,770 - \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Из уравнения реакции



следует, что в точке эквивалентности концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  в 5 раз меньше, чем концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е.

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{5} [\text{Fe}^{3+}].$$

Кроме того

$$[\text{MnO}_4'] = \frac{1}{5} [\text{Fe}^{2+}].$$

Тогда из системы двух уравнений

$$E_{\text{эв.}} = \frac{1,510 + \frac{1}{5} 0,770}{1 + \frac{1}{5}} = 1,390 \text{ в.}$$

Из этого значения потенциала эквивалентной точки можно вычислить концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4'$ , остающихся в растворе в точке эквивалентности, вследствие обратимости реакции, а следовательно, и константу уравнения реакции.

Подставив  $E_{\text{эв.}}$  в уравнение потенциала окисления-восстановления  $\text{Fe}$ , получим

$$1,390 = 0,770 - \lg 0,058 \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]},$$

откуда

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{0,770 - 1,390}{0,058} = -10,7 = \overline{11,3},$$

следовательно

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 2 \cdot 10^{-11},$$

т. е. в точке эквивалентности лишь ничтожная часть  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-11}$ ) остается неокисленной.

Аналогично при  $[H^+] = 1$

$$\lg \frac{[Mn^{II}]}{[MnO_4'] \cdot [H^+]^8} = \frac{5(1,510 - 1,390)}{0,058} = +10,5.$$

Равновесие реакции окисления  $Fe^{II}$  перманганатом (см. уравнения реакции на стр. 351) выражается константой

$$\frac{[Mn^{II}]}{[MnO_4'] \cdot [H^+]^8} \cdot \left\{ \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \right\}^5 = K.$$

Логарифмируя это выражение и подставляя в него выше найденные значения логарифмов, получим

$$\lg K = \frac{5(1,510 - 0,770)}{0,058} = 64.$$

Следовательно,

$$K = 10^{64}.$$

Уравнения потенциалов ионно-электронных реакций позволяют вычислять также и ошибки титрования.

Например, если титрование  $FeSO_4$  перманганатом заканчивают при  $E = 830$  мв, вместо 1380 мв, т. е. недотитровывают некоторое количество  $Fe^{II}$ , то ошибка титрования вычисляется по уравнению потенциала окисления  $Fe^{II}$

$$0,830 = E_0 - 0,058 \lg \frac{[Fe^{II}]}{[Fe^{III}]}.$$

Если обозначить ошибку титрования, т. е. избыток  $KMnO_4$  через  $\Delta^0_0$ , если первоначальная концентрация равна  $C$ , то в данной точке титрования

$$[Fe^{II}] = C \cdot \frac{-\Delta}{100} \text{ и } [Fe^{III}] = C \cdot \frac{100 - (-\Delta)}{100};$$

следовательно,

$$0,830 = 0,770 - 0,058 \lg \frac{-\Delta}{100 + \Delta},$$

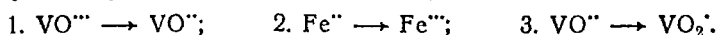
откуда

$$\Delta = -8^0_0.$$

Аналогичный характер имеют кривые титрования и для других реакций окисления-восстановления. Чем больше разница окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя, тем больше скачок титрования. При очень малой разнице их окислительно-восстановительных потенциалов титрование невозможно. Так, титрование  $Cl'(E = 1,36 \text{ в})$  или  $Cr^{III}(E = 1,36 \text{ в})$  перманганатом ( $E = 1,51 \text{ в})$  практически невозможно.

При титровании смеси восстановителей или смеси окислителей или, если при титровании одного окислителя или одного восстановителя реакция идет в несколько ступеней, на кривой титрования получается несколько скачков. Например, при титровании смеси  $Fe^{II}$

и  $\text{VO}^{++}$  перманганатом, кривая титрования имеет два скачка — первый для точки эквивалентности реакции окисления  $\text{Fe}^{++}$  до  $\text{Fe}^{+++}$  и второй — для точки эквивалентности реакции окисления  $\text{VO}^{++}$  до  $\text{VO}_2^+$ . Кривая титрования трехвалентного ванадия перманганатом имеет два скачка — один для окисления 3-валентного ванадия до 4-валентного и другой для окисления последнего в 5-валентный\*. При наличии же в растворе  $\text{Fe}^{++}$  получается три скачка, соответственно трем ступеням реакции:

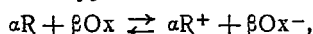


Кривые титрования имеют не только теоретическое значение, но и используются практически в так называемом потенциометрическом методе объемного анализа, где точка эквивалентности наблюдается не по изменению окраски раствора, а по скачку потенциала платинового электрода, опущенного в титруемый раствор (см стр. 446).

Любая кривая окисления-восстановления может быть выражена общим уравнением кривой, аналогичным уравнениям кривых титрования для реакций нейтрализации (см. стр. 293).

Естественно, что уравнение кривой титрования получается из уравнения потенциала ионно-электронной реакции (т. е. из уравнения Нернста).

Если восстановитель  $R$  титруется окислителем  $\text{Ox}$  по уравнению:



то в любой точке титрования  $[R] + [R^+] = m$ ;  $[\text{Ox}] + [\text{Ox}^-] = \frac{q}{100} \cdot m \cdot \frac{\beta}{\alpha}$  и  $\alpha [\text{Ox}^-] = \beta [R^+]$ , где  $q$  — количество прибавленного рабочего раствора  $\text{Ox}$  в процентах от количества, требующегося для получения точки эквивалентности,  $m$  — молярность титруемого восстановителя.

Если обозначить отношение  $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}^-]}$  через  $o$ , а отношение  $\frac{[R]}{[R^+]}$  через  $r$  и решить систему приведенных выше уравнений, то получим довольно простое уравнение кривой титрования

$$q = 100 \cdot \frac{1 + o}{1 + r} \quad (1)$$

Если число электронов, соответствующих одному иону по ионно-электронному уравнению реакции, равно  $\nu$ , и число водородных ионов по этому же уравнению равно  $h$ , то, по уравнению Нернста

$$\lg o = \frac{\nu_{\text{Ox}}}{58} (E - E_{\text{Ox}}) + h \cdot \text{pH} \quad (1a)$$

и

$$\lg r = \frac{\nu_R}{58} (E_R - E) - h \cdot \text{pH} \quad (16)$$

(значение  $E$  в уравнениях в милливольтх). Если ионы водорода не участвуют в ионно-электронной реакции, то  $h=0$ ; если в реакции участвуют ионы

\* При титровании двухвалентного ванадия получается три скачка соответственно трем ступеням изменения валентности ванадия (от 2 к 3, затем от 3 к 4 и, наконец, от 4 к 5). Обычно, если в растворе содержится 2-валентный ванадий, его окисляют в 3-валентный взбалтыванием раствора на воздухе.

ОН', а не Н', то вместо рН надо взять рОН с обратным знаком, если же ионы Н' и ОН' не реагируют, а образуются при реакции, значения рН и рОН надо брать с обратными знаками.

Для кривой титрования смеси двух восстановителей

$$q = 100 \cdot \left( \frac{1+o}{1+r_1} + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_1 \alpha_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1+o}{1+r_2} \right). \quad (2)$$

Для кривой титрования смеси любого числа восстановителей

$$q = 100 \sum_1^n \frac{\alpha_1 \beta_n}{\beta_1 \alpha_n} \cdot \frac{m_n}{m_1} \cdot \frac{1+o}{1+r_n}. \quad (3)$$

Увеличение объема при титровании не играет роли, так как в уравнения входят отношения концентраций и разбавление раствора относится к обоим концентрациям и, следовательно, сокращается в уравнении.\*

В случае обратного титрования окислителя-восстановителем везде отношение  $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}^-]} = o$  надо заменить отношением  $\frac{[\text{R}]}{[\text{R}^+]} = r$  и наоборот.

Формулы ошибок титрования вытекают из уравнений кривых титрования.

Из уравнения (1) для титрования восстановителя окислителем получим

$$\Delta = 100 \cdot \frac{o-r}{1+r}. \quad (4)$$

Для титрования двух восстановителей до первой точки эквивалентности

$$\Delta = 100 \cdot \left( \frac{o-r_1}{1+r_1} + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_1 \alpha_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1+o}{1+r_2} \right), \quad (5)$$

а для второй точки эквивалентности

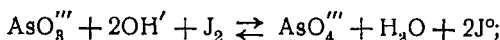
$$\Delta = 100 \cdot \left( \frac{o-r_1}{1+r_1} + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_1 \alpha_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{o-r_2}{1+r_2} \right). \quad (6)$$

Для титрования любого числа восстановителей для всех титруемых в данной точке эквивалентности восстановителей в уравнении кривой титрования (3) надо заменить  $1-o$  на  $o-r$ , а остальные члены уравнения оставить без изменения.

### Примеры

1. Рассчитать процент окисления  $\text{AsO}_3'''$  иодом при рН=9, при  $E=100$  мв.

Уравнение реакции:



по уравнению 1 а и 1 б

$$\lg o = \lg \frac{[\text{J}]}{[\text{J}']} = \frac{1}{58} (100 - 620) = -9, \quad \text{т. е. } o = 10^{-9}$$

(значение  $E_0$  взято из таблицы на стр. 346).

\* Некоторое влияние оказывает изменение концентрации ионов Н при титровании. Оно здесь не учитывается.

$$\lg r = \lg \frac{[\text{AsO}_3''']}{[\text{AsO}_4''']} = \frac{2}{58} (-210 - 100) + 2,5 = -0,69, \text{ т. е. } r = 0,20.$$

Следовательно

$$q = 100 \cdot \frac{1 + 10^{-9}}{1 + 0,20} = 83\%.$$

2. Рассчитать процент окисления 0,1 н. перманганатом 0,1 н.  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии 0,1 н.  $\text{VO}^{2+}$  при  $E = 800 \text{ мв}$  (при  $\text{pH} = 0,3$ ).

$$\lg r_1 = \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{58} (770 - 800) = -0,52; \quad r_1 = 0,30.$$

$$\lg r_2 = \lg \frac{[\text{VO}^{3+}]}{[\text{VO}_2^{2+}]} = \frac{1}{58} (1000 - 800) + 2 \cdot 0,3 = 4; \quad r_2 = 10\,000$$

$$\lg o = \frac{[\text{MnO}_4']}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{5}{58} (800 - 1\,500) + 8 \cdot 0,3 = -58; \quad o = 10^{-58}$$

$$q = 100 \left( \frac{1 + 10^{-58}}{1 + 0,30} + \frac{1 \cdot 5 \cdot 0,1}{5 \cdot 1 \cdot 0,1} \cdot \frac{1 + 10^{-58}}{1 + 10\,000} \right) = 76,9\%.$$

Если рассчитать  $q$  для титрования  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом в отсутствие  $\text{VO}^{2+}$  до того же потенциала  $E = 800 \text{ мв}$ , то разница составит всего лишь 0,01%.

Около точки эквивалентности разница больше; например, при  $E = 900 \text{ мв}$  в присутствии  $\text{VO}^{2+}$   $q = 99,9\%$ , а при его отсутствии 99,4%.

3. Рассчитать ошибку титрования  $\text{FeSO}_4$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до  $E = 980 \text{ мв}$

$$\lg r = \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{58} (770 - 920) = -2,59; \quad r = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg o = \lg \frac{[\text{CrO}_4']}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{3}{58} (920 - 1\,360) = -23; \quad o = 10^{-23}$$

$$\Delta = 100 \frac{o - r}{1 + r} = 100 \frac{10^{-23} - 2,6 \cdot 10^{-3}}{1 + 2,6 \cdot 10^{-3}} = -0,26\%.$$

## § 9. Индикаторы

В реакциях окисления-восстановления обычно применяют специфические индикаторы для того или иного из реагирующих ионов. Так, индикатором на малейший избыток иода при титровании является крахмал. Чувствительность иодокрахмальной реакции соответствует концентрации около  $10^{-5}$  н. иода. В реакции с перманганатом окраска самого иона  $\text{MnO}_4'$  дает возможность заметить его малейший избыток. Нижний предел видимости около  $10^{-5}$  н.  $\text{MnO}_4'$ .

Находят применение также индикаторы, способные обратимо или необратимо окисляться с изменением окраски в определенном интервале окислительного потенциала. Так, например, наиболее часто применяемый индикатор — дифениламин — изменяет свою окраску около  $+0,76 \text{ в}$  и обладает чувствительностью в сернокислой среде (0,4 н.) около  $4 \cdot 10^{-6}$  н.  $\text{KMnO}_4$ , т. е. 0,04 мл 0,01 н.  $\text{KMnO}_4$

на 100 мл; таким образом, в присутствии дифениламина можно заметить меньший избыток  $\text{KMnO}_4$ , чем без него.

Чувствительность индигокармина по отношению к  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  соответствует приблизительно 0,50 мл 0,01 н.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  на 100 мл. Применяется также бензидин. Интересно применение метилового красного или метилоранжевого как индикаторов не на pH, а на малейший избыток окислителя. Например, малейший избыток брома легко их обесцвечивает, и при  $\text{pH} \approx 1$  чувствительность составляет 0,2 мл 0,01 н.  $\text{KBrO}_3$  на 100 мл.

## Глава VII

### ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

#### § 1. Приготовление рабочего раствора

Перманганат, обладая высоким окислительным потенциалом, является одним из наиболее распространенных окислителей.

Перманганат, применяемый в качестве исходного продукта для приготовления рабочего раствора (даже так называемый химически чистый), обычно содержит небольшие количества загрязнений (менее 1%), состоящих из сернокислых, хлористых и азотнокислых солей. Для приготовления 0,1 н. раствора отвешивают рассчитанное количество перманганата и растворяют на холоду в требуемом количестве прокипяченной дистиллированной воды. Раствор хорошо перемешивают и оставляют стоять в закрытой бутылки, в темноте 7—10 дней. За это время происходит окисление органических загрязнений, вследствие чего титр перманганата уменьшается. После этого раствор фильтруют через асбест или воронку с пористой стеклянной пластиной. Рекомендуют также вместо длительного стояния вскипятить приготовленный раствор или продержать на водяной бане в течение часа, а затем профильтровать. Необходимо, чтобы раствор не содержал  $\text{MnO}_2$  (бурый осадок). Раствор должен быть нейтральным.

При правильном приготовлении и хранении раствора титр его практически не меняется в течение длительного промежутка времени. Через несколько месяцев уменьшение титра обычно составляет около 0,5%, а для нефильтрованного — около 5%. Изменение титра можно объяснить различными причинами. Раствор перманганата имеет больший окислительный потенциал ( $E_0 = 1,51$  в для 0,05 н. раствора), чем кислород воздуха ( $E_0 = 1,0$  в). Поэтому он постепенно разлагается, отдавая кислород в воздух. Скорость разложения зависит от pH раствора (пропорциональна 1,6 степени концентрации  $\text{H}^+$ ). Для нейтральных растворов она очень мала, но ускоряется различными катализаторами. Особенно сильное ускорение разложения



дают ионы  $\text{Mn}^{++}$ , а также  $\text{MnO}_2$ ; поэтому, если разложение началось, — оно идет все быстрее, так как продуктами разложения и являются эти катализаторы (автокатализ). На свету разложение идет быстрее, особенно для прозрачных разбавленных растворов.

Титрование перманганатом производят обычно без индикатора, так как сам перманганат окрашивает раствор. Однако, при всех титрованиях очень разведенными растворами перманганата можно с успехом применять дифениламин (0,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ный раствор в серной кислоте) (см. стр. 355).

## § 2. Определение титра раствора $\text{KMnO}_4$

Титр перманганата может быть установлен по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KJO}_3$ ,\* а также по металлическому железу или серебру.

Наиболее удобными из них являются:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба эти вещества должны быть химически чистыми, что легко осуществляется для  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  перекристаллизацией из воды и высушиванием при 240—250°. Щавелевокислый натрий негигроскопичен и поэтому применяется без дополнительного высушивания.

Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  легко получается свободной от минеральных примесей. Загрязнениями могут быть: нелетучие вещества,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NH}_4'$ ,  $\text{NO}_3'$ , вода, нерастворимые примеси, органические вещества,  $\text{SO}_4'$ . Щавелевая кислота очищается несколько труднее, чем щавелевокислый натрий (особенно от воды). Очищенная и высушенная двуводная щавелевая кислота негигроскопична и применяется без дополнительного высушивания.

Несколько точно отвешенных навесок одного из этих веществ, взятых из расчета раскисления 20—30 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  (0,14—0,20 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,12—0,19 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), растворяют в 20 мл воды, добавляют к раствору около 20 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, после нагревания на водяной бане до 75—85° (горячий раствор начинает давать пар), титруют перманганатом.

Применяя полумикробюретку на 5 мл, надо брать навески 100—170 мг  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или 90—120 мг  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворить их в колбе на 50 мл и разбавить раствор до метки; для титрования надо брать по 10 мл полученного раствора, прибавлять по 5 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревать на водяной бане и титровать 0,1 н. перманганатом.

Применяемое количество серной кислоты почти в 20 раз больше теоретического и создает кислотность раствора, соответствующую 1,0 н. в начале титрования и 0,5 н. в конце, что способствует правильному течению реакции и предотвращает образование  $\text{MnO}_2$ .

Нагревание раствора перед титрованием перманганатом ускоряет реакцию. Нагреваемый раствор не надо доводить до кипения. Нагре-

\* Выделяемый при титровании иодистого калия иод связывают в  $\text{JCN}$ ;  $\text{KJO}_3$  переводят предварительно в  $\text{KJ}$ .

вать на голом огне не следует, так как щавелевая кислота при этом легко разлагается.

При титровании первые капли перманганата обесцвечиваются очень медленно, вследствие отсутствия в реакционной среде ионов марганца  $Mn^{2+}$ , каталитически ускоряющих реакцию (см. стр. 343). Поэтому титрование сначала нужно вести очень медленно, не прибавляя последующей капли перманганата, пока предыдущая полностью не обесцветилась. После того как несколько капель перманганата прореагировали и в растворе появились ионы  $Mn^{2+}$ , реакция окисления ускоряется, и это дает возможность вести титрование быстрее, отнюдь, однако, не приливая титрованного раствора струей. Титрование считается законченным, когда появившаяся розовая окраска раствора не исчезает в течение одной минуты.

Далее вычисляют концентрацию раствора  $KMnO_4$ . Расхождение между отдельными определениями не должно превышать 0,3%. Полезно сперва найти частные от деления навесок на соответствующие объемы перманганата и сравнить полученные результаты, а затем, отбросив результаты, отклоняющиеся от остальных более, чем на 0,3%, взять средний из оставшихся и вычислить нормальность раствора и титр по кислороду или по железу.

При работе с перманганатом необходимо строго придерживаться указанной рецептуры, иначе возможны различные отклонения (окисление щавелевой кислоты кислородом воздуха, распад ее на  $CO_2$  и  $CO$ , потеря кислорода перманганатом при быстром титровании горячих растворов, окисление загрязнений), вызывающие ошибку в определении. В присутствии хлор-иона индуцируется реакция окисления  $Cl^-$  до хлора или хлорноватистой кислоты, что также влечет за собой ошибку в определении. В присутствии соли закиси марганца ( $Mn^{2+}$ ) эта ошибка устраняется (однако, начальная температура должна лежать выше  $70^\circ$ ).

### § 3. Определение щавелевой кислоты

Определение концентрации  $C_2O_4^{2-}$  производится теми же методами, какие применяют при определении титра перманганата по  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .

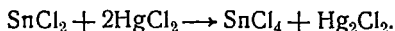
Отвешенное количество оксалата (ок. 0,44 г  $C_2O_4^{2-}$ ) в мерной колбе разбавляют водой до метки, отбирают пипеткой определенный объем раствора прибавляют серную кислоту и титруют как указано выше, 0,1 н.  $KMnO_4$ .

При помощи титрованной щавелевой кислоты можно определять все металлы, которые количественно осаждаются в виде оксалатов (Ca, Sr, Ba, Ni, Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, Ag, Bi, Ce, La), но не при одновременном их присутствии (см. § 7). Кроме того, щавелевая кислота является восстановителем для  $ClO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $JO_3^-$ , чем и пользуются для их определения (см. далее § 6).

#### § 4. Определение железа

Титрование  $\text{Fe}^{2+}$  раствором перманганата имеет большое практическое значение для определения содержания железа в сплавах, рудах, металлах, солях, силикатах.

Сплавы и руды обычно растворяются в соляной кислоте. Из силикатов железо вместе с алюминием осаждают аммиаком и полученные гидраты растворяют в серной кислоте. В полученных растворах железо находится в виде трехвалентного иона ( $\text{Fe}^{3+}$ ); его восстанавливают до закисного, а затем титруют перманганатом. Восстановление солей трехвалентного железа можно производить различными восстановителями:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{SnCl}_2$ , жидкими амальгамами. Избыток восстановителя перед титрованием  $\text{Fe}^{2+}$  необходимо удалить, так как перманганат может с ним реагировать. Газообразные вещества удаляют кипячением в струе  $\text{CO}_2$ ;  $\text{SnCl}_2$  удаляют раствором сулемы по реакции:



Теоретически реакция между железом и перманганатом рассматривалась выше (см. стр. 336—356). Титрование в сернокислой (2 н.) среде в отсутствие хлора происходит отчетливо. Если в растворе присутствуют ионы  $\text{Cl}^-$ , можно предварительно осадить аммиаком гидрат окиси железа, отделить его и растворить в серной кислоте. Условия применения этого метода приведены на стр. 362. В этом случае восстановление хлористым оловом неприменимо. При окислении железа перманганатом в присутствии ионов хлора (например, в солянокислом растворе) последний может окисляться до хлора или хлорноватистой кислоты и тем больше, чем меньше концентрация соли железа, чем больше концентрация ионов хлора и чем быстрее производится титрование.

Можно, однако, производить титрование  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cl}^-$  и по другому методу,\* когда, чтобы избежать окисления хлор-иона, титрование ведут медленно и в растворе малой концентрации в присутствии сернокислого марганца (ион  $\text{Mn}^{2+}$  тормозит реакцию окисления хлор-иона). В этом случае предварительное восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  удобно производить посредством  $\text{SnCl}_2$ .

Необходимо заметить, что при титровании, вследствие образования ионов трехвалентного железа, жидкость окрашивается в желто-зеленый цвет, а в конце титрования при первом ничтожном избытке перманганата — в оранжевый. Переход от желтого цвета к розовому заметен с трудом. Для того чтобы уничтожить желтую окраску и получить переход к розовому от бесцветного, к титруемому раствору прибавляют фосфорную и серную кислоты, которые связывают окрашенные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в бесцветные комплексы. Ниже приводится

\* Так называемый метод Циммермана-Рейнгарда.

пропись определения железа по этому методу в минерале, руде (например, гематите), сурике и т. п. (ср. ОСТ/НКТП 7814/753; 7815/754, 7817/756).

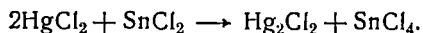
Перед тем как приступить к практическим определениям железа описываемым методом, необходимо приготовить вспомогательные реактивы.

Раствор хлористого олова готовят растворением 250 г  $\text{SnCl}_2$  в 100 мл соляной кислоты (плотн. 1,19) и разбавляют до 2 л.

Раствор хлорной ртути,  $\text{HgCl}_2$ , — насыщенный 5%-ный раствор самой чистой продажной соли.

Фосфорнокислый, сернокислый раствор сернокислого марганца (реактив Циммермана-Рейнгарда) готовят, растворяя 67 г кристаллического сернокислого марганца в 500—600 мл воды. Прибавив туда 138 мл фосфорной кислоты (плотн. 1,7) и 130 мл концентрированной серной кислоты, доводят раствор до 1 л.

Практически определение производится следующим образом. Навеску истертого в тонкий порошок минерала помещают в стакан на 150 мл\* (при содержании в минерале около 50% Fe навеска должна быть 0,2—0,4 г). Затем прибавляют 15 мл соляной кислоты (1 ч. конц.  $\text{HCl}$  + 1 ч. воды). Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до кипения, пока не растворится вся окись железа и осадок не станет совершенно белым. Эта операция редко длится более 10 минут. В случае плохого растворения руды добавляют 1 мл  $\text{SnCl}_2$  (или меньше при меньшем содержании железа в руде) и, кроме того, добавляют еще 8 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . К полученному таким образом весьма слабо окрашенному в желтый цвет раствору, нагретому до кипения, прибавляют очень осторожно, по каплям, раствор хлористого олова до обесцвечивания (после каждой капли надо некоторое время выждать, прежде чем прибавлять следующую). Затем прибавляют еще 1—2 капли (большой избыток вреден), и раствор охлаждают, приливая до 100 мл холодной воды. Восстановленный раствор переносят, не отфильтровывая осадка, в коническую колбу на 700 мл и через 2 минуты быстро приливают 10 мл раствора сулемы, отчего образуется незначительный белый шелковистый осадок каломеля,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



Если образовавшийся осадок обиден и, особенно, если он окрашен в серый цвет, то определение следует считать не удавшимся. Через 2 минуты после сильного взбалтывания добавляют 150—200 мл холодной воды, 6—8 мл кислотного раствора сернокислого марганца и титруют раствором перманганата до исчезающего в течение 30 секунд розового окрашивания.

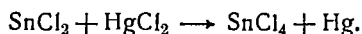
\* Так как в дальнейшем раствор переносят в коническую колбу на 700 мл, то можно сразу растворение вести в ней. При этом, часто, колбы лопаются, вследствие чего нагревание надо вести осторожно.

При определении следует соблюдать следующие условия.

1. При растворении минерала не брать больше кислоты, чем указано, так как избыточные ионы хлора могут в дальнейшем окислиться перманганатом до хлора или хлорноватистой кислоты.

2. Количество  $\text{SnCl}_2$  должно быть достаточным для полного восстановления  $\text{Fe}^{+++}$  в  $\text{Fe}^{++}$ , и раствор должен полностью обесцветиться.

3. Избыток  $\text{SnCl}_2$  должен быть очень незначительным. Большой избыток его вреден, так как при последующем удалении избыточного  $\text{SnCl}_2$  сулемой вместо незначительного белого шелковистого осадка, не реагирующего в дальнейшем с  $\text{KMnO}_4$  возможно образование большого количества рыхлого осадка каломеля и даже металлической ртути (серый осадок):



Как большое количество каломеля, так и особенно свободная ртуть реагируют с  $\text{KMnO}_4$ , и титрование дает неправильный результат.

В целях получения более плотного осадка каломеля сулему приливают быстро. Реакция между сулемой и хлористым оловом протекает не мгновенно. Поэтому прибавляют большой избыток сулемы и к титрованию приступают не сразу, а спустя некоторое время.

Назначение реактива, содержащего сернистый марганец, серную и фосфорную кислоты, указано выше. Количество этого раствора не должно быть мало, так как для устранения окисления ионов  $\text{Cl}'$  концентрация ионов  $\text{Mn}^{++}$  должна быть достаточна.

Определение Fe полумикрометодом производится аналогично. При бюретке на 5 мл определение производится следующим образом. Навеску, содержащую 80—140 мг железа (5 мл 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,5 мг-экв. Fe, т. е. 28 мг;  $5 \cdot 28 = 140$  мл). растворяют в стакане на 100 мл в 15 мл соляной кислоты, как это указано выше. Полученный раствор с осадком переносят в колбу на 50 мл (раствор должен быть перенесен в колбу без потерь, добывать же количественного перенесения нерастворившегося осадка нет необходимости).

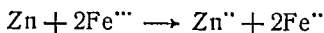
Разбавляют раствор до метки и, не отфильтровывая осадка, берут из нее 4 пробы по 10 мл в конические колбы на 200 мл; нагревают раствор до кипения и прибавляют очень осторожно по каплям 5% раствор хлористого олова, до обесцвечивания раствора, взбалтывая его после каждой прибавленной капли и несколько ожидая, прежде чем прибавить следующую каплю.

После обесцвечивания раствора прибавляют еще одну каплю хлористого олова, охлаждают раствор, приливая 10 мл холодной воды, приливают 2 мл раствора сулемы и через 2 минуты после взбалтывания добавляют 30—40 мл холодной воды, 1—2 мл кислого раствора сернистого марганца и титруют перманганатом из бюретки на 5 мл до не исчезающего в течение 30 сек. розового окрашивания.

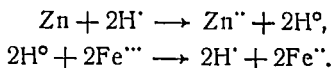
Естественно, что при определении следует соблюдать все указанные выше условия, а также условия полумикроанализа (см. стр. 242).

Восстановление окисного железа в закисное посредством двуххлористого олова по описанному методу весьма удобно, так как производится очень быстро.

Для восстановления железа существуют и другие методы. Часто применяют восстановление цинком. Восстановителями являются как самый цинк, так и выделяемый им из кислоты водород. Восстановление происходит по реакции:



или же в две фазы по реакциям:



Для определения Fe в руде (те же ОСТы, стр. 360) руду растворяют в соляной кислоте и осаждают железо аммиаком в условиях, обычных при его весовом определении. Промытый осадок растворяют на фильтре в 100 мл разведенной (1 : 10) серной кислоты, причем фильтрат собирают в круглодонную колбу, содержащую 12—15 г химически чистого гранулированного цинка, не содержащего железа. Восстановление продолжается 10—15 минут при непрерывном взбалтывании содержимого колбы; при этом жидкость должна почти совершенно обесцветиться. Затем раствор быстро фильтруют через воронку со стеклянной ватой в коническую колбу; оставшийся нерастворенным цинк промывают три раза небольшими количествами свежепрокипяченной воды, после чего жидкость оттитровывают. Так как железо после осаждения и фильтрования отделено от ионов  $\text{Cl}'$ , то титрование полученных ионов  $\text{Fe}^{++}$  ведут без  $\text{MnSO}_4$ .

Иногда рекомендуется вести восстановление при нагревании без доступа воздуха в струе углекислоты или в колбе, закрытой клапаном (см. ниже).

Очень удобно восстановление проводить в колонке, называемой *редуктором* (рис. 39).

В нижней части трубки (диаметром 16 мм), над краном, помещается продырявленная фарфоровая пластинка, на которую положен слой асбеста (см. стр. 121), а поверх насыпан высокий слой (ок. 250 г) цинковой амальгамы (20—40%-ной с диаметром зерна в 1,5—2 мм) или цинковой стружки, обработанной 20%-ным раствором сулемы. Отсасывая насосом воздух из колбы, пропускают через трубку 100—150 мл 5%-ной серной кислоты (иногда соляной), затем два раза воду по 50 мл (слой амальгамы должен быть все время влажным).

Работа с редуктором происходит следующим образом. Через редуктор пропускают со скоростью ок. 100 мл в минуту следующие растворы: 1) 25—50 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) 100 мл исследуемого раствора (содержащего ок. 5% кислоты); 3) 100 мл 2,5%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4) 100—150 мл воды.

Для восстановления железа следует отделить от него хлор-ионы, как описано выше.

Для определения молибдена восстанавливают его раствор цинковой амальгамой (в колонке). При этом молибдат переходит в трехвалентный; последним же восстанавливают раствор железных квасцов и наконец, двухвалентное железо оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$ .

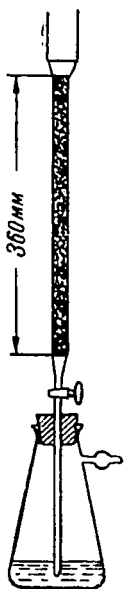


Рис. 39.  
Редуктор.

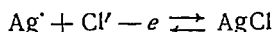


Вместо цинка иногда для восстановления применяют чистый алюминий (ГОСТ 2788—44), а также и другие металлы: кадмий, свинец, висмут, серебро.

Разные металлы обладают различными восстановительными потенциалами, это позволяет подобрать такой металл, который производит восстановление определяемого вещества до желаемой ступени.

Например, цинк, обладающий сильными восстановительными свойствами ( $E = -760$  мв) восстанавливает ионы до следующих валентностей: Fe до 2, Mo до 3, V до 2, Cr до 2, Ti до 3, U до 4 и Si до металла. Металлический висмут в 2 н. серноокислой среде также восстанавливает Fe до 2-валентного, но не восстанавливает ни  $\text{Cr}^{+++}$  ни  $\text{Ti}^{++++}$ . Так как висмут мало растворим в HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то редуктор служит очень долго. Серебро в солянокислом (1 н.) растворе является довольно слабым восстановителем ( $+220$  мв) и поэтому восстанавливает ионы слабее, т. е. до менее низких степеней валентности: Mo до 5, V до 4, Si до 1, при чем ни  $\text{Ti}^{++++}$ , ни  $\text{Cr}^{+++}$  не восстанавливаются. Это позволяет легче определять Mo, V и U, а также дает возможность определения Si.

Восстановление серебром происходит в солянокислой среде по уравнению:



Обычно для восстановления раствор и редуктор надо нагревать. Редуктор легко регенерируется.

**Приготовление серебряного редуктора.** Растворяют 29 г нитрата серебра в 400 мл воды и добавляют несколько капель азотной кислоты. В кипящий раствор бросают электролитическую медь. Реакцию проводят до полного восстановления  $\text{AgNO}_3$  (проба на  $\text{Ag}^+$ ). Помещают выделенное серебро в редуктор и промывают серной кислотой до полного удаления  $\text{Cu}^{++}$ .

Регенерировать редуктор требуется тогда, когда серебро на  $\frac{3}{4}$  его высоты покроется темным  $\text{AgCl}$ . Для этого наливают в редуктор 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и опускают в серебро цинковую проволочку. Восстановление  $\text{AgCl}$  до Ag происходит быстро и после промывания редуктор снова готов к работе.

Для полумикрообъемного анализа применяют редуктор диаметром 8 мм, при высоте слоя 120—130 мм. Скорость пропускания раствора в этом случае должна быть не более 1 капли в секунду. Промывание ведется водой и серной кислотой 3—4 раза по 5 мл.

Часто для разнообразных восстановлений применяют жидкие амальгамы металлов (цинка, свинца, кадмия, висмута). Аппаратура в этом случае при работе должна быть иной (см. рис. 40).

Пробирку 7 и резиновую трубку 5 наполняют свежепрокипяченной водой (или соляной кислотой), при этом в делительную воронку 3 попадает около 1 мл воды. Кран 4 и зажим 6 закрывают после того, как пузырьки воздуха полностью удалены из 5 и 7. В воронку 3 (через 1) наливают 100—200 г амальгамы (100 г  $\text{Hg} + 3$  г  $\text{Zn}$ ) и анализируемый раствор; в случае

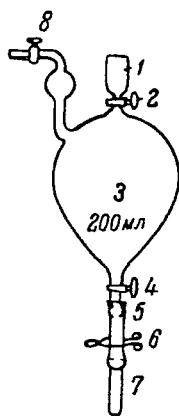
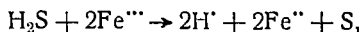


Рис. 40. Сосуд для жидких амальгам.

надобности воздух из воронки 3 полностью вытесняется угольной кислотой. Закрывают краны 2 и 8 и смесь тщательно встряхивают. По изменению цвета раствора можно определить конец восстановления. Открывая кран 4 и разжимая резиновую трубку 5, переводят амальгаму в пробирку 7, вследствие чего в ней поднимается вода и промывает на своем пути амальгаму. Этим путем можно отделить всю амальгаму от раствора без потери последнего. Раствор можно титровать перманганатом непосредственно в делительной воронке 3.

*Восстановление водородом* в присутствии катализатора (палладий, поглотивший водород) применяется редко.

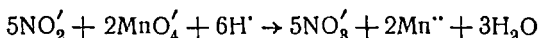
Восстановление *сероводородом* производят, пропуская ток  $H_2S$  через нагретую до кипения жидкость до полного восстановления железа:



затем удаляют сероводород кипячением при пропускании  $CO_2$  и по охлаждении фильтруют. Помутнение, вызванное мелкими взвешенными частицами серы, затрудняет определение конца титрования, но не связано с избытком потребляемого количества перманганата.

## § 5. Определение нитритов

В нейтральной или щелочной среде перманганат не действует на нитрит; в кислом же растворе окисляет до нитрата:



(ср. по табл. на стр. 346 потенциалы  $E_{Mn^{++}/MnO'_4} = 1,51$  в и  $E_{NO'_3/NO'_2} = 0,94$  в).

Реакция идет медленно. При подкислении нитрита образуются окислы азота ( $NO$ ,  $N_2O_4$ ). Чтобы избежать потери их, подкисляют не нитрит, а определенный объем перманганата и титруют его нейтральным раствором нитрита. Определение может быть проведено различными способами:

1. Предварительно проверяют соотношение объемов колбы и бюретки (вливая в колбу из бюретки дистиллированную воду).

Отвешенное в колбу количество нитрита (на 100 мл около 0,3 г  $NaNO_2$ ) разбавляют водой до метки. Полученный раствор (ок. 0,1 н.) вливают в чистую, предварительно вымытую тем же раствором, бюретку, емкостью в 50 мл. В коническую колбу, емкостью в 500—700 мл, наливают 250—300 мл дистиллированной воды и 20 мл 4 н. (1:8) химически чистой серной кислоты. После этого прибавляют по каплям раствор перманганата до исчезающей в течение продолжительного времени слабо розовой окраски для окисления загрязнений, находящихся в воде и в серной кислоте. Затем приливают из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора перманганата, нагревают до 40—50° (чуть теплый) и титруют, хорошо помешивая, полученный раствор из бюретки раствором нитрита до обесцвечивания содержимого колбы. Перемешивание необходимо вести так, чтобы капли нитрита попадали сразу внутрь раствора, не оставаясь на поверхности. Перед окончанием титрования раствор нитрита приливают медленно, с некоторыми промежутками, по каплям, при энергичном взбалтывании содержимого колбы, так как реакция окисления идет очень медленно. При вычислении количества  $NO'_2$  не следует забывать внести в расчет поправку на емкость колбы, полученную при проверке ее бюреткой.

Реакция окисления идет медленно, а поэтому при попадании нитрита в кислый раствор перманганата возможны потери окислов азота. Если этого не учесть, количество нитрита может оказаться преуменьшенным. Поэтому необходимо титрование вести при хорошем перемешивании. Кислоту лучше прибавлять не в начале, а после приливания большей части нитрита.



При этом методе легко возникает ошибка в 1—2%, а потому рекомендуют другой, нижеописанный метод.

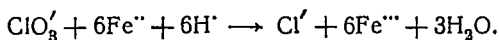
2. Предварительно смешивают нейтральный раствор  $\text{NaNO}_3$  с избытком  $\text{KMnO}_4$ , а затем подкисляют. Непрореагировавший остаток  $\text{KMnO}_4$  оттитровывают щавелевой кислотой, иодометрически или нитритом же. Определение по этому методу выполняется быстро, и окислы азота теряются в меньшем количестве, так как реакция происходит только при подкислении в предварительно хорошо перемешанном растворе.

Определение производится следующим образом. К 25 мл перманганата (0,1 н.) прибавляют в колбу, лучше с притертой пробкой, 20 мл 0,1 н. раствора нитрита (или для других концентраций другое количество) и около 5 мл 4 н. серной кислоты. Колбу закрывают и часто встряхивают, особенно вначале, и оставляют на 15 минут. Избыток перманганата оттитровывают раствором щавелевой кислоты или, лучше, иодометрически (добавив соляную кислоту, а затем  $\text{KI}$ , оттитровывают выделенный иод тиосульфатом; см. стр. 371) или же осторожно дотитровывают раствором нитрита, как было указано выше.

## § 6. Определение хлоратов (обратное титрование окислителей)

Окислители —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{VO}_4$  и т. п. можно определять, применяя раствор  $\text{FeSO}_4$  или соли Мора с оттитрованием избытка  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом. Так определяют хром и ванадий в стали после предварительного окисления их (см. стр. 380).

Хлораты определяют по реакции:



Эта реакция идет при кипячении раствора. Очевидно, при этом надо устранить окисление  $\text{Fe}^{2+}$  воздухом.

Определение ведут следующим образом. Готовят 0,1 н. раствор железного купороса или соли Мора: к 75 мл воды приливают при помешивании 25 мл концентрированной серной кислоты и в разогретый раствор вносят около 7 г порошкообразного, кристаллического железного купороса или около 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора). После растворения и охлаждения доводят объем до 250 мл.

Затем определяют объемное соотношение растворов соли железа и перманганата, для чего 25 мл раствора соли закиси железа титруют на холоду раствором перманганата до розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд ( $V_1$ ).

Точно отвешенное количество хлората (около 0,15 г) растворяют в мерной колбе (100 мл), берут пипеткой  $\frac{1}{4}$  этого количества (25 мл), вливают в коническую колбу, прибавляют 25 мл раствора соли закиси железа, вытесняют воздух углекислотой и затем кипятят раствор в течение 10 минут без доступа воздуха, либо в струе  $\text{CO}_2$  (1 пузырек в секунду), либо в колбе, закрытой пробкой с клапаном (см. рис. 41).

После кипячения раствор быстро охлаждают, вливая в колбу около 200 мл прокипяченной холодной дистиллированной воды, при-

бавляют 10 мл кислотного раствора сернокислого марганца (см. стр. 360) для устранения возможности окисления ионов хлора и оттитровывают остаток закисного железа раствором перманганата до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд ( $V_2$ ).

Так как и при определении соотношения растворов и при восстановлении хлората было взято одинаковое количество раствора соли двувалентного железа (25 мл), то  $V_1 - V_2$  равно числу миллилитров  $\text{KMnO}_4$ , эквивалентного определяемому количеству хлорат-ионов.

Кипячение хлората с солью закисного железа должно производиться без доступа кислорода воздуха, так как иначе, за счет последнего, будет происходить окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Это достигается одним из следующих приемов.

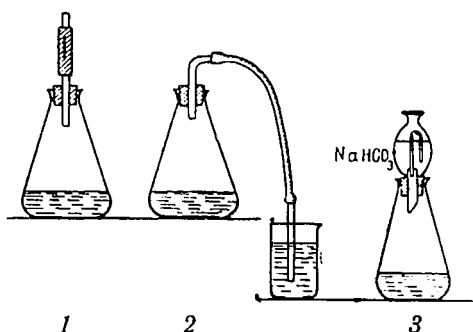


Рис. 41. Сосуды для нагревания растворов без доступа воздуха.

1. Над раствором при кипячении пропускается слабый ток углекислого газа (1 пузырек в секунду).

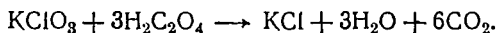
2. Перед началом кипячения из колбы вытесняют воздух углекислотой и закрывают колбу пробкой с клапаном. Этот клапан (см. рис. 41 — 1)

представляют собой резиновую трубку с продольной прорезью. Пары, образующиеся при кипячении, уходят через прорезь; обратно в колбу воздух не попадает, так как в трубке щель прорези сжимается.

Насколько хорошо действует такой клапан, можно судить по тому, что при охлаждении, благодаря конденсации паров в колбе, образуется столь сильное разрежение, что атмосферное давление может раздавить колбу. Чтобы избежать этого, необходимо после кипячения почти сразу охладить колбу, быстро влив в нее прокипяченной холодной воды (около 200 мл).

3. Пары уходят через 1—2%-ный раствор  $\text{NaHCO}_3$  (рис. 41 — 2 и 3). При охлаждении колбы, вследствие конденсации паров, в колбе создается разрежение, но вместо воздуха засасывается небольшое количество раствора  $\text{NaHCO}_3$ , и образовавшийся от действия кислот на  $\text{NaHCO}_3$  углекислый газ уничтожает разрежение.

Вместо соли Мора для определения  $\text{ClO}_3'$  можно брать также щавелевую кислоту:



В этом случае кипячение можно проводить без предохранения от воздуха, а титрование — без раствора сернокислого марганца.

Сначала определяют объемное соотношение между 0,1 н. раствором щавелевой кислоты и 0,1 н. перманганатом, для чего к 25 мл щавелевой кислоты прибавляют 25 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают до  $70-80^\circ$  и титруют перманганатом. Затем точно отвешивают навеску хлората, разбавляют в мерной колбе до 100 мл, берут для титрования 25 мл этого раствора, прибавляют 25 мл раствора щавелевой кислоты и 25 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают в течение 10 мин. и оттитровывают непрореагировавший остаток  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  перманганатом.

При определении хромата сперва определяют объемное соотношение растворов соли закиси железа и перманганата (см. выше). Затем отвешенное количество хромата (соответствующее  $4 \cdot 0,1 \cdot 20 = 8$  мг-экв его) растворяют в мерной колбе до 100 мл. Наконец берут 25 мл этого раствора, прибавляют 25 мл соли закиси железа и оттитровывают избыток  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом.

## § 7. Определение кальция

Определение кальция можно вести двумя путями:

1)  $\text{Ca}^{2+}$  осаждают щавелевой кислотой, отфильтровывают и промывают осадок (при этом принимают во внимание растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в воде). Осадок растворяют в разбавленной серной кислоте. Полученный раствор нагревают и титруют ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , связанные с кальцием.

2) осаждают  $\text{Ca}^{2+}$  определенным количеством щавелевой кислоты, разбавляют водой до определенного объема и титруют часть отфильтрованного раствора.

Осаждение  $\text{Ca}^{2+}$  (ср. стр. 155) необходимо вести при кипячении в кислом растворе, в котором  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  слабо растворим; по окончании осаждения кислоту нейтрализуют.

По первому методу определение кальция ведут таким образом.

К раствору хлористого или азотнокислого кальция, содержащего около 0,05 г кальция, помещенного в стакан, прибавить 35 мл 0,5 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Выпавший осадок растворить в соляной кислоте, прибавляя ее по каплям и избегая большого избытка. Затем разбавить раствор водой до 100 мл, нагреть до  $70-80^\circ$  и прибавить по каплям (1—2 капли в секунду) 5% раствор аммиака до заметного, не очень слабого запаха. Продолжая нагревать на водяной бане, помешивать содержимое стакана стеклянной палочкой в течение 30 мин. (можно не выдерживать раствора на водяной бане, если оставить раствор для созревания осадка на ночь). Дать охладиться раствору, отфильтровать его (переносить весь осадок на фильтр не обязательно). Затем осадок промыть (на фильтре и в стакане) 3—4 раза холодным 0,1% -ным раствором оксалата аммония и затем 4—5 раз слегка нагретой дистиллированной водой (проверяя промывные воды на  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

По окончании промывания фильтр с осадком развернуть на стенке стакана, в котором производилось осаждение; осадок смыть с фильтра в стакан 50 мл 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а затем разбавить раствор до 100 мл. Нагреть раствор до 70—80° и оттитровать перманганатом до розовой окраски. После этого сбросить фильтр в раствор и размешать стеклянной палочкой; если раствор обесцветился, продолжать титрование до бледно-розовой окраски, исчезающей 30 сек.

При микроопределении кальция, когда количество анализируемого раствора не более 5 мл и количество Ca<sup>++</sup> соответствует 3—5 мл 0,1 н. KMnO<sub>4</sub>, можно осаждение произвести в пробирке на 10—15 мл; осадок не отфильтровывать, а отфугивать на центрифуге. В этом случае титрование осадка, растворенного в серной кислоте, производится в колбочке на 25 мл из бюретки на 5 мл. В случае еще меньших количеств Ca<sup>++</sup> можно титровать более разбавленным раствором KMnO<sub>4</sub> (например, 0,01 н.).

По второму методу определение ведут следующим образом.

Для определения концентрации раствора щавелевой кислоты ( $\approx 0,4$  н.) отмерить (пипеткой) 25 мл ее в колбу на 100 мл.

Прибавить 5 мл 2 н. HCl, 1 каплю раствора метилоранжевого и затем по каплям раствор NH<sub>3</sub> до изменения окраски раствора в бледножелтую. Разбавить раствор до метки, к 25 мл его прибавить 20 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и протитровать 0,1 н. раствором перманганата (V<sub>1</sub> мл).

Данное количество раствора, содержащее  $\sim 100$  мг Ca<sup>++</sup> ( $\frac{100}{20} = 5$  мг-экв), разбавляют в мерной колбе до 50 мл, подкисляют 5 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\* (в случае оксалата аммония 10 мл), нагревают до кипения и, при энергичном размешивании, прибавляют 25 мл 0,4 н. (10 мг-экв) щавелевой кислоты или оксалата аммония (в присутствии Mg требуется больше) и при помешивании оставляют нагретым на несколько минут. Прибавляют 1 каплю метилоранжевого и, продолжая перемешивать, прибавляют раствор NH<sub>3</sub> до изменения окраски раствора в бледножелтую.

Колбу оставляют на ночь или же нагревают на водяной бане при помешивании полчаса — час и, наконец, дают остыть в течение часа.

Затем разбавляют раствор до метки (100 мл), фильтруют через сухие фильтр и воронку в сухую колбу или стакан.

Первые порции фильтрата отбросить (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup> может поглощаться фильтром, тем более, что в фильтре может быть Ca<sup>++</sup>). Отбирают пипеткой 25 мл фильтрата (предварительно сполоснув раствором пипетку) и, добавив 20 мл 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, титруют перманганатом (V<sub>2</sub> мл).

Так как и при определении концентрации щавелевой кислоты и при оттитровывании ее избытка после взаимодействия с кальцием

\* Для полного растворения CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> требуется около 4 мл концентрированной (12 н.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, берут же меньше, оставляя часть нерастворенного осадка: при нейтрализации большого количества кислоты потребуется столько аммиака, что раствор может не поместиться в колбе на 100 мл.

было взято одинаковое количество раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то  $V_1 - V_2$  соответствует числу миллилитров  $\text{KMnO}_4$ , эквивалентного определяемому количеству кальция.

Осадок (ок. 0,3 г) занимает в мерной колбе некоторый объем и таким образом уменьшает объем раствора, находящегося над ним. Однако, этим объемом (ок. 0,3 : 2,5 = 0,1 мл) можно пренебречь, так как ошибка составляет около 0,1% (плотн. осадка 2,5).

При фильтровании осадка нет необходимости переносить его на фильтр. Промывать фильтр не надо. Поэтому в данном случае фильтрование проходит очень быстро.

При полумикроанализе надо соответственно брать меньшее количество всех веществ; например, как при определении соотношения, так и при осаждении  $\text{Ca}^{++}$  надо брать 10 мл 0,25 н.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 1 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавить раствор до 50 мл, затем взять по 10 мл этого раствора, добавить 5 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и протитровать 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  из бюретки на 5 мл при соблюдении всех условий, указанных для макроанализа, а также условий пользования полумикрометодом.

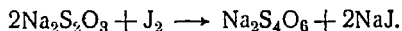
## Глава VIII

### ИОДОМЕТРИЯ

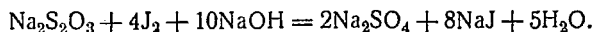
#### § 1. Приготовление рабочих растворов

0,1 н. раствор тиосульфата. Тиосульфат —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , как показывает название, является как бы сульфатом, в котором один из кислородных ионов заменен ионом  $\text{S}^{--}$  (см. стр. 339).

Вследствие наличия такой серы тиосульфат обладает значительной восстановительной способностью. При этом сильные окислители окисляют его до сульфата; более слабые, как например иод, — до тетрагидротетраиона:



Эта реакция является основной в иодометрии; ее проводят в нейтральном или слабокислом растворе. В щелочном растворе процесс осложняется побочной реакцией, ведущей к образованию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а именно:



Поэтому в слабо щелочном растворе для титрования иода применяют вместо тиосульфата раствор  $\text{NaAsO}_2$ .

Кристаллический тиосульфат,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , обычно содержит небольшое количество загрязнений ( $\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , соли кальция и тяжелых металлов). Для приготовления 0,1 н. раствора около 125 г тиосульфата растворяют в 5 л дистиллированной (лучше свежeproкипяченной) воды, содержащей 200 мг соды на

1 л. После приготовления дают раствору выстояться 8—14 дней и определяют его титр.

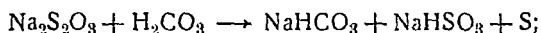
Раствор надо хранить в чистой бутылки; он должен быть защищен от действия света и воздуха. Лучше всего хранить его в бутылки из темного стекла, непосредственно соединенной с бюреткой, как указано на рис. 29 (стр. 242).

Титр тиосульфата со временем несколько изменяется. В течение первых 10—14 дней часто наблюдается некоторое увеличение титра, а затем титр постепенно уменьшается. Прибавление 0,02% соды предохраняет раствор от разложения.

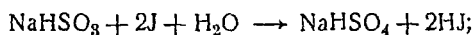
При длительном хранении раствора тиосульфата титр его следует периодически проверять. При употреблении чистой соли и хорошей воды и при аккуратном хранении раствора достаточно проверять титр через каждые два месяца (за это время обычно он еще не изменяется). Если же приготовление и хранение раствора производилось недостаточно чисто, то изменение титра может происходить довольно быстро. Если уменьшение титра началось (например, более 1%), то оно дальше идет быстрее, особенно если при этом образовалась муть выпавшей серы. В этом случае следует приготовить новый раствор.

Причины разложения тиосульфата следующие.

1. Действие угольной кислоты, растворенной в воде:

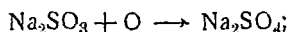
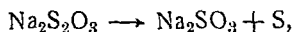


это разложение обычно происходит в первые 10 дней и сопровождается небольшим увеличением титра; вместо молекулы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (реагирующей с одним атомом иода) образуется молекула  $\text{NaHSO}_3$  (реагирующая с двумя атомами иода):



таким образом каждый процент разложенного  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению концентрации на 1% ( $-1 + 2 = 1$ );

2. Окисление воздухом:



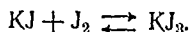
эта реакция ускоряется минимальными количествами ионов меди;

3. Действие микроорганизмов. Это является наиболее существенной причиной уменьшения титра тиосульфата. Для консервирования рекомендуется в раствор добавлять немного иодной ртути  $\text{HgI}_2$  (10 мг/л).

0,1 н. раствор иода. В малом количестве воды растворяют 20—25 г чистого иодистого калия, прибавляют 12,7 г обыкновенного продажного иода и взбалтывают до полного его растворения. Затем доливают водой до литра.

В разбавленном растворе KI иод растворяется плохо, поэтому не следует разбавлять раствор раньше времени.

В полученном растворе устанавливается равновесие:



0,50%-ный раствор крахмала. 2 г так называемого растворимого крахмала и 10 мг иодной ртути или хлористого цинка и т. п. (для консервирования) растирают с небольшим количеством воды; полученную пасту вливают приблизительно в поллитра кипящей воды. Кипячение продолжают, пока раствор не станет прозрачным (2 мин.), и фильтруют горячим или же дают отстояться и пользуются верхней частью отстоявшейся жидкости. На 100 мл титруемого раствора берут 5 мл раствора крахмала, добавляя его лишь под конец титрования.

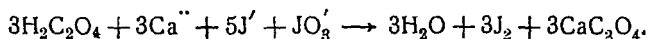
## § 2. Определение титра растворов тиосульфата и иода

Путем точного отвешивания чистых препаратов тиосульфата и иода и растворения их в воде до строго определенного объема можно приготовить точно 0,1 н. растворы.

Чистый тиосульфат получается многократной перекристаллизацией чистого продажного препарата из воды и промыванием его спиртом и эфиром. Обычно же раствор тиосульфата готовят из не вполне очищенной соли и определяют его титр по какому-нибудь химически чистому веществу.

В качестве исходных веществ для определения титра тиосульфата применяют: твердый иод или различные вещества, выделяющие иод при действии на них иодистого калия: иодат калия  $[KJO_3]$ , бинодат калия  $[KH(JO_3)_2]$ , бромат калия  $[KBrO_3]$ , феррицианид калия  $[K_3Fe(CN)_6]$ , бихромат калия  $[K_2Cr_2O_7]$ , и т. п.

Кроме того можно применять для определения титра тиосульфата титрованный раствор кислоты или химически чистые твердые кислоты ( $H_2C_2O_4$  и др.): если кислоту прибавить к раствору, содержащему избыток KJ и  $KJO_3$ , то выделится иод в количестве, эквивалентном количеству кислоты. Например:

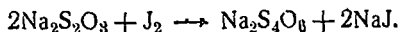
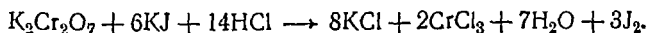


Из всех названных веществ предпочтение следует отдать иодату и феррицианиду калия, имеющим большие эквивалентные веса. В практике удобнее применять бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ .

Титр раствора иода обычно определяют по раствору тиосульфата, но можно его определять и непосредственно (например по  $As_2O_3$ ).

Определение титра раствора тиосульфата по бихромату (хромпик),  $K_2Cr_2O_7$

Определение титра раствора тиосульфата по бихромату основано на двух реакциях:



<http://chemistry-chemists.com>



Точка эквивалентности второй реакции наблюдается в присутствии крахмала, по переходу темносиней окраски иодокрахмального соединения в светлозеленую ионов  $\text{Cr}^{+++}$ , остающихся в растворе.

Химически чистый бихромат высушивают в течение трех часов при  $130^\circ$ . Берут несколько навесок в колбы емкостью около 500 мл воды, растворяют в 20—30 мл воды, добавляют по 1,8 г твердого иодистого калия (KJ), прибавляют около 15 мл 2 н. раствора соляной кислоты, хорошо перемешивают, накрывают часовым стеклом, дают постоять в темноте 5 минут, разбавляют 200—300 мл дистиллированной воды и титруют раствором тиосульфата до светложелтого (соломенного) цвета. Затем добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения светлосиней окраски соединения иода с крахмалом и перехода ее в зеленую окраску трехвалентного хрома.

После записи отсчета по бюретке проверяют окончание титрования, добавляя еще каплю раствора тиосульфата; если при этом изменение цвета не наблюдается, то титрование закончено.

Тогда приступают к расчету титра раствора тиосульфата; разница между отдельными определениями не должна превышать 0,3%.

При полумикроанализе (с бюреткой на 5 мл) соответственно уменьшается количество всех реактивов. В этом случае навеску бихромата (~100 мг) надо растворить в колбе на 50 мл и для каждого титрования брать 10 мл этого раствора. Поместить этот раствор в колбу на 100—200 мл, добавить 0,4 г KJ, 3 мл 2 н. HCl, перемешать и дать постоять 5 мин. Прибавить 50 мл воды и титровать тиосульфатом до светложелтой окраски. Затем добавить 1 мл 0,5% раствора крахмала и дотитровать до перехода окраски в зеленую.

При определении учитывают следующее.

1. Продажный препарат бихромата обычно содержит примеси: сульфаты, хлориды и хромовую кислоту. Химически чистая соль получается перекристаллизацией продажного препарата из воды и высушиванием при  $130^\circ$ . Иногда рекомендуют высушивание при  $200^\circ$  и даже сплавление в электрической печи. Полученную соль испытывают на чистоту.

2. Реакция бихромата с иодистым калием протекает не мгновенно. Особенно медленно идет реакция в разбавленном растворе. Поэтому-то перед разбавлением раствору необходимо дать постоять (ср. стр. 342).

Разбавление перед титрованием делается для того, чтобы можно было легче заметить переход цвета из синего в зеленый.

3. Скорость реакции зависит от степени кислотности (pH) раствора, почему рекомендуют применять десятикратный избыток соляной кислоты. При кислотности, соответствующей содержанию не меньше 15 мл 4 н. кислоты на 100 мл раствора, можно начать титрование сразу после смешения, при содержании же 10 мл 4 н. соляной кислоты на 100 мл раствора титровать следует лишь после 5 минут ожидания.

4. Избыток иодистого калия должен быть достаточен не только



для реакции, но и для растворения выделяемого в процессе титрования иода. Берется около 2 г КJ, т. е. около пятикратного избытка.

Чувствительность иодокрахмальной реакции тем больше, чем больше иодистого калия, однако концентрация его не должна быть более 2—4%, так как при большой концентрации КJ переход окраски не резок.

5. Бихромат, при определении титра, может выделить несколько больше иода, чем это отвечает реакции. Причиной этого является окисление иодистого калия за счет кислорода воздуха, индуцируемое на свету основной реакцией; возможно также и каталитическое действие солей трехвалентного хрома.

При достаточно большой кислотности получаются довольно правильные результаты — перерасход тиосульфата не больше, чем 0,05%. Однако, кислотность не должна быть очень большой, так как тогда усиливается окисление иодистого калия воздухом.

6. При титровании раствора обычно ощущается запах иода, однако, потери иода при этом незначительны.

7. Крахмал необходимо прибавлять под конец титрования. Иод вступает во взаимодействие с крахмалом, образуя иодо-крахмал, и, если прибавить крахмал не под конец титрования, а раньше, в присутствии большого количества иода, то иод связывается с крахмалом и затем с трудом реагирует с тиосульфатом.

8. Оттитрованные растворы через некоторое время синеют вновь. Если посинение происходит не быстро (через 5—10 мин.), то это объясняется окисляющим действием кислорода воздуха на иодистый водород; если же оно происходит быстро и непрерывно, то это указывает, что реакция между  $K_2Cr_2O_7$  и КJ не прошла количественно до конца, и раствор был разбавлен слишком рано. В таком случае титрование проведено неправильно.

Титр раствора тиосульфата можно определить и по другим веществам (см. стр. 371).

### § 3. Определение бихромата. Определение свинца и сульфатов

Определение бихромата ведется тем же методом, что и определение титра тиосульфата по хромпику. Данное количество бихромата (около  $4 \cdot 25 \cdot 0,1 = 10$  мг-экв) разбавляют до 100 мл водой, берут пипеткой 25 мл полученного раствора, добавляют 15 мл 2 н. соляной кислоты и 1,8 г иодистого калия, через 5 минут доводят водой до 200—300 мл и титруют выделенный иод раствором тиосульфата, добавляя под конец титрования крахмал. Затем вычисляют общее количество  $K_2Cr_2O_7$ .

Иодометрическое определение хромата может быть применено при определении  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ . Для определения свинца этот метод является наилучшим. Такое определение может быть проведено, например, следующим образом. К 10 мл (0,1 мол.) раствора  $Pb^{2+}$

(в колбе на 100 мл) добавляют 2 мл разбавленной уксусной кислоты и 1 г уксуснокислого натрия. Затем при кипячении добавляют 16 мл 0,1 м. раствора хромпика,  $K_2Cr_2O_7$ , охлаждают и разбавляют водой до 100 мл, отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухой сосуд и берут 25 мл фильтрата для определения  $Cr_2O_7^{--}$  по вышеописанному способу. Разница между взятым и не вступившим в реакцию количеством  $Cr_2O_7^{--}$  эквивалентна количеству свинца. Следует помнить, что в данном определении 1 атом Pb эквивалентен 3 атомам иода.

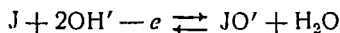
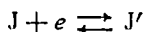
При определении иона  $SO_4^{--}$  его осаждают избытком солянокислого раствора  $BaCrO_4$ . Остаток последнего осаждается при нейтрализации соляной кислоты. В растворе остается  $CrO_4^{--}$  в количестве, эквивалентном количеству  $SO_4^{--}$ .

#### § 4. Определение мышьяка

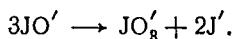
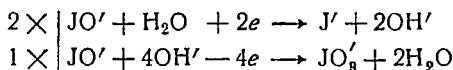
Определение мышьяка основано на реакции:



Эта реакция обратима, и в кислой среде она идет в обратном направлении (см. стр. 344). Чтобы окисление  $AsO_3^{''' }$  происходило количественно, следует создать в растворе достаточную концентрацию ионов  $OH'$ ; следует, однако, иметь в виду, что избыток этих ионов вреден, так как при их избытке одни атомы иода могут окисляться другими:



и далее



Поэтому концентрация  $OH'$  в растворе должна быть строго определенной. Так, при титровании  $AsO_3^{''' }$  иодом, раствор в конце титрования должен иметь pH от 5 до 11; при обратном титровании иода трехвалентным мышьяком интервал должен быть еще уже — от 8 до 9, и во всяком случае не более 9,2. Для получения требуемого pH добавляют избыток раствора  $NaHCO_3$ , так как даже при различных концентрациях этой соли pH почти одинаков и равен 9,

Для определения  $As_2O_3$  сперва устанавливают титр 0,1 н. раствора иода. Так как концентрация иода заметно меняется со временем (вследствие улетучивания иода), определение концентрации его делается непосредственно перед определением  $As_2O_3$ . Для этого берут 25 мл раствора  $Na_2S_2O_3$  и титруют раствором иода до желтой окраски раствора (или в присутствии крахмала, добавляемого под конец титрования, до синей окраски).

Далее навеску трехокси мышьяка (около 0,5 г) растворяют в 4 мл 1 н. раствора  $NaOH$ , добавляют 3,9—4 мл 1 н.  $HCl$  и 2—3 г  $NaHCO_3$  (50—75 мл 40%-ного раствора) и разбавляют водой до 100 мл.

Берут пипеткой 25 мл полученного раствора (около 0,1 н.) и титруют иодом до первого окрашивания раствора в желтый цвет (или в синий в присутствии крахмала). При определении  $As_2O_3$  надо иметь в виду следующее:

1. Титрование химически чистой трехокси мышьяка \* иодом дает возможность определять титр иода. При определении  $As_2O_3$  титр иода правильнее определять не по  $Na_2S_2O_3$ , а по химически чистому  $As_2O_3$ .

2. Возможно вести и обратное титрование раствора иода раствором  $As_2O_3$ . Для этого прежде всего необходимо проверить соотношение емкости колбы с бюреткой, предназначенной для раствора  $As_2O_3$ , вливая 4 раза по 25 мл воды из бюретки в колбу на 100 мл.

При обоих титрованиях иода как тиосульфатом, так и трехокисью мышьяка, можно брать одинаковое количество иода пипеткой, даже непроверенной, так как емкость пипетки не войдет в расчет (ср. с определением  $ClO_3^-$ ), но необходимо, чтобы в обоих случаях измеренный объем иода был совершенно одинаков.

3. Для определения  $As_2O_3$  нельзя приливать избыток иода и оттитровывать его тиосульфатом: в щелочном растворе реакция между иодом и тиосульфатом осложняется образованием сульфата натрия.

4. Щелочные растворы  $As_2O_3$  медленно окисляются кислородом воздуха, тогда как нейтральные или слабо кислые вполне устойчивы. Поэтому раствор следует делать щелочным лишь непосредственно перед титрованием.

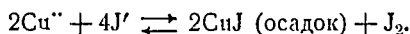
Вместо раствора бикарбоната можно брать насыщенный (2,5 г на 100 мл) раствор буры или раствор фосфата натрия.

При полумикроанализе количество реактивов надо соответственно уменьшить: для определения объемного соотношения надо взять по 4—5 мл раствора  $Na_2S_2O_3$ ; и титровать иодом из бюретки на 5 мл. Анализируемый раствор разбавить в колбе на 50 мл, для титрования брать по 10 мл, прибавить по 15 мл 50%-ного раствора  $(NH_4)_2CO_3$  и титровать иодом также из бюретки на 5 мл.

\* Получение химически чистой трехокси мышьяка и испытание ее на чистоту см. напр. И. М. Колетгоф. Объемный анализ, т. II. Госхимиздат, 1932.

## § 5. Определение меди

Соли окиси меди реагируют с иодом по уравнению:



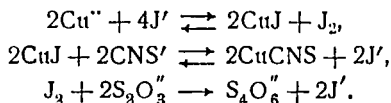
Так как реакция обратима, необходим большой избыток иодистого калия (раз в 40—60 больше теоретического). Небольшая прибавка кислоты (не более 3 мл концентрированной кислоты на 100 мл раствора) ускоряет реакцию. Соляная кислота, прилитая в большом количестве, вредит вследствие комплексообразования между  $\text{Cl}'$  и  $\text{Cu}''$ , почему обычно пользуются серной кислотой.

Раствор медной соли ( $\text{CuSO}_4$ ), содержащий 500—750 мг  $\text{Cu}''$ , разбавляют водой до 100 мл. 25 мл этого раствора обрабатывают 4—10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляют 1,5—2 г иодистого калия и сразу титруют тиосульфатом.

Под конец титрования добавляют крахмал. Титрование заканчивают, когда исчезает синяя окраска крахмала и остается розово-белый осадок. Изменение окраски лучше всего видно в том месте раствора, куда падают капли раствора тиосульфата.

Разбавлять растворы нельзя, так как реакция идет медленно и поэтому часто вблизи конца титрования иодокрахмальная окраска возвращается. С меньшей затратой КJ определение удобнее вести в присутствии роданистого калия. Это определение основано на том, что роданистая медь,  $\text{CuCNS}$ , значительно менее растворима, чем иодистая медь  $\text{CuJ}$ .

К 25 мл 0,1 н. раствора медной соли добавляют 4 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воды до 40 мл. Затем прибавляют 12—15 мл 10%-ного раствора  $\text{KCNS}$  — раствор темнеет, вследствие образования  $\text{Cu(CNS)}_2$ . Прибавляют 2 мл 10%-ного раствора КJ и немедленно титруют выделенный иод тиосульфатом:



Иодистый калий по мере титрования регенерируется и реагирует с новыми порциями меди до тех пор, пока вся медь не перейдет в  $\text{CuCNS}$ .

Для определения меди в рудах руду растворяют и отделяют медь от железа и примесей путем осаждения ее алюминием. Затем растворяют выделенную медь в азотной кислоте, удаляют последнюю, раствор подкисляют серной кислотой, добавляют иодистого и роданистого калия и титруют выделенный иод тиосульфатом. Титр тиосульфата определяют по химически чистой меди аналогичным образом. Так как определение титра и определение меди проводятся в одинаковых условиях и с одинаковыми ошибками опыта, то эти ошибки компенсируют друг друга.

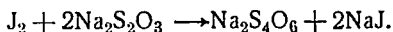
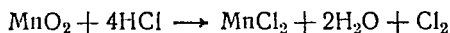
Так как реакция между ионами  $\text{Cu}''$  и  $\text{J}'$  обратима, то возможно и обратное определение закиси меди раствором иода. Это титрование

ведут в присутствии оксалата аммония, сегнетовой соли и т. п. Такой метод имеет практическое значение для иодометрического определения сахара. Последний при кипячении инвертируется кислотой, а затем полученные продукты (глюкоза + фруктоза) восстанавливают раствор соли окиси меди в закись. Осадок закиси меди в присутствии сегнетовой соли титруют иодом. Можно вместо прямого определения *закиси* меди оттитровывать оставшуюся в растворе соль *окиси* меди.

В кислой среде альдегиды, а также инвертированный сахар не реагируют с иодом, в щелочной же среде окисление идет количественно; поэтому возможно непосредственное окисление иодом инвертированного сахара и других подобных веществ (избыток иода после подкисления оттитровывают тиосульфатом).

## § 6. Определение окислителей по хлору

Определение многих окислителей, например, пиролюзита, двуокиси свинца и т. п. основано на способности этих соединений при кипячении с соляной кислотой выделять хлор. Этот хлор определяют иодометрически. Например:



Около 200—300 мг хорошо измельченного пиролюзита помещают в колбу 1 (рис. 42) и туда же через воронку 2 вводят 25—30 мл 10%-ной соляной кислоты (3:1). Колбу нагревают на слабом огне до тех пор, пока  $\frac{4}{5}$  ее содержимого не перегонят в поглощающую колбу 3, содержащую 50 мл 5—10%-ного раствора иодистого калия. Выделенный в колбе 3 иод после охлаждения оттитровывают 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Затем вычисляют процентное содержание  $\text{MnO}_2$  в пиролюзите.

Таким методом могут быть определены также хромовокислые соли, двуокись свинца, сурик, хлораты, окись церия, селеновая, теллуровая, ванадиевая и молибденовая кислоты и т. п.

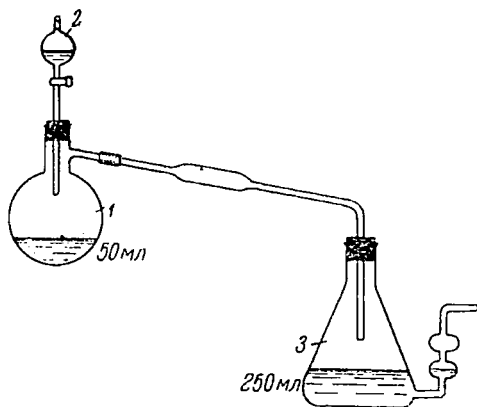


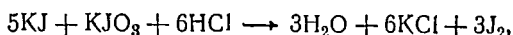
Рис. 42. Определение двуокисей.

## Глава IX

## ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Кроме приведенных выше примеров определений, имеют практическое значение и многие другие (см. гл. VI, § 1, стр. 335). Так, например, большое практическое значение для перманганатометрии имеет восстановление смесей различными металлами, когда последовательно восстанавливаются и титруются отдельные компоненты смеси (например  $V + Fe$ ).

Имеет значение также и иодометрическое определение кислот по реакции:



так как количество выделенного иода эквивалентно количеству кислоты.

Кроме перманганата и тиосульфата, в качестве рабочих растворов применяют  $KBrO_3$  (броматометрия),  $K_2Cr_2O_7$  (хроматометрия),  $TiCl_3$  (титанометрия) и  $Ce(SO_4)_2$  (цериметрия),  $NH_4VO_3$  (ванадотометрия).

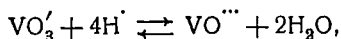
Титрование смесью бромата и бромида ( $KBrO_3 + KBr$ ) используется для определения фенолов, крезолов, а также *о*-оксихинолина (оксина), образующего осадки со многими катионами. Зная состав оксихинолиновых осадков и количество содержащегося в них оксихинолина, можно определить количество связанных с последним катионов.

Титанометрия, основанная на окислении трехвалентного титана в четырехвалентный, применяется для определения красителей и нитросоединений.

Титрование  $Fe^{2+}$  в присутствии  $Cl^-$  особенно удобно посредством раствора  $K_2Cr_2O_7$  или сульфата церия.

Сульфат церия —  $Ce(SO_4)_2$  или  $[Ce(SO_4)_3]^{+}$ , является сильным окислителем (потенциал его зависит от кислотности раствора, обычно он равен  $\sim 1400$  мв). Раствор имеет интенсивно краснооранжевую окраску, которая при титровании обесцвечивается ( $\rightarrow Ce_2(SO_4)_3$ ). Лучше титрование вести в присутствии индикатора (фенилантраниловой кислоты). Рабочий раствор сульфата церия устойчив при хранении. Титрование идет без осложнений, свойственных реакциям титрования перманганатом.

Ванадат аммония предложен для разнообразных определений (В. С. Сырокомский, 1938 г.) В достаточно кислой среде ванадат аммония интенсивно окрашен в желтый и желто-оранжевый цвет. В растворе имеется равновесие между ионами



кроме того образуются ионы различных поливанадатов ( $V_2O_7'''$ ,  $V_3O_9'''$ ,  $V_{16}O_{117}'''$ ). Окислительно-восстановительный потенциал ванадата аммо-

ния зависит от кислотности раствора и равен, например 0,97 в в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,45 в в 27 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Таким образом ванадат аммония можно применять как окислитель разной силы. Титрование ведут обычно при кислотности 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Можно определять Fe, Mo, W, U, V, Sn, Cu, Ti и др.

В ряде случаев, особенно в микроанализе, применяют также титрование растворами органических красителей: индигокармина, метил-оранжевого, метиленовой синей и др.

Например, метилоранжевый применяется для титрования  $\text{Sn}^{++}$  (метилоранжевый при этом обеспечивается); метиленовым синим можно титровать  $\text{MoCl}_3$  или  $\text{TiCl}_3$ .

## § 1. Титрование бихроматом калия. Определение железа

Преимущество бихромата перед перманганатом заключается в том, что, во-первых, 0,1 н. раствор бихромата при хранении в закрытом сосуде неограниченно устойчив (даже при кипячении после подкисления он не разлагается); во-вторых, раствором бихромата, в отличие от перманганата, можно титровать без затруднений в солянокислой среде. Это объясняется тем, что окислительно-восстановительный потенциал хромата в отличие от перманганата меньше, чем окислительный потенциал хлора (см. табл. 5 на стр. 346). Титрование идет в присутствии дифениламина, который является прекрасным индикатором для обнаружения малых количеств бихромата.\*

Как уже было указано выше (стр. 372), бихромат можно легко выделить в чистом виде перекристаллизацией из воды и последующей сушкой при  $200^\circ$ . Растворением точной навески полученной чистой соли до определенного, точно измеренного объема легко приготовить 0,1 н. раствор. Титр такого раствора легко вычислить; при желании его можно проверить по какому-либо другому химически чистому веществу.

Индикатор готовят растворением 0,2 г дифениламина в 100 мл концентрированной серной кислоты (плот. 1,84), свободной от азота.

Для определения закисного железа готовят раствор его соли (например, навеску руды растворяют в смеси серной и соляной кислот и затем восстанавливают либо чистым алюминием, либо, как указано на стр. 360, но при этом раствор не должен содержать более 2 мл  $\text{HgCl}_2$  на 150 мл раствора). К раствору прибавляют 20 мл 2 н. серной или соляной кислоты и 4 капли индикатора и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия до темнозеленой окраски (1,50% перед точкой эквивалентности). Затем в раствор добавляют 5 мл 250%-ного раствора фосфорной кислоты (или фосфата), связывающей ионы  $\text{Fe}^{+++}$

\* Вместо дифениламина предложено брать дифениламинсульфоновую кислоту в виде натриевой или бариевой соли. Этот индикатор лучше растворяется в воде, показывает очень резкий переход окраски и делает возможным титрование в присутствии осадка вольфрамовой кислоты.



в комплекс и, таким образом, исключаяющей окисляющее влияние их на дефиниламин (поэтому окраска раствора несколько уменьшается до светлозеленоватой). Далее, титруют осторожно до тех пор, пока раствор сразу же не станет фиолетово-синим.

Титрование в присутствии фосфорной кислоты вполне обратимо, поэтому можно титровать и обратно — бихромат раствором соли закиси железа.

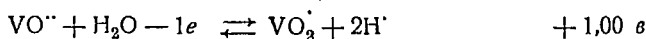
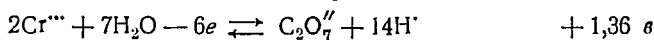
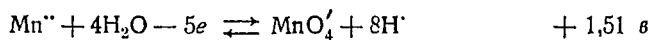
Аналогично бихромату, для большинства титрований, в которых применяется перманганат, можно применять сульфат церия в виде 0,1 н. раствора двойной соли  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот раствор интенсивно желтого цвета также имеет ряд преимуществ перед перманганатом: не образует промежуточных продуктов, более устойчив и не разлагается даже при кипячении. Его можно применять на холоду для титрования железа в присутствии хлоридов. Титрование, возможно без индикатора (по обесцвечиванию желтого раствора), но лучше с индикатором (например, комплексом фенантролина  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  и  $\text{Fe}^{++}$ ).

## § 2. Применение нескольких окислителей и восстановителей.

### Определение марганца, хрома и ванадия

Эти три элемента являются соседними с Fe по их атомным номерам: V — 23, Cr — 24 и Mn — 25 (Fe — 26). Все они обладают переменной валентностью и определяются в сплавах, рудах и силикатах, где они обычно сопровождаются железом и другими элементами, по реакциям окисления-восстановления. Сперва их окисляют до  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  и  $\text{VO}_2'$ , а затем, удалив избыток окислителя, титруют раствором восстановителя ( $\text{FeSO}_4$  или  $\text{NaAsO}_2$ ) до  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  и  $\text{VO}^{++}$ .

При совместном присутствии этих элементов, что имеет место, например, в легированных сталях, для определения каждого из них используется разница в их окислительно-восстановительных потенциалах. Как окислитель  $\text{MnO}_4'$  является наиболее сильным и, соответственно этому, марганец труднее окисляется, а окисленный легче восстанавливается, чем хром, и еще легче, чем ванадий. Окислительно-восстановительные потенциалы их следующие (см. табл. 5, стр. 346):



Подбирая различные окислители и восстановители, можно определять каждый из этих ионов при их совместном присутствии.

Для предварительного окисления марганца в  $\text{MnO}_4'$  применяют висмутат натрия ( $\text{NaBiO}_3$ ) или персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Избы-

ток висмутата удаляют отфильтровыванием, а избыток персульфата — кипячением раствора.

Персульфат аммония, как показывает название, является производным сульфата аммония и перекиси водорода  $\text{HO} - \text{OH}$ , водород которой замещен остатками сульфата аммония. Таким образом формула персульфата:  $\text{NH}_4\text{SO}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{SO}_3\text{NH}_4$ , т. е.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Персульфат в кислой среде является хорошим окислителем. Без катализатора он окисляет  $\text{Mn}^{++}$  до  $\text{MnO}_2'$ ; в присутствии же небольшого количества  $\text{Ag}^+$ , как катализатора, окисление идет до  $\text{MnO}_4'$ . \*

Так же легко окисляются персульфатом хром и ванадий.

Если применять в качестве окислителя перманганат, то в кислой среде можно окислить ванадий и хром, а при надлежащих условиях только ванадий.

Восстановители легче всего действуют на  $\text{MnO}_4'$  затем на  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  и потом на  $\text{VO}_2'$ . Сульфат железа  $\text{FeSO}_4$  восстанавливает любой из них; арсенит натрия ( $\text{NaAsO}_2$ ) — восстанавливает  $\text{MnO}_4'$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ , а при надлежащих условиях только  $\text{MnO}_4'$ . Хлор-ион в разбавленном растворе ( $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$ ) восстанавливает исключительно  $\text{MnO}_4'$ .

Свойства этих окислителей и восстановителей и используют при анализе.

### Определение марганца в стали

В углеродистой стали или легированной стали марганец (если содержание его не более 30%) определяют по персульфатно-арсенитному способу (ГОСТ 2331-43).

Навеску стали или чугуна 0,3 г растворяют в колбе на 250 мл в 30 мл смеси серной, фосфорной и азотной кислот (см. ниже), нагревая на песочной бане. По окончании растворения кипятят 1—2 мин. до удаления окислов азота (в случае чугуна отфильтровывают графит и  $\text{SiO}_2$ ), затем добавляют 50 мл воды, 5 мл 0,5%-ного  $\text{AgNO}_3$  \*\* и 15 мл 6%-ного раствора персульфата аммония. Смесь нагревают до кипения, кипятят 30—40 секунд и дают постоять 2 мин. Охлаждают колбу проточной водой, прибавляют (для осаждения  $\text{Ag}$ ) 5 мл 0,2 н.  $\text{NaCl}$ , затем 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 : 3) и тотчас оттитровывают раствором  $\text{NaAsO}_2$  до резкого исчезновения розовой окраски.

Скорость титрования должна быть не больше 3—4 капель в секунду, а при добавлении последних 2—3 капель надо выждать по 10 сек.

Чтобы проверить, что титрование закончено, к обесцвеченному раствору прибавляют 1 каплю 0,05 н.  $\text{KMnO}_4$ ; при этом должна получиться окраска, сохраняющаяся 1—2 минуты.

\* Впрочем, как показал П. Г. Попов, при точном соблюдении условий окисление может идти до  $\text{MnO}_4'$  даже и в отсутствие катализатора.

\*\* Из расчета около 10 мг  $\text{AgNO}_3$  на каждый процент марганца.

**Примечания.** Смесь кислот для растворения углеродистой стали состоит из 525 мл воды, 100 мл  $H_2SO_4$  (плотн. 1,84), 125 мл 85%  $H_3PO_4$  (плотн. 1,7), 250 мл  $HNO_3$  (плотн. 1,4). Для низколегированной стали применяют смесь из 760 мл воды, 160 мл  $H_2SO_4$ , 80 мл  $H_3PO_4$  и небольшого количества  $HNO_3$ . Для высоколегированной стали берут  $H_2SO_4$  (1:4).

Раствор  $NaAsO_2$  готовят так: 5 г безводной соды растворяют в 100 мл воды, нагревают до кипения, прибавляют 1,7 г  $As_2O_3$  и нагревают до растворения его. Затем охлаждают, разбавляют до 300 мл, отфильтровывают и разбавляют до 5 л.

Вместо такого раствора лучше применять арсенит-нитритную смесь: 6,5 г химически чистой  $As_2O_3$  растворяют в 125 мл 4 н.  $NaOH$  при осторожном нагревании. Разбавляют холодной водой до 600 мл, приливают 40% ный раствор  $H_2SO_4$  до кислой (по лакмусу) реакции и, сверх того, еще 2—3 мл ее, а затем нейтрализуют содой. Прибавив 4,25 г азотистокислого натрия, разбавляют до 5 л.

При отсутствии  $As_2O_3$  иногда применяют титрование 0,01 н. раствором  $Na_2S_2O_3$ .

При определении марганца надо иметь в виду, что реакция между  $MnO_4^{II}$  и  $AsO_3^{III}$  не идет стехиометрически (наряду с двувалентным получается трех- и четырехвалентный марганец). Поэтому титр раствора  $AsO_3^{III}$  необходимо устанавливать в аналогичных с анализом условиях по стали с известным содержанием марганца либо по раствору  $KMnO_4$  (10 мл 0,05 н.) с добавкой к нему растворов Fe, кислот и т. п. в тех же количествах, какие присутствуют при определении марганца. Восстановление арсенит-нитритной смесью идет почти стехиометрически.

Cr, V, Ni и Mo в небольших количествах, какие иногда встречаются в углеродистой стали, не мешают определению.

Аналогично определяют Mn и в других сплавах — например в константане. Для растворения берут  $HNO_3$  (1:1).

Описанный выше метод применим в том случае, если содержание хрома не более 2%. Если хром находится в больших количествах, его надо удалить, осажда суспензией окиси цинка. Навеску растворяют в серной кислоте, затем добавляют азотной, удаляют окислы азота кипячением и нейтрализуют раствором соды (до начала выпадения гидрата окиси железа, который растворяют в нескольких каплях  $HNO_3$ ). Затем осаждают и пересаждают суспензией  $ZnO$ . К обоим фильтратам прибавляют смесь серной и фосфорной кислот, упаривают до 100 мл и продолжают анализ как с углеродистой сталью.

Суспензия окиси цинка осаждает Cr, Al, V, Cu, Mo, W, Ti; остаются же в растворе Mn, Ni и Co.

Кроме персульфата, для окисления марганца применяют порошок висмута натрия, добавляя его (0,5—1 г) к азотнокислому раствору (не содержащему NO). Избыток висмутата отфильтровывают через стеклянный фильтр.

### Определение хрома

Хром из сплава окисляют персульфатом до  $Cr_2O_7^{II}$ , а затем восстанавливают  $Cr_2O_7^{II}$  избытком титрованного раствора  $FeSO_4$ . Избыток железного купороса или соли Мора обратно титруют перманганатом. Если одновременно присутствуют Mn и V, то они также окисляются до  $MnO_4^{II}$  и  $VO_2$ , которые реагируют с  $FeSO_4$ . Для удаления  $MnO_4^{II}$  раствор кипятят с разбавленной  $HCl$  или с раствором  $NaCl$ . Ванадий при обратном титровании перманганатом снова окисляется до пятивалентного и таким образом не мешает определению хрома.

Марганец окисляется труднее хрома. Поэтому, когда появляется малиновое окрашивание марганцевой кислоты, это значит, что хром окислен полностью. В тех редких случаях, когда в сплаве нет марганца, к раствору специально добавляют небольшое количество  $\text{MnSO}_4$ .

Навеску стали (1—2 г) растворяют в 60 мл смеси серной и фосфорной кислот, добавляют 10 мл азотной кислоты (1:1) и кипятят до удаления окислов азота. Затем вливают раствор  $\text{AgNO}_3$  (1 мл 2,5%-ного раствора на каждый ожидаемый процент хрома) и кипятят до появления малиновой окраски. Далее, чтобы восстановить марганцевую кислоту и заодно осадить  $\text{AgCl}$ , приливают 5—7 мл раствора 5%-ного  $\text{NaCl}$  (или 1—2 мл  $\text{HCl}$  1:2), кипятят до исчезновения малиновой окраски и еще минут 10 до полного разложения персульфата. Наконец, к совершенно охлажденному раствору прибавляют избыток 0,03 н. раствора соли Мора в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , избыток которого оттитровывают раствором перманганата до первого появления лилового оттенка жидкости, не исчезающего в течение 1—3 мин. Так как раствор при этом может быть несколько перетитрован, то определяют поправку: оттитрованный раствор кипятят 30 мин. с 1—2 каплями 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , охлаждают и вновь титруют. Израсходованный объем перманганата является поправкой к первому титрованию (обычно около 0,3—0,4 мл).

Перед началом определения устанавливают объемное соотношение растворов соли Мора и перманганата.

При отсутствии персульфата окисление хрома можно провести 4%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$ , который приливают к кипящему раствору стали в количестве 5—10 мл (до появления интенсивной окраски от избытка реактива). Раствор кипятят до выпадения бурого осадка двуокиси марганца. После охлаждения отфильтровывают осадок через асбестовый или стеклянный фильтр и промывают водой. В этом случае прибавления раствора  $\text{AgNO}_3$  не требуется.

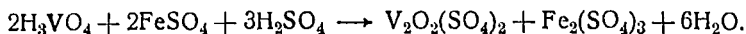
При малых количествах хрома применяют прямое титрование  $\text{CrO}_4^{2-}$  раствором  $\text{FeSO}_4$  с индикатором (фенилантраниловой кислотой или, что хуже, дифениламиноом).

### Определение ванадия

0,5—1 г стали растворяют в 60 мл смеси серной и фосфорной кислот (см. выше). Для разрушения карбидов добавляют надсернокислый аммоний.\* Охлаждают, разбавляют водой (50 мл) и прибавляют по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$  до интенсивной окраски; последнюю через 1—2 мин. разрушают 2,5%-ным раствором щавелевой кислоты, который добавляют по каплям до обесцвечивания. Полученный раствор титруют 0,025 н. раствором  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в присутствии

\* Карбиды можно также разрушать, выпаривая раствор в 1—2 мл азотной кислоты (плотн. 1,4) до выделения паров серной кислоты.

5 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты (содержащего 0,2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) до перехода вишневой окраски в зеленую или желто-зеленую.



В виду того, что хром на холоду не окисляется перманганатом, он не мешает определению ванадия.

### § 3. Применение бромата калия

#### Определение катионов с о-оксихинолином

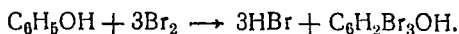
В кислом растворе бромат (например  $\text{KBrO}_3$ ) действует сильно окисляюще, причем получается бромид ( $E_0 = +1,42$  в, см. стр. 346). С избытком бромата бромид дает свободный бром, который обнаруживается по его желтой окраске. Лучше, однако, для обнаружения брома применять азоиндикаторы (метилловый красный или метилоранжевый). Малейшее количество свободного брома разрушает окраску этих индикаторов. Обесцвечивание наступает не слишком быстро, поэтому, во избежание перетитрования, перед концом титрования ведут медленно (если индикатор обесцвечивается благодаря местным избыткам брома, то индикатор необходимо добавлять).

Бромат калия,  $\text{KBrO}_3$ , легко получается чистым перекристаллизацией из воды и высушиванием при  $180^\circ$ . В виде следов он содержит бромид и воду. 0,1 н. раствор бромата готовится растворением точной навески его до определенного, точно измеренного объема (ок. 2,7 г на 1000 мл). Титр такого раствора определяется вычислением, но может быть определен и по другому веществу; часто определяют его иодометрически. С помощью такого раствора можно определять различные элементы.

Титрование в солянокислой среде в присутствии метилоранжевого применяют для определения: трехвалентного мышьяка, трехвалентной сурьмы, закисного олова, таллия, меди, гидразина, иодидов и т. п. Вещества, которые не титруются непосредственно броматом, определяют по методу обратного титрования, добавляя избыток броматного раствора и оттитровывая (иодометрически) непрореагировавший остаток. В этом случае часто вместо броматного раствора применяют раствор гипобромита ( $\text{Br} + \text{KOH}$ ), а лучше броматбромидный раствор ( $\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr}$ ), при подкислении которого выделяется свободный бром.

Методом обратного титрования определяют например:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ ,  $\text{NH}_3$  (с окислением до азота), гидроксилламин,  $\text{PO}_3^{'''}$ ,  $\text{Fe}^{''}$ ,  $\text{HCOOH}$  и т. п.

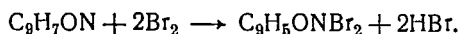
Однако, наиболее интересно применение броматбромидного раствора к реакциям замещения бромом водорода в предельных органических соединениях. Таким методом определяют фенол:



Аналогично можно определять: крезолы, анилин, резорцин, салициловую кислоту и т. п. Большое практическое значение имеет определение по этому методу *о*-оксихинолина, так как последний, как уже упоминалось на стр. 38, является чрезвычайно удобным реактивом для осаждения различных элементов. Весовое определение полученных при этом осадков имеет ряд недостатков (потери при прокаливании, длительность), поэтому оказывается предпочтительнее объемно-аналитическое определение этих осадков и особенно броматометрическое титрование их.

Иногда применяют метод фильтрования, т. е. титрования до прекращения образования осадка, а в особых случаях титрование по методу нейтрализации. Обычно наилучшим способом является броматометрическое титрование *о*-оксихинолина из осадка, и только в редких случаях (при определении Mg и Fe) возможно титрование избыточного *о*-оксихинолина в фильтрате от осадка.

*о*-Оксихинолин (оксин) как производное фенола реагирует с бромом, образуя дибромзамещенное соединение (5,7-дибром-8-оксихинолин) согласно следующему уравнению:



### Определение алюминия

Из различных определений с *о*-оксихинолином наиболее интересно определение алюминия, которое может быть произведено следующим образом.

Во-первых, необходимо знать объемное соотношение между имеющимися 0,1 н. растворами бромата и тиосульфата. Если концентраций обоих растворов известны, то это соотношение можно вычислить, но безусловно лучше определить его экспериментально. Для этого берут 25 мл броматного раствора, добавляют туда около 1 г бромистого калия (10 мл 10%-ного раствора), 1,8 г иодистого калия, подкисляют 15 мл 2 н. HCl и выделенный иод сразу титруют тиосульфатом.

Осаждение алюминия оксином производят, как указано выше в весовом анализе. К испытуемому раствору (5—100 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), разбавленному до 100 мл, прибавляют избыток 3—4%-ного раствора уксуснокислого оксихинолина (15 мл на 50 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — до окраски раствора); нагревают до кипения и прибавляют избыток 2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (до появления муты и затем еще 25 мл

этого раствора на каждые 50 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); нагревают еще минут десять, отфильтровывают кристаллический осадок горячим через воронку со смоченной ватой и промывают несколько раз водой (до обесцвечивания промывных вод). Вату с прилипшим к ней осадком переносят с помощью стеклянной палочки обратно в стакан, растворяют в 30 мл горячей 2 н. соляной кислоты, и полученный горячий раствор выливают через воронку в колбу. Затем промывают воронку и стакан 20 мл воды и после охлаждения прибавляют к раствору около 1 г бромистого калия и несколько капель 0,2%-ного спиртового раствора метилового красного. Затем медленно прибавляют из бюретки (2—3 капли в секунду) 0,1 н. раствора  $\text{KBrO}_3$  до появления чисто желтой окраски избыточного брома и после этого еще 2—3 мл этого же раствора.

Для определения оставшегося  $\text{KBrO}_3$  вносят в раствор 0,5 г  $\text{KJ}$ , при этом выделяющийся иод образует с *o*-оксихинолином в большинстве случаев шоколадно-коричневый осадок. Выделенный иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до разложения коричневого осадка, приливают 5 мл крахмального раствора и ведут титрование до обесцвечивания раствора. Вычисление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производят по разности миллилитров тиосульфата, пошедшего на все взятое количество бромата и тиосульфата, пошедшего на бромат, не вступивший в реакцию. Поскольку осадок имеет состав  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , а взаимодействие оксина с бромом идет согласно уравнению реакции, указанному на стр. 385, один атом алюминия соответствует 12 атомам брома и, следовательно, 12 молекулам тиосульфата.

Этим путем алюминий может быть определен в присутствии кальция, магния и щелочных солей. Возможно предварительное отделение алюминия от железа и титана. Очень удобно определение алюминия таким методом в присутствии кремневой кислоты при анализе силиката. После разложения силиката сплавлением с содой и растворения сплава в разбавленной соляной кислоте, раствор слегка нейтрализуют, а затем слабо подкисляют уксусной кислотой и осаждают алюминий, как обычно, ацетатным раствором оксихинолина (оксинацетатом) и ацетатом аммония.

Аналогично алюминию с *o*-оксихинолином может быть определено большинство катионов других элементов:  $\text{Mg}$  (в присутствии  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ),  $\text{Ca}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ . Для магния можно применить также метод фильтрования: для этого в присутствии хлористого аммония в аммиачном растворе магний осаждают небольшим избытком оксина и избыток последнего оттитровывают 0,1 н.  $\text{MgCl}_2$  до исчезновения желтой окраски оксихинолята аммония. Кроме того в отличие от других ионов для определения  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Fe}^{+++}$  можно применить обратное титрование избыточного оксина.



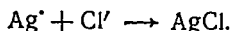
## Г. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

## Глава X

## ТЕОРИЯ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

## § 1. Общие сведения

Метод *осаждения* и *комплексобразования* объединяет различные объемно-аналитические определения, основанные на реакциях образования осадков и комплексных солей и, главным образом, на реакциях образования практически нерастворимых солей серебра, например:



Таким образом определяются ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  и др.

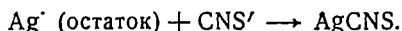
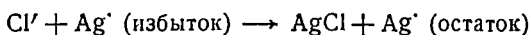
Существуют различные методы определения точки эквивалентности этой реакции:

1) наблюдение момента прекращения образования осадка (метод Гей-Люссака);

2) прямое титрование с применением в качестве индикатора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , в результате чего в нейтральном растворе после осаждения всех хлор-ионов образуется кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (метод Мора);

3) применение адсорбционных индикаторов, главным образом флюоресцеина и эозина (метод Фаянса);

4) применение обратного титрования остатка (метод Фольгарда):

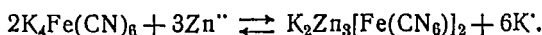


Точка эквивалентности последней реакции наблюдается с помощью индикатора  $\text{Fe}^{+++}$  (железных квасцов). После полного осаждения серебра раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования роданистого железа,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Кроме определения хлор-иона, имеющего наибольшее практическое значение, методом осаждения аналогично определяют ионы:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Ag}^+$ , а в некоторых случаях и при одновременном присутствии их.

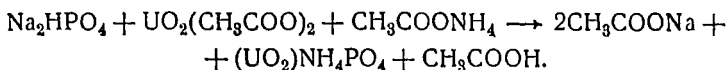
Кроме солей серебра, для титрования по методу осаждения применяются и другие соли, образующие осадки. Рассмотрим несколько практически важных примеров.

1. Титрование цинк-иона проводят по реакции:



В качестве индикаторов, обнаруживающих малейший избыток железистосинеродистого калия, применяются соль уранила, молибдат аммония или дифениламин.

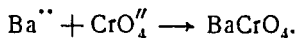
2. Титрование фосфат-иона основано на реакции образования с уксуснокислым уранилом осадка  $(\text{UO}_2)\text{NH}_4\text{PO}_4$  (аналогичного осадку  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ):



Титрование идет в присутствии желтой кровавой соли,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , которая дает после точки эквивалентности с уранил-ионом красновато-бурое окрашивание.

Этот метод имеет чисто техническое значение (например, для определения фосфорной кислоты в удобрениях). Ценность его заключается в том, что он позволяет определять фосфат-ион в присутствии иона кальция.

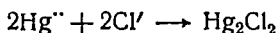
3. Титрование иона бария хроматом также идет с образованием осадка:



Конец титрования определяется посредством внешнего индикатора: при незначительном избытке иона  $\text{CrO}_4^{--}$  в титруемом растворе капля последнего, помещенная на фарфоровую пластинку, дает с каплей  $\text{AgNO}_3$  красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

4. Титрование иона бария сульфатом возможно с применением индикатора родизоновой кислоты или тетрагидрооксихинона. Красная окраска бариевой соли индикатора образуется лишь до точки эквивалентности, т. е. при избытке ионов  $\text{Ba}^{++}$ . Пробу делают с каплей титруемого раствора.

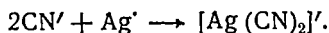
5. Титрование галоидов,  $\text{CNS}'$  и т. п. может быть проведено раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (меркуриметрия) с образованием осадков, например:



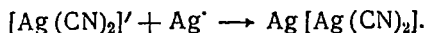
точка эквивалентности определяется некоторыми органическими веществами или по обесцвечиванию  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

6. К титрованию по методам осаждения примыкают реакции комплексобразования.

При образовании комплексов ионы также соединяются друг с другом, но образуют при этом не осадок, а комплексные ионы, остающиеся в растворе:



В частности, по этой реакции производится титрование ионов  $\text{CN}'$  ионами серебра по методу, основанному на том, что при незначительном избытке ионов  $\text{Ag}'$  образуется осадок:



Реакции образования малодиссоциированных солей одновалентной ртути используются для определения  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CNS}'$  и т. п. Точка

эквивалентности обнаруживается нитропруссидом или дифенилкарбазидом, образующими осадки с малейшим избытком рабочего раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

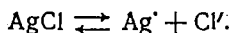
Реакция образования  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  применяется для определения  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{Zn}^{++}$ , а реакция образования комплексных ионов  $\text{HgJ}_4^{--}$  — для определения  $\text{KJ}$ ,  $\text{KCOOH}$  и т. п.

Теория образования осадков разобрана в весовом анализе.

При титровании  $\text{Cl}'$ -ионов раствором  $\text{AgNO}_3$  образуется почти нерастворимый осадок хлористого серебра. Таким образом титруемые ионы  $\text{Cl}'$  уходят из сферы реакции вместе с прибавляемыми ионами серебра. Под конец титрования образование осадка прекращается и появляется избыток ионов серебра, который можно обнаружить тем или другим способом. Однако, эта схема усложняется рядом процессов, из которых наиболее важными являются: 1) обратимость реакции, 2) образование коллоидных растворов, 3) загрязнение осадков вследствие адсорбции. Все эти явления следует принимать во внимание при определении точки эквивалентности.

## § 2. Обратимость реакций осаждения. Кривые титрования

Соединение ионов с образованием осадка в некоторой очень незначительной степени обратимо, т. е. получающийся осадок образует со своими ионами в растворе подвижно-равновесную систему, например:



Поэтому уже в самом начале титрования, т. е. при наличии большого избытка  $\text{Cl}'$ , в растворе остается небольшое количество  $\text{Ag}^+$ .

Как известно (стр. 68), произведение концентраций ионов в насыщенном растворе мало растворимого вещества называется *произведением растворимости* и, при постоянной температуре, есть величина постоянная. В данном случае

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}'] = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad \text{при } 25^\circ.$$

При титровании по мере уменьшения концентрации  $[\text{Cl}']$  во столько же раз увеличивается концентрация  $[\text{Ag}^+]$ .

В точке эквивалентности концентрации обоих ионов также не равны нулю, а определяются из произведения растворимости:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}'] = \sqrt{\text{ПР}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

что соответствует концентрации  $\text{AgCl} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л}$  или  $143 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 0,0019 \text{ г/л}$ , где 143 — мол. веса  $\text{AgCl}$ .

При избытке ионов  $\text{Ag}^+$  растворимость осадка понижается; например, при избытке  $\text{AgNO}_3$  в 0,1% (1 капля, т. е. 0,04 мл), концентрация ионов серебра при первоначальной концентрации  $\text{Cl}'$ ,

равной 0,1 н., и при увеличении объема под конец титрования вдвое равна:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{100} \cdot \frac{0,1}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

а концентрация ионов хлора:

$$[\text{Cl}'] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ag}^+]} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, от прибавления 1 капли 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  растворимость осадка уменьшается в 4 раза: от  $1,3 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-6}$ .

Кривая титрования в реакциях осаждения, показывающая изменение концентрации титруемых ионов по мере добавления титрованного раствора, изображена на рис. 43. Сплошная линия показывает изменение концентрации  $\text{Cl}'$ , выраженной через  $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}']$ , пунктирная — изменение концентрации  $\text{Ag}^+$ , выраженной, через  $p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+]$ . Кривые аналогичны кривым в реакциях нейтрализации. До тех пор, пока в растворе имеется большое количество реагирующих ионов  $\text{Cl}'$ , изменение концентрации их незначительно. В момент эквивалентности происходит скачкообразное изменение концентрации. Например, после приливания 90%  $\text{AgNO}_3$  (18 мл из 20) концентрация  $\text{Cl}'$  изменится в 10 раз (от 0,1 до 0,01), около же точки эквивалентности такое изменение концентраций производит только 1 капля титрованного раствора серебра.

После точки эквивалентности, т. е. при избытке  $\text{AgNO}_3$  концентрация  $\text{Cl}'$  не равна нулю, хотя и очень мала. Эта концентрация вычисляется из концентрации избыточных ионов  $\text{Ag}^+$  и из произведения растворимости, как это было показано выше.

Кривая титрования, выраженная через показатель концентрации  $\text{Ag}^+$  ( $p\text{Ag}$ ), является как бы зеркальным изображением кривой, выраженной через показатель концентрации  $\text{Cl}'$  ( $p\text{Cl}$ ): концентрация  $\text{Ag}^+$  увеличивается соответственно уменьшению концентрации  $\text{Cl}'$ . В точке эквивалентности концентрации  $\text{Cl}'$  и  $\text{Ag}^+$  равны, поэтому кривые пересекаются.

В этой точке практически прекращается образование осадка, однако, теоретически, после точки эквивалентности может выпасть еще некоторое небольшое количество осадка. Это объясняется следующим образом.

Растворимость осадка  $\text{AgCl}$  в точке эквивалентности наибольшая. Если к этому раствору добавить еще некоторое количество  $\text{Ag}^+$ , то снова образуется еле заметная муть  $\text{AgCl}$ , так как растворимость осадка в растворе, содержащем избыток одноименного иона, уменьшается. Однако, эта поправка очень мала, и практически уже сразу за точкой эквивалентности образование осадка не наблюдается.

Кривые титрования  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CNS}'$  аналогичны кривым титрования  $\text{Cl}'$ . Так как растворимость получаемых осадков меньше, то скачки титрования получаются большими. Произведение растворимости (ПР) для

этих осадков (а также хромовокислого серебра) при 25° выражается следующими величинами:

$$\begin{aligned} [Ag'] \cdot [Cl'] &= 1,6 \cdot 10^{-10}; & [Ag'] \cdot [Br'] &= 4 \cdot 10^{-13}; \\ [Ag'] \cdot [J'] &= 1,5 \cdot 10^{-16}; & [Ag'] [CNS'] &= 1,2 \cdot 10^{-12}; \\ [Ag']^3 \cdot [CrO_4''] &= 4 \cdot 10^{-12}; \end{aligned}$$

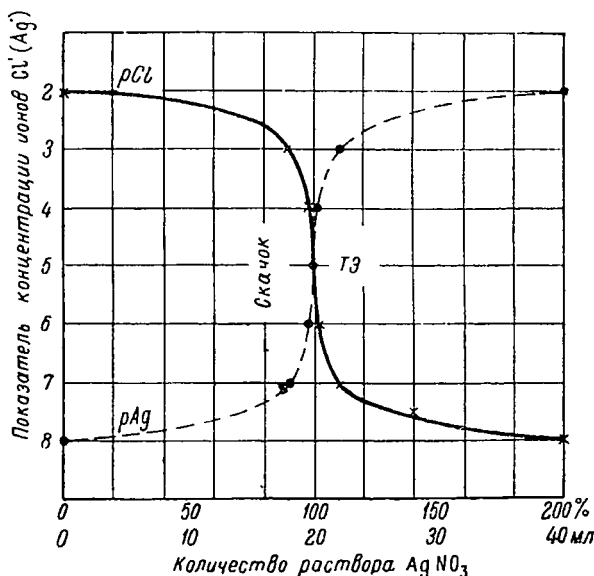


Рис. 43. Кривая титрования 0,1 н. раствора хлорида нитратом серебра.

| Приливо<br>AgNO <sub>3</sub><br>% | [Cl']            | pCl | pAg |
|-----------------------------------|------------------|-----|-----|
| 0                                 | 10 <sup>-1</sup> | 1   | 9   |
| 90                                | 10 <sup>-2</sup> | 2   | 8   |
| 99                                | 10 <sup>-3</sup> | 3   | 7   |
| 99,9                              | 10 <sup>-4</sup> | 4   | 6   |
| 100                               | 10 <sup>-5</sup> | 5   | 5   |
| 100,1                             | 10 <sup>-6</sup> | 6   | 4   |
| 101                               | 10 <sup>-7</sup> | 7   | 3   |
| 110                               | 10 <sup>-8</sup> | 8   | 2   |

скачок

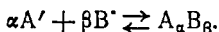
Растворимость  $Ag_2CrO_4$  обратно пропорциональна квадрату концентрации  $Ag^+$ .

При титровании смеси ионов  $Cl'$ ,  $Br'$  и  $J'$  и т. п. кривые титрования будут иметь не один перегиб, а несколько — в каждой точке эквивалентности. По мере титрования сперва выпадает лишь менее

растворимый осадок  $\text{AgJ}$ . Концентрация  $[\text{Ag}']$  при титровании, по мере уменьшения концентрации  $[\text{J}']$ , растет (соответственно ПР для  $\text{AgJ}$ ); в некоторый момент произведение этой концентрации  $[\text{Ag}']$  на концентрацию  $[\text{Br}']$  достигает величины, равной произведению растворимости  $\text{AgBr}$ ; только тогда начнет выпадать осадок  $\text{AgBr}$ , и лишь при еще большей концентрации  $[\text{Ag}']$  (соответствующей ПР для  $\text{AgCl}$ ) начнет выпадать  $\text{AgCl}$ .

Так же как и для реакций нейтрализации и реакций окисления-восстановления (см. стр. 293 и 353) любая кривая титрования по реакциям осаждения или комплексообразования может быть выражена общим уравнением.

Предположим  $\text{A}'$  титруется раствором  $\text{B}'$  по реакции



Обозначим количество осадка (или недиссоциированных молекул)  $\text{A}_\alpha \text{B}_\beta$  через  $g$  мг-мол/мл титруемого раствора. Если в первом приближении пренебречь увеличением объема при титровании, то для любой точки титрования

$$\begin{aligned} [\text{A}'] + g\alpha &= m \\ [\text{B}'] + g\beta &= m \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{q}{100}, \end{aligned}$$

и

$$[\text{A}']^\alpha \cdot [\text{B}']^\beta = \text{ПР}$$

(где  $q$  — количество прибавленного рабочего раствора  $\text{B}'$  в процентах от требуемого для получения точки эквивалентности количества,  $m$  — молярность титруемого раствора). Решение этой системы уравнений относительно  $[\text{A}']$  или  $[\text{B}']$  приводит к уравнению высокой степени (более суммы  $\alpha$  и  $\beta$ ), т. е. практически к неразрешимым уравнениям.

Решение относительно  $q$  дает простое уравнение

$$q = 100 + \frac{100}{m} \left( \frac{\alpha}{\beta} [\text{B}'] - [\text{A}'] \right), \quad (1)$$

где

$$[\text{B}'] = \sqrt[\beta]{\text{ПР} : [\text{A}']^\alpha}. \quad (2)$$

В случае, если смесь двух веществ ( $\text{A}'_1$  и  $\text{A}'_2$ ) титруется рабочим раствором  $\text{B}'$  по реакциям  $\alpha_1 \text{A}'_1 + \beta_1 \text{B}'$  и  $\alpha_2 \text{A}'_2 + \beta_2 \text{B}'$ , то

$$q = \frac{100}{m_1} \cdot \frac{\alpha_1}{\beta_1} \left\{ [\text{B}'] + \frac{\beta_1}{\alpha_1} (m_1 - [\text{A}'_1]) + \frac{\beta_2}{\alpha_2} (m_2 - [\text{A}'_2]) \right\}, \quad (3)$$

где  $q$  принято за 100 для первой точки эквивалентности.

Чтобы вычислить по этому уравнению  $q$ , надо сперва по заданному значению  $[\text{A}'_1]$  вычислить равновесную концентрацию  $[\text{A}'_2]$  из уравнения:

$$\frac{\alpha_2}{\beta_2} \cdot p\text{A}_2 = \frac{\alpha_1}{\beta_1} \cdot p\text{A}_1 - \left( \frac{p\text{ПР}_1}{\beta_1} - \frac{p\text{ПР}_2}{\beta_2} \right), \quad (4)$$

где  $p\text{ПР} = -\lg \text{ПР}$ .

Если по этому уравнению равновесная концентрация  $\text{A}'_2$  получится больше  $m_2$ , то второй осадок не выпадает и в уравнении надо принять  $\text{A}_2 = m_2$ .

В общем виде для смеси любого количества титруемых веществ:

$$q = \frac{100}{m} \cdot \frac{\alpha_1}{\beta_1} \left\{ [\text{B}'] + \sum \frac{\beta_n}{\alpha_n} (m_n - [\text{A}'_n]) \right\}. \quad (5)$$

Если учесть увеличение объема при титровании, равное  $1 + \frac{q}{100} \frac{\beta_1}{\alpha_1} \frac{m_1}{M}$ , то надо взять

$$q' = q : \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha_1} ([B'] - \sum \frac{\beta_n}{\alpha_n} [A'_n]) \right\}, \quad (6)$$

где  $q$  определяется из уравнений 1, 3 и 5.

Из этих уравнений можно вывести формулы ошибок титрования.

Из уравнения (1) для титрования  $A'$  раствором  $B'$

$$\Delta = \frac{100}{m'} \frac{\alpha}{\beta} \left\{ [B'] - \frac{\beta}{\alpha} [A'] \right\}, \quad (7)$$

где  $m'$  берется с учетом увеличения объема при титровании

$$m' = m : \left( 1 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{m}{M} \right). \quad (8)$$

Для титрования смеси двух веществ до первой точки эквивалентности

$$\Delta = \frac{100}{m'_1} \frac{\alpha_1}{\beta_1} \left\{ [B'] - \frac{\beta_1}{\alpha_1} [A'_1] + \frac{\beta_2}{\alpha_2} (m_2 - [A'_2]) \right\}, \quad (8a)$$

а для титрования до второй точки эквивалентности по отношению ко второму веществу:

$$\Delta = \frac{100}{m'_2} \frac{\alpha_2}{\beta_2} \left\{ [B'] - \frac{\beta_1}{\alpha_1} [A'_1] + \frac{\beta_2}{\alpha_2} [A'_2] \right\} \quad (86)$$

и для любой смеси:

$$\Delta = \frac{100}{m_T} \cdot \frac{\alpha_T}{\beta_T} \left\{ [B'] - \sum_1^T \frac{\beta_n}{\alpha_n} [A'_n] + \sum_{T+1}^n \frac{\beta_n}{\alpha_n} \cdot (m_n - [A'_n]) \right\}. \quad (9)$$

где первая сумма для всех титруемых в данной точке ионов, вторая — для остальных. \*

### Примеры

1) Рассчитать количество прилитого 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  к раствору 0,1 н.  $\text{KBr}$  и 0,1 н.  $\text{KCl}$  при  $pBr = 4$ , если  $pAgBr = 12,4$  и  $pAgCl = 10,0$ . Из уравнения (4)  $pCl = 4 - (12,4 - 10,0) = 1,6$ , так как  $pCl > 1$ , то  $\text{Cl}'$  осаждается (вначале титрования  $pCl = \lg 0,1 = 1$ ).

Из произведения растворимости  $\text{AgBr}$  получим  $pAg = 12,4 - 4 = 8,4$  ( $E$  по уравнению Нернста — 308 мв).

Следовательно из уравнения (3)

$$q = \frac{100}{0,1} [10^{-8,4} + (0,1 - 10^{-4}) + (0,1 - 10^{-1,6})] = 175\%.$$

$$q' = 175 : \left[ 1 - \frac{1}{0,1} (10^{-8,4} - 10^{-4} - 10^{-1,6}) \right] = 140\%.$$

2) Рассчитать ошибку титрования в предыдущем примере, если титрование до первой точки эквивалентности проводить до  $pBr = 3,7$ .

$$m' = 0,1 : \left( 1 + \frac{0,1}{0,1} \right) = 0,05; \quad pAgBr = 12,4,$$

$pAg = 12,4 - 3,7 = 8,7$ ;  $pCl = 1,3$  ( $pCl$  должно равняться  $pBr - 2,4$ , но не меньше 1,3, так как  $\lg 0,05 = 1,3$ ).

\* По формуле  $\Delta$  будет получаться в процентах вещества, для которого принято  $q$  в точке эквивалентности за 100.



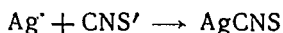
По уравнению (8а)

$$\Delta = \frac{100}{0,05} \cdot [10^{-8,7} - 10^{-8,7} + (0,05 - 10^{-1,3})] = -0,04\%$$

Аналогично для второй точки эквивалентности при титровании до  $pBr = 8$  (или  $pCl = 5,6$ ) по уравнению (8б)  $\Delta = +0,11\%$ .

### § 3. Индикаторы

Обычно для определения точки эквивалентности в титруемый раствор вводят индикатор, реагирующий с одним из участвующих в титровании ионов. Например, для определения точки эквивалентности реакции:



в титруемый раствор, содержащий ионы серебра, вводят в качестве индикатора раствор, содержащий  $Fe^{+++}$ . Эти ионы реагируют с  $CNS'$  с образованием окрашенных молекул  $Fe(CNS)_3$ .

В идеальном случае прибавленный индикатор должен обнаружить ничтожный избыток одного из реагирующих ионов, образуя с ним окрашенное соединение.

Например, при титровании ионов серебра посредством  $CNS$ -иона индикатор  $Fe^{+++}$  должен образовать окрашенное соединение  $Fe(CNS)_3$  сразу после точки эквивалентности основной реакции, т. е. от малейшего избытка  $CNS$ -ионов.

Аналогично, при титровании  $Cl'$  посредством  $Ag^+$  в присутствии  $CrO_4^{--}$  как индикатора, образование красного осадка  $Ag_2CrO_4$  должно происходить точно сразу после точки эквивалентности при ничтожном избытке ионов серебра.

На практике этот избыток очень мал, но не равен нулю.

Это объясняется двумя обстоятельствами.

Во-первых, мы замечаем не сразу появление окраски или осадка; например для получения заметной окраски  $Fe(CNS)_3$  надо при данной концентрации  $Fe^{+++}$  создать концентрацию  $CNS'$ , соответствующую  $1/2$  капли 0,1 н. (0,02 мл) раствора на 50 мл раствора, т. е.:

$$[CNS'] = \frac{0,02 \cdot 0,1}{50} = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Во-вторых, образование окрашенного соединения индикатора или образование осадка может происходить не в точке эквивалентности, а либо раньше, либо позже. Чтобы это отклонение было минимальным, необходимо, чтобы получаемое соединение индикатора было достаточно прочным. Однако, с другой стороны, необходимо, чтобы оно было значительно менее прочным соединением, чем основной осадок, образующийся при титровании, так как в противном случае образование его происходило бы раньше времени.

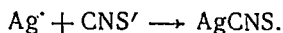
Момент обнаружения конечной точки титрования зависит от концентрации индикатора. Можно вычислить концентрацию индикатора, при которой образование окрашенного соединения или появление осадка происходит точно в точке эквивалентности.

Например, при титровании иона  $\text{Ag}^+$  ионом  $\text{Cl}^-$  в присутствии иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  в точке эквивалентности растворимость равна  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{10^{-10}}$ , а  $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$  должно достигать величины произведения растворимости, равной  $2 \cdot 10^{-12}$ , откуда

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

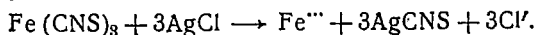
В качестве более сложного примера применения индикаторов в методе осаждения рассмотрим подробно метод Фольгарда.

При титровании по этому методу к определяемому хлор-иону прибавляют избыток азотнокислого серебра. При этом образуется осадок хлористого серебра. Избыточные ионы серебра титруются родан-ионами:



Это титрование производится в присутствии индикатора — раствора соли трехвалентного железа. Итак, ионы  $\text{CNS}^-$  попадают в раствор, в котором имеются ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Fe}^{+++}$  и, кроме того, осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCNS}$ .

Пока в растворе имеются ионы серебра, приливаемые ионы  $\text{CNS}^-$  образуют осадок роданистого серебра ( $\text{AgCNS}$ ) и не вступают во взаимодействие с ионами  $\text{Fe}^{+++}$ . Только после точки эквивалентности малейший избыток ионов  $\text{CNS}^-$  обнаруживается по образованию окрашенных молекул роданистого железа,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Однако, установление точки эквивалентности встречает затруднения. При энергичном взбалтывании раствора после достижения точки эквивалентности наблюдается постепенное обесцвечивание раствора, т. е. исчезновение молекул  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , хотя в растворе и нет избыточных ионов серебра. Таким образом, при титровании может быть сделано ошибочное заключение, что точка эквивалентности еще не достигнута. Это может быть объяснено следующим. Вследствие обратимости реакций в точке эквивалентности в растворе, кроме молекул роданистого железа, остается очень малое количество ионов  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{CNS}^-$ , а также и ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CNS}^-$  и  $\text{Cl}^-$  из осадков  $\text{AgCNS}$  и  $\text{AgCl}$ . Между остающимися ионами возможны реакции образования наименее растворимых веществ и, в частности, осадка роданистого серебра, но реакция образования последнего практически незаметна. При энергичном же взбалтывании осадка реакция идет гораздо быстрее. Ионы  $\text{CNS}^-$ , соединяясь с ионами серебра из осадка  $\text{AgCl}$ , дают менее растворимый осадок  $\text{AgCNS}$ , в результате чего происходит реакция обменного разложения:



По мере уменьшения количества ионов серебра равновесие растворения хлористого серебра сдвигается вправо, а новые ионы серебра

соединяются с ионами  $\text{CNS}'$ , образующимися вследствие диссоциации молекул  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Таким образом раствор обесцвечивается. Прибавляемый роданистый аммоний вновь окрасит раствор, и вновь при взбалтывании произойдет обесцвечивание. Такое обесцвечивание будет происходить до тех пор, пока между ионами  $\text{Cl}'$  и  $\text{CNS}'$  не установится соотношение, характеризующее их произведением растворимости:

$$\frac{[\text{Cl}']}{[\text{CNS}']} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{\text{ПР}_{\text{AgCNS}}} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-12}} = 100.$$

Таким образом, роданистого аммония будет израсходовано значительно больше, чем это необходимо для достижения точки эквивалентности.

Как уже указывалось, для получения заметной окраски  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  надо создать концентрацию  $\text{CNS}'$ , равную  $4 \cdot 10^{-5}$  (см. стр. 394).

При такой концентрации  $\text{CNS}'$  концентрация  $[\text{Ag}'] = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{[\text{CNS}']} = 3 \cdot 10^{-8}$  и, из ПР для  $\text{AgCl}$ ,  $[\text{Cl}'] = 3 \cdot 10^{-8}$ . Так как  $\text{Cl}'$  вытесняет  $\text{CNS}'$ , то избыток  $[\text{CNS}']$  равен  $\frac{3 \cdot 10^{-8}}{0,1} \cdot 50 = 2 \text{ мл}$ .

Следует отметить, что этот процесс протекает медленно и только при весьма энергичном взбалтывании осадка после точки эквивалентности; пока же в растворе имеется избыток ионов  $\text{Ag}'$ , образование  $\text{AgCNS}$  будет происходить не за счет осадка, а за счет свободных ионов  $\text{Ag}'$ , т. е. ход реакции будет нормальным.

#### § 4. Образование коллоидных растворов

Осадки типа хлористого серебра, хотя и имеют внутреннюю кристаллическую структуру, значительно отличаются от явно кристаллических осадков типа  $\text{BaSO}_4$  как по внешности, так и по свойствам. Рыхлая, творожистая форма хлористого серебра создает очень сильно развитую и, следовательно, очень активную поверхность осадка.

При быстром образовании осадка могут получаться очень мелкие частички, не сливающиеся друг с другом и остающиеся в растворе в виде коллоидных мицелл. В таком коллоидном растворе (например  $\text{AgCl}$ ) отдельные частички, в отличие от истинных растворов, состоят не из единичных молекул или ионов, а из целого многотысячного агрегата их. Отдельных мицелл не видно даже в микроскоп, однако, они достаточно велики (состоят из десятков тысяч молекул или ионов), чтобы сделать раствор оптически неоднородным, — он кажется мутным в рассеянном свете (см. стр. 72).

Такого рода явления наблюдаются и при титровании иона  $\text{Cl}'$  ионом  $\text{Ag}'$ . Часто при этом получают коллоидные растворы и плохо коагулирующие осадки. Наблюдение точки эквивалентности при этом затруднено. Реакционная способность коллоидно-растворенного осадка повышена, что обуславливает появление более постепенных реакций,

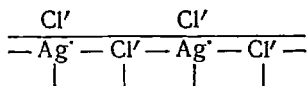
приводящих к ошибкам. При коагуляции осадок загрязняется, что также приводит к ошибкам. Чтобы избежать всего этого, в раствор добавляют какой-нибудь электролит. Для хорошей коагуляции хлористого серебра необходимо прилить соответствующее количество азотной кислоты и энергично взбалтывать.

## § 5. Загрязнение осадков вследствие адсорбции

Осадки в большинстве случаев получаются не абсолютно чистыми, а в той или иной степени загрязненными теми солями, из растворов которых они выпадают; это объясняется главным образом явлениями, обычно объединяемыми под названием адсорбции.

Коллоидные осадки имеют очень рыхлую структуру. Поверхность этих осадков (так как она очень велика) вследствие избытка энергии поверхностного слоя способна притягивать, «адсорбировать» из раствора растворенные соли, особенно те, которые имеют общий ион с осадком. Например, если раствор хлористого натрия титруется раствором азотнокислого серебра, то образуются постепенно свертывающиеся хлопья хлористого серебра. Каждая крупинка такого осадка состоит из чередующихся ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Внутри крупинки каждый ион  $\text{Cl}^-$  окружен шестью ионами серебра, и наоборот. На поверхности же крупинок, в пограничном с раствором слое, ионы не вполне уравновешены и поэтому могут притягивать, адсорбировать из раствора другие различные ионы. Адсорбция тем больше, чем больше поверхность осадка, чем больше концентрация ионов в растворе и чем меньше растворимость соединения, образуемого адсорбируемым ионом.

В начале титрования хлор-иона ионом  $\text{Ag}^+$ , осадок образуется в растворе, содержащем в большом избытке ионы  $\text{Cl}^-$  и очень мало ионов  $\text{Ag}^+$ . Образующийся рыхлый осадок  $\text{AgCl}$  будет адсорбировать преимущественно ионы хлора:



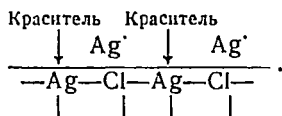
Таким образом, около точки эквивалентности небольшое количество хлористого натрия будет увлечено в осадок и не войдет в реакцию с азотнокислым серебром. Следовательно, на осаждение хлор-иона затратится не эквивалентное количество азотнокислого серебра, а меньше. Чтобы этого избежать, необходимо при титровании колбу с осадком энергично взбалтывать, тогда и адсорбированные ионы хлора прореагируют с ионами серебра.

Вследствие адсорбции отрицательно заряженного хлор-иона, поверхность осадка будет заряжена отрицательно. Отрицательные заряды частичек хлористого серебра взаимно отталкиваются, и это является причиной образования коллоидного раствора и плохой свертываемости осадка. Около точки эквивалентности осадок свертыв-

вается значительно лучше, так как концентрация избыточных ионов, а следовательно, и адсорбция их уменьшаются. Если прилить избыток азотнокислого серебра, то осадок будет адсорбировать не ионы  $\text{Cl}'$ , а ионы  $\text{Ag}'$ . Поэтому в точке эквивалентности происходит перемена знака заряда поверхности осадка из отрицательного в положительный. При значительном избытке  $\text{Ag}'$  осадок снова плохо свертывается.

На свойстве осадков адсорбировать растворенные соли основаны различные определения с так называемыми «адсорбционными индикаторами». Например, точку эквивалентности реакции:  $\text{Ag}' + \text{Cl}' \rightarrow \text{AgCl}$  можно определить в присутствии флюоресцеина, который является слабой кислотой с сильно окрашенным анионом. В точке эквивалентности окраска осадка переходит в розово-красную.

Как указывалось выше, в точке эквивалентности поверхность осадка меняет знак заряда. Пока в растворе был большой избыток хлор-ионов и осадок, вследствие адсорбции этих ионов, имел отрицательный заряд, краситель не адсорбировался. За точкой эквивалентности на поверхности осадка адсорбируются уже не хлор-ионы, а ионы серебра, знак заряда меняется, и вследствие этого осадок может адсорбировать анионы красителя. Последние при этом изменяют свою структуру, вследствие чего окраска переходит в розово-красную.



Чтобы переход окраски сделать более отчетливым, стремятся, при титровании с адсорбционными индикаторами, часть осадка  $\text{AgCl}$  удержать в коллоидно-растворенном состоянии, — для этого раствор разбавляют и приливают декстрин.

## § 6. Метод комплексообразования

Реакции соединения ионов с образованием простых и комплексных недиссоциированных растворимых соединений сравнительно редко применяются в объемном анализе.

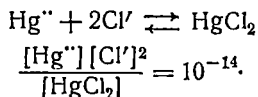
Большинство обычных солей в водном растворе хорошо диссоциировано. К малодиссоциированным соединениям относится небольшое число простых солей:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ , а также значительное число различных комплексных соединений.

Теория метода объемного анализа, основанного на таких реакциях, аналогична теории метода нейтрализации.

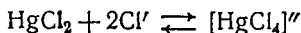
Реакции соединения ионов в той или иной степени обратимы, т. е. образующиеся недиссоциированные соединения в некоторой степени диссоциируют обратно, в результате чего между прямой и обратной реакцией устанавливается подвижное равновесие, характеризующееся константой диссоциации.

Для комплексных ионов равновесие образования и распада этих ионов характеризуется *константой нестойкости*.

Например для реакции



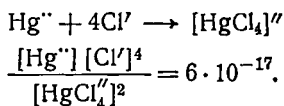
Так как реакции образования комплексных ионов обычно идут в несколько ступеней, соответственно имеется и несколько констант нестойкости. Например, следующая ступень реакции между  $\text{Hg}^{++}$  и  $\text{Cl}'$  идет по уравнению



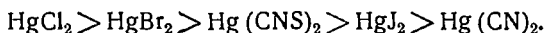
и константа нестойкости  $[\text{HgCl}_4]''$

$$\frac{[\text{HgCl}_2][\text{Cl}']^2}{[\text{HgCl}_4'']} = 10^{-2}.$$

Для суммарной реакции



Константы диссоциации малодиссоциированных соединений ртути располагаются в следующий ряд:

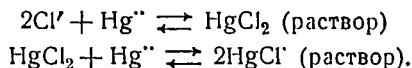


При титровании концентрация титруемых ионов постепенно уменьшается, а концентрация реагирующих с ними ионов рабочего раствора постепенно увеличивается.

Кривые титрования, показывающие изменение концентрации титруемых ионов, в зависимости от количества прибавленного рабочего раствора, аналогичны кривым титрования по другим реакциям. Если реакция идет в несколько ступеней, соответственно несколько ступеней имеет и кривая титрования.

Индикаторы, применяемые для определенной точки эквивалентности, должны давать либо окрашенные, либо нерастворимые соединения определяемых веществ, и притом эти соединения индикатора должны быть менее прочными, чем соединения, получаемые по основной реакции титрования. Разница между прочностью того и другого соединения должна быть достаточной, чтобы изменение индикатора не было раньше точки эквивалентности. Однако, эта разница не должна быть слишком велика, иначе индикатор будет изменяться слишком поздно (см. стр. 394).

При титровании  $\text{Cl}'$  раствором азотнокислой закиси ртути происходят следующие главные реакции:

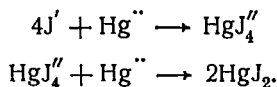


Для обнаружения малейшего избытка  $\text{Hg}''$  применяется в качестве индикатора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующий с  $\text{Hg}''$  белый осадок. Прочность получаемого соединения больше прочности ионов  $\text{HgCl}'$ , поэтому белый осадок нитропруссиды ртути получается после окончания первой ступени реакции, т. е. после того, как на каждые два  $\text{Cl}'$  прибавлен один ион  $\text{Hg}''$ . Однако, образование этого осадка наблюдается обычно не сразу после точки эквивалентности, а при небольшом избытке рабочего раствора. Вследствие этого необходимо вносить соответствующую поправку, определяемую экспериментально.

Кроме нитропруссиды применяют при таком титровании и другие индикаторы: флороглюцин, дифенилкарбазид —  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$ , дифенилкарбазон  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N})_2\text{CO}$ . Последние два дают с солями окиси ртути синефиолетовое окрашивание.

Титрование азотнокислой окисью ртути можно вести в довольно сильноокислой среде, что является преимуществом этого метода по сравнению с титрованием азотнокислым серебром, в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , которое можно вести лишь в нейтральной среде.

Титрование иодистоводородных солей (титрование  $\text{J}'$ ) раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  можно вести без индикатора, так как после точки эквивалентности появляется осадок  $\text{HgJ}_2$



## Глава XI

### АРГЕНТОМЕТРИЯ

#### § 1. Приготовление рабочего раствора $\text{AgNO}_3$

Если из определенного количества химически чистого азотнокислого серебра приготовить определенный объем раствора, то титр такого раствора будет известен. Аналогично можно получить раствор определенного титра при растворении химически чистого металлического серебра в азотной кислоте.

Часто готовят раствор азотнокислого серебра из соли, содержащей некоторое количество примесей. Примесями могут быть:



вода, металлическое серебро, органические и нерастворимые вещества, свободная азотная кислота, окись серебра, нитрит серебра, аммиачные соли и т. п. Вполне очевидно, что после приготовления такого раствора титр его необходимо точно определить по какому-нибудь химически чистому веществу (например, по хлористому натрию или по хлористому калию).

## § 2. Титр азотнокислого серебра

Титр азотнокислого серебра обычно определяется по раствору химически чистого  $\text{NaCl}$ , который приготавливают из хорошего продажного препарата. Для этого из насыщенного раствора осаждается хлористым водородом чистая соль, которая промывается и сушится.

Полученная соль испытывается на чистоту. Примесями могут быть: кислоты, сульфаты, соли калия, кальция, бария, магния, бромиды, иодиды. Количество этих примесей не должно быть больше сотых долей процента.

Перед определением титра азотнокислого серебра хлористый натрий необходимо высушить, нагревая в тигле на спиртовой горелке или в электрической печи ( $500-600^\circ$ ). Можно также нагревать на пламени светильного газа, если только вставить тигель в косо поставленную асбестовую пластинку и таким образом защитить содержимое тигля от содержащих серу газообразных продуктов горения.

Нагревание продолжается до прекращения потрескивания соли. Определение титра раствора азотнокислого серебра может быть проведено различными методами.

При прямом титровании галоида азотнокислым серебром точка эквивалентности может быть определена различными методами (см. стр. 387).

Метод обратного титрования для определения галоидов имеет то большое преимущество, что титрование возможно в кислой среде, тогда как по другим методам необходимо иметь почти нейтральную реакцию (кислота может быть нейтрализована раствором буры или бикарбоната и окисью магния и т. п.).

Титр раствора желательно определять тем же методом, каким будет производиться определение с помощью этого раствора, так как при этом компенсируются систематические ошибки метода.

*Оттитрованные растворы содержат соли серебра, которые можно регенерировать. Они представляют большую ценность и берутся на учет. Поэтому их следует выливать не в раковину, а в специальную банку для серебряных остатков.*

### Определение титра раствора $\text{AgNO}_3$ по $\text{NaCl}$ по методу обратного титрования

Определяют объемное соотношение между растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (0,1 н. растворы их приготавливают обычным способом).

<http://chemistry-chemists.com>

Берут 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , прибавляют 5 мл 4 н. азотной кислоты и 1 мл насыщенного раствора (приблизительно 40%-ного) железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида при сильном помешивании. Еще до конечной точки окраска становится слегка красновато-коричневой. Однако титрование продолжают до исчезающей после сильного встряхивания окраски. Ошибка титрования очень мала и не превышает 0,02%.

Высушивают в фарфоровом тигле химически чистый хлористый натрий, нагревая его на слабом огне до прекращения потрескивания (хлористый натрий защищают от пламени асбестом).

В коническую колбу берут точную навеску хлористого натрия, соответствующую 15—20 мл 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  (берут 4—5 навесок). Растворяют приблизительно в 25 мл воды, добавляют 5 мл 4 н. азотной кислоты и прибавляют из бюретки избыток 0,1 н. раствора азотнокислого серебра (25 мл или несколько меньше в зависимости от навески). Азотнокислое серебро прибавляют постепенно при энергичном помешивании так, чтобы раствор над осадком был прозрачным (пока  $\text{AgNO}_3$  прилито недостаточно, раствор при взбалтывании остается мутным).

Затем прибавляют 1 мл (15—20 капель) насыщенного 40%-ного раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Прибавляемые капли  $\text{NH}_4\text{CNS}$  дают в растворе красные пятна  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Если эти пятна исчезают даже при слабом помешивании, раствор энергично перемешивают. Прибавление раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  продолжают до слабой окраски, исчезающей при слабом перемешивании (при энергичном — исчезает). Перед прибавлением последней капли раствор должен быть энергично взболтан. После окрашивания всего раствора взбалтывать надо уже осторожно, а не энергично.

Используя объемное соотношение, определяют по израсходованному количеству миллилитров раствора роданида оставшееся количество миллилитров раствора  $\text{AgNO}_3$  и затем вычисляют нормальность и титр по хлору.

При титровании необходимо помнить следующее:

1) осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgCNS}$  в сильной степени адсорбируют как  $\text{Cl}'$ , так и  $\text{Ag}'$ ; поэтому необходимо энергичное взбалтывание осадка, особенно перед концом титрования, так как вследствие адсорбции иона серебра осадком  $\text{AgCNS}$  первая замечаемая перемена окраски появляется на 0,7—1% ранее (ср. п. 4);

2) содержание кислоты имеет относительно малое значение; оно должно соответствовать примерно 0,3 н. (10 мл 4 н.  $\text{HNO}_3$  на 100 мл); чувствительность индикатора в серной кислоте практически та же;

3) раствор квасцов должен быть окрашен очень слабо; в противном случае к нему прибавляют крепкий раствор азотной кислоты;

4) энергичное взбалтывание после окончания титрования может вызвать реакцию:



вследствие чего израсходуется больше роданида. На 100 *мл* раствора идет около 2,5 *мл* избытка 0,1 н. раствора роданида. Теоретически избыток роданида должен составлять 2 *мл* из соотношения  $\frac{[C\Gamma']}{[CNS']} = 100$  (см. стр. 396). Поэтому энергичное взбалтывание, необходимое по п. 1, можно делать только *после* обесцвечивания раствора при осторожном перемешивании, т. е. при избытке ионов  $Ag^+$ .

Для титрования малых количеств хлор-иона (или в целях экономии  $AgNO_3$ ) можно применять вместо 0,1 н. растворов более слабые, например 0,03 н. В этом случае наблюдение окраски труднее.

Кроме того, для той же цели следует титрование вести полумикрометодом, т. е. пользоваться маленькой бюреткой, например на 5 *мл*.

При установке титра 0,03 н.  $AgNO_3$  и при пользовании полумикробюреткой на 5 *мл*, т. е. при измерении объемов рабочего раствора от 3 до 5 *мл*, навеска  $NaCl$  для каждого титрования должна быть равна от 0,1 *мг-экв* ( $3 \cdot 0,03$ ) до 0,15 *мг-экв* ( $5 \cdot 0,03$ ), т. е. от 6 до 9 *мг*. Такие количества взвешивать на обычных весах неудобно, поэтому надо взять навеску в 10 раз большую (60—90 *мг*), растворить ее и разбавить раствор до 100 *мл* (навеску надо всыпать в колбу на 100 *мл* через воронку и тщательно смыть (воронку) и затем для титрования взять пипеткой по 10 *мл* этого раствора.

Титрование надо проводить в колбе на 20—25 *мл*, соблюдая правила полумикроанализа (см. стр. 242).

При определении хлора по методу обратного титрования для исключения ошибок, вызванных взаимодействием осадка хлористого серебра с роданистым железом, часто рекомендуют отфильтровывать осадок. В этом случае можно титровать  $CNS'$  либо во всем фильтрате, либо в измеренной части его. В первом случае осадок нужно промыть; во втором случае раствор с осадком количественно переносят в мерную колбу, разбавляют водой до метки, перемешивают, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу и берут пипеткой измеренную часть фильтрата.

Иногда рекомендуют титрование  $Ag^+$  роданистым аммонием в присутствии осадка  $AgCl$  проводить с добавкой 1 *мл* нитробензола (или другой несмешивающейся с водой жидкости).

### Прямое титрование хлор-иона

К навеске  $NaCl$ , растворенной в 20—30 *мл* воды, прибавляют 0,5—1 *мл* 5%-ного раствора хромата и титруют при энергичном помешивании раствором  $AgNO_3$  до тех пор, пока не появится первое исчезающее окрашивание суспензии в слабый красно-коричневый цвет. Можно ввести поправку на индикатор, которую определяют холостым опытом. Эта поправка не должна быть более 0,03—0,05 *мл* 0,1 н. раствора  $AgNO_3$ .

Концентрация  $CrO_4^{--}$  в титруемом растворе, применяемая на практике, равна  $5 \cdot 10^{-3}$ , т. е. меньше теоретически вычисленной (см. стр. 395) в 4 раза

## Титрование с адсорбционными индикаторами

Навеску растворяют, разбавляют до 0,05 н. раствора, добавляют 3—5 капель 0,5% раствора флюоресцеина, приливают 10 мл 0,5% раствора декстрина (или крахмала), свободного от  $\text{Cl}$ , и титруют при помешивании до внезапного появления розовато-красного окрашивания жидкости или осадка. Окрашивание жидкости достигается тем, что часть осадка  $\text{AgCl}$  удерживается в коллоидно-растворенном состоянии, для чего раствор разбавляют и прибавляют декстрин. Только при таких условиях переход окраски достаточно отчетлив.

### § 3. Определение галоидов

Хлор-ион титруется точно так же, как это описано при определении титра азотнокислого серебра.

Определение галоидов следует проводить тем методом, каким производилось определение титра. Если исследуемый раствор кислый, то определение удобно вести по методу обратного титрования. Можно применять и прямое титрование (с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), но предварительно раствор нейтрализуют избытком буры, бикарбоната калия или натрия, карбоната кальция или окиси магния. При этом препарат должен быть свободен от  $\text{Cl}'$ , значения pH могут колебаться в пределах 6,3—10,5.

Бромиды, иодиды и роданиды определяют теми же методами, причем в качестве адсорбционного индикатора применяют эозин.

Прямым титрованием с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  нельзя определить иодиды и роданиды.

Хлораты предварительно переводят в хлориды.

## Глава XII

### МЕРКУРИМЕТРИЯ

#### § 1. Рабочий раствор и индикатор

0,1 н. рабочий раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  приготавливается растворением 16,3 г нитрата ртути в 50 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и разбавлением полученного раствора до литра.

Можно также приготовить рабочий раствор из металлической ртути. Ртуть предварительно очищают фильтрованием, промыванием 5%-ной азотной кислотой или раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и перегонкой в вакууме. Для приготовления раствора 10,03 г ртути нагревают с 50 мл 50%-ной азотной кислоты в колбе из тугоплавкого стекла (например в колбе Кельдаля, см. стр. 333), кипятят до удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют в мерной колбе водой до литра.

Кроме того можно готовить рабочий раствор из окиси ртути ( $\text{HgO}$ ), растворяя ее в эквивалентном количестве азотной кислоты.

Раствор индикатора готовят растворением 10 г нитропруссид натрия в 90 мл воды. Раствор должен сохраняться в темной склянке; если появляется зеленая окраска раствора, индикатор становится непригодным.

Дифенилкарбазид в качестве индикатора применяют в виде 2%-ного раствора в 95%-ном растворе спирта.

## § 2. Определение титра рабочего раствора. Определение хлоридов

Титр раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  устанавливают по навескам химически чистого хлористого натра. Определение титра и определение  $\text{Cl}'$  производятся в одинаковых условиях.

К анализируемому раствору (или к раствору, содержащему взвешенное количество  $\text{NaCl}$ ) прибавляют азотной кислоты до кислой реакции и раствор нитропруссид натрия в количестве около 2 капель на каждые 10 мл анализируемого раствора. Затем раствор титруют раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до появления слабой не исчезающей мути.

Для определения поправки на индикатор приготавливают раствор  $\text{HgCl}_2$  приблизительно такой же концентрации, какая получается в точке эквивалентности при обычных титрованиях. Такой раствор титруют рабочим раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до появления мути. Объем раствора, потребовавшегося для этого, вычитают из объема рабочего раствора, пошедшего при титровании анализируемого раствора. Обычно эта поправка невелика ( $\sim 0,2$  мл).

Если применяют в качестве индикатора дифенилкарбазид, то такое титрование производят в кислом растворе при  $\text{pH} = 1,5 - 2$ .

К исследуемому раствору ( $\sim 80 - 100$  мл) прибавляют 5 капель раствора индикатора (см. выше), нейтрализуют раствором  $\text{NaOH}$  до изменения окраски дифенилкарбазида, прибавляют 4 мл 0,2 н.  $\text{HNO}_3$  и титруют  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до появления темной сине-фиолетовой окраски.

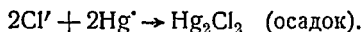
Так же как и при титровании с нитропруссидом, следует определять поправку на индикатор.

Аналогичными методами определяют  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ . При титровании  $\text{CNS}'$  в качестве индикатора применяют  $\text{Fe}^{+++}$ . Можно эту реакцию применять и для определения титра раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

## § 3. Применение других ртутных солей

Для объемного определения ряда веществ предложено применять рабочие растворы и других ртутных солей.

Так, например, раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  применяется для определения  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  и др.

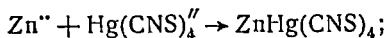


Индикатором может служить раствор бромфенола или ализарин-сульфонат натрия, действие которых основано на адсорбции индикатора осад-

ком (см. стр. 398); кроме того можно применять с той же целью раствор  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  (1 мл 0,05 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 2 мл 50%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

Рабочий раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  должен сохраняться в присутствии металлической ртути, иначе закисная ртуть может окисляться в окисную. Титр раствора определяют по химически чистому  $\text{NaCl}$ .

Титрование раствором  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$  применяется для определения цинка:



в фильтрате от осадка избыток  $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{--}$  титруют раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии  $\text{Fe}^{+++}$ . Титр раствора  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$  также определяют титрованием измеренного объема этого раствора раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

К 100 мл исследуемого раствора, содержащего 10 мл 6 н.  $\text{HNO}_3$  и 100—300 мг  $\text{Hg}^{++}$ , прибавляют 1 мл насыщенного раствора железозаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  до не исчезающего красного окрашивания.

### III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### А. ЭЛЕКТРОВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

##### Глава I

#### ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОВЕСОВОГО АНАЛИЗА

##### § 1. Процесс электролиза

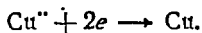
Пропуская постоянный электрический ток от какого-либо источника тока (например аккумулятора) через раствор с одинаковыми концентрациями различных веществ, можно наблюдать, что в некоторых случаях сила тока бывает ничтожно мала, в других же — достигает значительной величины.

Разница в проводимости объясняется различной степенью диссоциации растворенных в данном растворе молекул. Раствор, например, такой сильной кислоты, как соляная, проводит ток сравнительно хорошо, в то время как малодиссоциированная борная кислота проводит ток очень плохо.

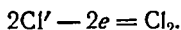
При прохождении тока через раствор происходит явление *электролиза*, т. е. разложения вещества под влиянием тока.

Электрический ток, как известно, представляет собой поток электронов. Если источник тока (аккумулятор, динамомашину) присоединить к электродам, погруженным в какой-нибудь раствор, то источник тока, притягивая к себе электроны от одного электрода, передает их другому. Электрод, от которого уходят электроны, приобретает благодаря этому положительный заряд и называется *анодом*; другой электрод, получая электроны, становится заряженным отрицательно и называется *катодом*.

Имеющиеся в растворе положительно заряженные ионы (*катионы*), т. е. атомы, у которых в наружной сфере не хватает одного или нескольких электронов, постепенно притягиваются к катоду, отнимают от него электроны и восстанавливаются до металла, например:



Одновременно, отрицательно заряженные ионы (*анионы*), т. е. атомы (или группы атомов), обладающие избытком в один или несколько электронов, притягиваются положительно заряженным анодом и отдают ему лишние электроны, т. е. окисляются; например:



Во многих случаях катионы выделяются на катоде в виде тонкого слоя металла.

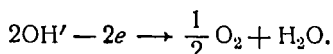
Выделение или осаждение металла на катоде может быть использовано для количественных определений. Весовой количественный ана-



лиз, основанный на электролизе, — *электровесовой анализ* — охотно применяют на практике для определения ионов некоторых тяжелых металлов как метод, дающий чрезвычайно точные результаты.

Не всякие катионы могут быть выделены электролизом из раствора в виде металла. Например, при электролизе раствора солей натрия на катоде вместо металлического натрия будет выделяться водород в виде пузырьков газа. В присутствии окислителя на катоде вместо выделения металла может происходить восстановление этого окислителя.

На аноде при электролизе обычно выделяется газообразный кислород за счет окисления ионов  $\text{OH}'$ . Гидроксильные ионы, теряя на аноде заряд, разлагаются с выделением кислорода и воды:

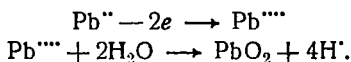


При электролизе раствора сульфата или раствора фосфата аноду отдают электроны не анионы  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{PO}_4'''$ , а гидроксильные ионы, имеющиеся в воде. Даже при электролизе кислых растворов, где концентрация ионов  $\text{OH}'$  меньше, чем  $10^{-7}$  г-ион/л, электроны легче отрываются от ионов  $\text{OH}'$ , чем от ионов  $\text{SO}_4''$ , хотя бы последние и находились в большой концентрации: окисление ионов  $\text{OH}'$  происходит легче, чем ионов  $\text{SO}_4''$  или  $\text{PO}_4'''$  и т. п.

Небольшая часть кислорода на аноде выделится в виде озона.

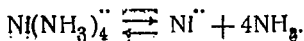
Ион  $\text{NO}_3'$ , теряя на аноде электроны, разлагается и взаимодействует с водой с образованием азотной кислоты ( $\text{H}'$  и  $\text{NO}_3'$ ) и кислорода; частично происходит восстановление до  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Параллельно идет восстановление азотной кислоты за счет выделяемого на катоде водорода с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  (эти вещества связывают свободную кислоту, поэтому в некоторых случаях приходится ее добавлять).

В количественном анализе применяется выделение металлов не только на катоде, но и на аноде; в последнем случае, разумеется, не в виде свободных металлов, а в виде окислов ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  и т. п.). Так, например, при электролизе в азотнокислом растворе свинец выделяется не на катоде, а на аноде, так как, отдавая электроны, ионы  $\text{Pb}''$  окисляются в  $\text{Pb}'''$ , которые подвергаются гидролизу, образуя двуокись свинца, нерастворимую в азотной кислоте:



Комплексные соединения при электролизе могут разрушаться; например, при электролизе аммиачного раствора никеля происходит распад комплексного иона  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4''$  с выделением на катоде металлического никеля.

В водном растворе комплексный ион частично диссоциирован;



При пропускании электрического тока на катоде свободные катионы  $Ni^{++}$  восстанавливаются до металла; из комплексных ионов появляются новые катионы  $Ni^{++}$ , которые вновь выделяются, и т. д.

Для электроанализа обычно берут платиновые электроды, так как платина нерастворима в кислотах и не окисляется даже на аноде, где окисление усиливается зарядом анода. Необходимо избегать таких веществ, которые способны окислять платину либо непосредственно, либо через продукты их электролиза. Например, раствор для электролиза, электролит, не должен содержать хлор-ионов, так как при электролизе на аноде получится свободный хлор, действующий на платину. Некоторые металлы (например цинк) могут при электролизе образовывать с платиной сплавы. Для выделения электролизом таких металлов платиновый катод надо предварительно покрыть слоем меди или взять медный катод.

## § 2. Законы электролиза

В 1835 г. Фарадей установил опытным путем следующие законы:

1. *Количество разложенного электролита пропорционально количеству протекшего через электролит электричества.*

2. *При пропускании через ряд электролитов в течение определенного времени тока определенной силы на электродах выделяются составные части электролитов в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.*

Пропустим последовательно ток через несколько сосудов-электролизеров, представляющих, например, ряд стаканов с опущенными в каждый из них платиновыми электродами. Если в первом стакане имеется раствор  $AgNO_3$ , во втором —  $CuSO_4$  и в третьем —  $CrCl_3$ , то в результате прохождения тока произойдет выделение на катоде  $Ag$ ,  $Cu$  и  $Cr$ , но в разных количествах.

В то время как  $n$  электронов, проходя через первый электролизер, выделяют  $n$  атомов серебра, во втором электролизере они выделяют  $\frac{n}{2}$  атомов меди, потому что ионы меди двувалентны, т. е. в каждом ионе не хватает по два электрона для получения электрически нейтральных атомов. В третьем электролизере таким образом должно выделиться  $\frac{n}{3}$  атомов хрома (здесь хром трехвалентен).

Для выделения 1 грамм-атома, т. е.  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро) атомов серебра требуется  $6,02 \cdot 10^{23}$  электронов, что соответствует 96 500 кулонам. Это количество электричества называется *фарадеем*. \* Так как 1 ампер есть сила тока, когда в одну секунду через поперечное сечение цепи проходит 1 кулон, то фарадей = 96 500 кулонов = 96 500 ампер-секунд =  $\frac{96\,500}{3600}$  = 26,806 ампер-часа.

\* Не смещивать *фарадей* с единицей емкости, называемой *фарада*,  
<http://chemistry-chemists.com>

То же количество электричества (96 500 кулонов) должно было выделить во втором электролизере  $\frac{1}{2}$  грамм-атома или один грамм-эквивалент меди и в третьем —  $\frac{1}{8}$  грамм-атома или также один грамм-эквивалент хрома.

Таким образом во всех случаях 96 500 ампер-секунд электричества выделяют 1 грамм-эквивалент вещества. Следовательно, зная силу тока, время и эквивалентный вес вещества, можно определять количество граммов выделяемого при данных условиях вещества или решать обратные задачи, пользуясь следующей формулой, выражающей оба закона Фарадея:

$$\text{граммы} = \left( \frac{\text{атомный вес}}{\text{валентность} \cdot 96\,500} \right) \cdot \text{амперы} \cdot \text{секунды},$$

где произведение «амперы · секунды» выражает количество кулонов, прошедших через раствор, а выражение в скобках — количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, т. е. *электрохимический эквивалент* вещества.

### § 3. Коэффициент полезного действия тока

Пользуясь законами Фарадея, можно вычислить количество электричества (в кулонах) или, при заданной силе тока, время, необходимое для выделения на электроде определенного веса какого-нибудь металла. Однако на практике электролиз приходится вести несколько большее время, так как параллельно с главной реакцией в электролизере идут и побочные реакции. Например, при электролизе подкисленного раствора  $\text{CuSO}_4$ , кроме главной реакции выделения меди, идет побочная — выделение водорода; это имеет место особенно в конце электролиза, когда в растворе остается уже немного ионов меди. Кроме того, часть выделившейся меди может окислиться за счет растворенного в электролите кислорода в окись меди, которая немедленно растворится в кислом растворе; таким образом медь снова перейдет в раствор в виде ионов и, разумеется, потребует некоторого дополнительного количества электричества для своего вторичного осаждения. Поэтому коэффициент полезного действия тока бывает почти всегда ниже 100%.

Когда посредством электролиза ведут анализ, стараются насколько возможно повысить коэффициент полезного действия тока, но не для экономии энергии, а для экономии времени. При проведении же электролиза в производственном масштабе на коэффициент полезного действия приходится обращать самое серьезное внимание уже с точки зрения экономии энергии.

Мощность энергии измеряется ваттами. Ватт — это такая мощность, когда при напряжении на концах проводника в 1 вольт через проводник проходит ток силой в 1 ампер (т. е. 1 кулон в 1 сек.).

Количество энергии измеряется ватт-секундами. 1 ватт-секунда затрачивается при прохождении 1 кулона через проводник, на концах которого разность потенциалов равна 1 вольту. Иначе говоря, число ватт-секунд равно числу вольт, умноженному на число ампер и на число секунд. В технике ведут счет обычно киловатт-часами ( $1 \text{ кВт-ч} = 1000 \cdot 60 \cdot 60 = 3\,600\,000 \text{ вт-сек}$ ).

## § 4. Напряжение

Для прохождения электрического тока через электролит требуется некоторое напряжение, т. е. разность потенциалов, необходимая для электролиза. Это напряжение должно преодолевать сопротивление проводников и электролита и совершать работу выделения вещества на катоде и на аноде.

Предположим, что в раствор  $\text{CuSO}_4$  погрузили для выделения меди два платиновых электрода и присоединили их к источнику тока. Сразу же на катоде выделяется медь, а на аноде кислород. Однако, если напряжение мало, выделение меди и кислорода прекратится и электролиз не пойдет. Для электролиза необходимо повысить напряжение до величины 1,49 в, называемой потенциалом разложения. До достижения этой величины потенциала ток через раствор практически не идет, но потом, с увеличением электродвижущей силы, он возрастает очень быстро.

Для выделения продуктов электролиза необходимо затратить некоторое напряжение (потенциал разложения) как для выделения катионов на катоде, так и для выделения анионов на аноде. Это напряжение как на катоде, так и на аноде, в свою очередь, складывается из напряжения, непосредственно потребного для выделения элемента (электродный или электрохимический потенциал), и дополнительного напряжения (перенапряжения), которое расходуется на различные побочные процессы. Рассмотрим это подробнее.

## § 5. Электродный (электрохимический) потенциал

Различные элементы требуют для своего выделения не одинаковое напряжение: ионы  $\text{Ag}^+$  отдают свои заряды на катоде (т. е. присоединяют электроны) легче, чем ионы  $\text{Cu}^{++}$ , а  $\text{Cu}^{++}$  в свою очередь легче, чем  $\text{Zn}^{++}$ ;  $\text{J}'$  легче отдает электроны, чем  $\text{Cl}'$ .

Одновременно с электролизом происходит следующий обратимый процесс, независимый от внешнего источника (последний только сдвигает равновесие).

Твердый металл, и в частности металл, выделенный на катоде, представляет собой систему правильно расположенных (в виде решетки) катионов, среди которых двигаются полусвободные (т. е. не закрепленные около определенных катионов) валентные электроны,

Если опустить металл в воду или в раствор, содержащий одноименные ионы (например, цинк в раствор цинкового купороса  $\text{ZnSO}_4$ ), то с поверхности металла катионы ( $\text{Zn}^{++}$ ) будут до некоторой степени переходить в раствор, а вода, гидратируя катионы, будет удерживать их в растворе. В свою очередь, катионы раствора, быстро двигаясь, будут сталкиваться с поверхностью металла и удерживаться на ней теми же силами, какими они удерживаются в самом металле.

Стремление переходить в раствор будет тем больше, чем меньше прочность (энергия) ионной решетки металла и чем сильнее удерживаются катионы в растворе водой (т. е. чем больше энергия гидратации катиона). Немедленно после погружения металла в воду или в раствор между поверхностью металла и раствором установится подвижное равновесие. Ни растворение, ни выделение катионов из раствора не прекращается, но в единицу времени будет растворяться столько же катионов, сколько их выделяется.

Все это до некоторой степени аналогично установлению равновесия между раствором и поверхностью трудно растворимого осадка (например  $\text{BaSO}_4$ , см. стр. 67). Однако имеется и существенное различие: в равновесии перехода из металла в раствор и обратно из раствора в металл участвуют не катионы и анионы, как в случае кристаллического осадка ( $\text{BaSO}_4$ ), а только одни катионы.

При переходе катионов из металла в раствор металлическая пластинка заряжается отрицательно, так как на ней остаются избыточные электроны. Вследствие этого возникает электростатическое притяжение между катионами и пластинкой. Катионы задерживаются в слое раствора, примыкающего к поверхности металла.

С другой стороны, при выделении катионов на металле, последний заряжается положительно и, вследствие этого, отталкивает катионы и притягивает анионы, находящиеся в растворе.

Величина и знак заряда металла, погруженного в раствор, зависит от того, какая из энергий — энергия гидратации или энергия кристаллической решетки — больше. Если энергия гидратации больше, чем энергия кристаллической решетки, то в первый момент количество катионов, переходящих из металла в раствор, больше, чем количество их, осаждающихся обратно. Вследствие этого металл заряжается отрицательно. Катионы, перешедшие в раствор, задерживаются в слое раствора, прилегающем к металлу. В результате на границе между металлом и раствором возникает *двойной электрический слой*: отрицательная поверхность металла соприкасается с положительно-заряженным слоем раствора около металла. Это прекращает дальнейшее растворение металла. Между металлом и раствором установится некоторая разность потенциалов, уравнивающая разность между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации.

В случае, если энергия кристаллической решетки больше энергии гидратации, поверхность металла приобретает положительный заряд, вследствие выделения на ней катионов из раствора. Положительно

заряженная поверхность металла отталкивает в растворе катионы и притягивает анионы. В результате возникает двойной электрический слой, препятствующий дальнейшему осаждению катионов на поверхности металла, и возникшая разность потенциалов между металлом и раствором уравнивает разницу между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации.

Таким образом металл, погруженный в раствор, всегда приобретает некоторый потенциал по отношению к раствору.

Величина и знак потенциала зависит от свойств металла, например, потенциал цинка значительно более отрицателен, чем потенциал никеля, кобальта и т. п. С другой стороны величина и знак потенциала зависит в значительной степени от концентрации катионов в растворе. Чем больше концентрация, тем чаще сталкиваются ионы с поверхностью металла, и вследствие этого, потенциал металла становится менее отрицательным или более положительным.

Уравнение зависимости потенциала от концентрации ионов (катионов) в растворе может быть выведено из энергии, необходимой для перехода ионов из металла в раствор и энергии, необходимой для обратного перехода их из раствора на металл.

Известно, что электрическая работа для перехода грамм-атома в ионное состояние имеет величину:

$$A = E \cdot F \cdot n \text{ ватт-секунд,}$$

где  $E$  — потенциал в вольтах,  $F$  — фарадей (96 500 кулонов),  $n$  — число электронов, соответствующих одному атому (из уравнения  $M \rightleftharpoons M^{n+} + n \cdot e$ ).

С другой стороны, работа переноса грамм-иона от концентрации  $C$  до концентрации  $C_0$  равна:

$$A = -RT \ln \frac{C_0}{C},$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $C$  — концентрация (вернее активность) катионов в растворе и  $C_0$  — концентрация на поверхности металла.

Приравняв обе работы друг другу, получим величину потенциала, возникающего между раствором и металлом, опущенным в него:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C} \text{ (уравнение Нернста).}$$

Заменяя логарифм дроби на разность логарифмов, натуральные логарифмы на десятичные (умножая их на 2,303) и вводя численные значения величин  $R$ ,  $F$  и  $T$ , получим (для  $20^\circ$ ) следующий вид этого уравнения:

$$E = -\frac{0,058}{n} \lg C_0 + \frac{0,058}{n} \lg C = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C,$$

где  $E_0$  — для данного металла величина постоянная, численно равная  $E$  при  $C = 1$ .

Обнаружить и измерить потенциал на электроде непосредственно нельзя. Так же как потенциальная энергия камня, находящегося на некотором расстоянии от земли, может быть измерена лишь по отно-

шению к поверхности — «уровню» земли, куда он может упасть, так и потенциальная энергия электрода может быть измерена лишь по отношению к какому-нибудь условному «уровню», т. е. по отношению к какому-нибудь другому потенциалу. Если два металла погрузить в какой-нибудь раствор, то каждый из них будет иметь свой электродный потенциал. Соединяя электроды друг с другом, можно уже будет не только измерить разность потенциалов между ними, но и получить заметный электрический ток.

Возьмем, например, два стакана, в один из которых нальем раствор  $\text{ZnSO}_4$ , содержащий 1 грамм-ион  $\text{Zn}$  в литре, и погрузим кусок цинка, а в другой нальем раствор  $\text{CuSO}_4$  той же концентрации и погрузим кусок меди. Оба стакана сообщим сифоном, образованным опрокинутой U-образной трубкой, наполненной каким-либо раствором электролита (например, тем же раствором  $\text{ZnSO}_4$ ).

Так как в первом стакане энергия гидратации ионов значительно больше энергии кристаллической решетки цинка, то цинк должен переходить в раствор. Во втором стакане для меди, наоборот, энергия решетки больше энергии гидратации ее, и поэтому медь должна выделяться из раствора. Однако вследствие возникновения на электродах потенциалов, выделение меди практически не происходит.

Если же соединить куски металлов, т. е. цинк и медь, проводником, то скопившиеся на цинке электроны будут иметь возможность переходить на медь, где они, нейтрализуя заряды катионов меди, будут способствовать выделению металлической меди. По проводнику потечет электрический ток, с одной стороны, за счет растворения цинка и, с другой стороны, — за счет выделения меди во втором стакане.

Заменив проводник вольтметром, можно измерить полученную разность потенциалов. В данном случае она будет равна 1,10 в. Оба стакана образовали несколько видоизмененный элемент Даниэля. Каждый из погруженных в раствор металлов является полуэлементом. Сифон, или электрический ключ, соединяя два полуэлемента, превращает их в гальванический элемент.

Беря ряд разных металлов, опущенных в растворы одноименных ионов, содержащие 1 грамм-ион в литре, можно сифонами с электролитом соединять их попарно. Таким образом образуются гальванические элементы, обладающие различной разностью напряжений.

При электролизе тоже получается гальванический элемент, состоящий из пары полуэлементов и действующий навстречу источнику тока. (Это напоминает зарядку аккумулятора, где заряжающему току противодействует напряжение самого аккумулятора.) Например, при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  одним из полуэлементов является медь, а другим — кислород; оба погружены в раствор медного купороса. Этот гальванический элемент имеет напряжение, характеризующее стремление электронов перейти от меди к кислороду, т. е. в сторону, обратную действию напряжения источника тока. Если напряжение



источника тока меньше этого напряжения, то вместо выделения  $\text{Cu}$  и  $\text{O}_2$  пойдет обратный процесс, состоящий в передаче электронов от меди к кислороду через внешнюю цепь, в результате чего оба элемента растворятся.

Вычисление потенциалов для различных гальванических элементов, состоящих из различных полуэлементов, а также для полуэлементов, возникающих при электролизе, производят, пользуясь таблицей так называемых *нормальных потенциалов*.

## § 6. Нормальный потенциал

При помощи вольтметра (или нормального элемента Вестона и мостика Уитстона, что значительно точнее) можно измерить только разность потенциалов двух полуэлементов, выраженную в вольтах, но не потенциал каждого из них.

Сравнивая температуры разных тел, можно выразить их в градусах, приняв условно за нуль, например, температуру тающего льда; сравнивая заряды каких-нибудь наэлектризованных тел, их выражают в вольтах, приняв условно за нуль, например, потенциал земного шара. Точно так же можно выразить в вольтах потенциал любого полуэлемента, сравнивая его с каким-нибудь полуэлементом, потенциал которого принят условно за нуль.

В качестве такового принимают потенциал нормального *водородного полуэлемента*.

Нормальный водородный полуэлемент (или, как его часто называют, *нормальный водородный электрод*) представляет собой платинированный платиновый электрод (платина, покрытая тонким слоем губчатой платины — платиновой чернью), часть которого погружена в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где активность свободных ионов водорода очень близка к 1; верхняя часть электрода находится в атмосфере чистого водорода при атмосферном давлении.

Так как платиновая чернь поглощает (адсорбирует) большое количество газообразного водорода, то, по существу, такой полуэлемент является действительно водородным электродом, т. е. электродом из водорода, погруженным в раствор с активностью водородных ионов, равной единице. Потенциал такого электрода, конечно, не равен нулю и лишь *условно* принят за нуль.

Испытуемый полуэлемент (металл в растворе своей соли) соединяют посредством электролитического ключа с нормальным водородным электродом; получаемые при этом разности потенциалов носят название «нормальных» «стандартных» потенциалов электродов и приведены в табл. 6.

Часто вместо нормального водородного электрода применяют каломелевый, хингидронный и некоторые другие (см. стр. 440). Применение их объясняется большим удобством конструкции и устойчивостью их потенциала в процессе работы. Получаемые при этом потенциалы обычно пересчитывают на водородные.

ТАБЛИЦА 6

## Нормальные потенциалы некоторых металлов и неметаллов

| Реакция у электрода                                 | $E_h^0$<br>в | Реакция у электрода  | $E_h^0$<br>в |
|---|--------------|--|--------------|
| $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$      | -3,02        | $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + e$             | 0,00         |
| $\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$        | -2,92        | $\text{Bi} \rightleftharpoons \text{Bi}^{+++} + 3e$                    | +0,2         |
| $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2e$  | -2,87        | $\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Sb}^{+++} + 3e$                    | +0,2         |
| $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$      | -2,71        | $\text{As} \rightleftharpoons \text{As}^{+++} + 3e$                    | +0,3         |
| $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2e$  | -1,55        | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2e$                     | +0,345       |
| $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+++} + 3e$ | -1,67        | $2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++} + 2e$                  | +0,80        |
| $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2e$  | -1,05        | $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$                         | +0,80        |
| $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2e$  | -0,76        | $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{++} + 2e$                     | +0,83        |
| $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2e$  | -0,44        | $\text{Pb}^{++} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2e$                | +1,7         |
| $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + 2e$  | -0,40        | $2\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e$                      | +1,36        |
| $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{++} + 2e$  | -0,28        | $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$ | +1,23        |
| $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2e$  | -0,25        | $2\text{Br}' \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e$                      | +1,07        |
| $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2e$  | -0,14        | $2\text{J}' \rightleftharpoons \text{J}_2 + 2e$                        | +0,62        |
| $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2e$  | -0,13        | $\text{S}'' \rightleftharpoons \text{S} + 2e$                          | -0,51        |

Указанные в табл. 6 величины пригодны только для растворов, содержащих 1 грамм-ион в 1 л. При уменьшении концентрации (например, по мере выделения металла при электролизе) разности потенциалов между металлом и раствором будут соответственно увеличиваться.

По уравнению Нернста (см. стр. 413) потенциал электрода в растворе одноименного иона, концентрация которого равна  $C$ , выражается по отношению к водороду величиной  $E_h$ :

$$E_h = E_h^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C, *$$

где  $E_h^0$  — нормальный потенциал данного металла по отношению к водороду,  $n$  — валентность иона и  $C$  — число грамм-ионов в 1 литре.

При  $C = 1$ ,  $\lg C = 0$  и  $E_h = E_h^0$ . Если же  $C = 0,1$ , то  $\lg C = -1$  и тогда

$$E_h = E_h^0 - \frac{0,058}{n}.$$

\* Здесь потенциал взят для электрода по отношению к раствору. Понятно, что потенциал раствора по отношению к электроду будет иметь обратный знак.

Для децимолярного раствора соли двувалентной меди имеем:

$$E_h = +0,34 - 0,029 = +0,311 \text{ в.}$$

Число 0,058 в вышеприведенной формуле Нернста правильно при температуре 18°; при обычно наблюдающихся небольших отклонениях температуры лаборатории от 18° число это несколько меняется в пределах 1—2%. Поэтому поправка на температуру вносится только при точных физико-химических работах.

Таким образом по нормальному потенциалу электрода, найденному в табл. 6, и по концентрации иона в растворе можно найти электродный потенциал полуэлемента при любой концентрации. При электролизе работа выделения данного иона на электроде характеризуется потенциалом. Теоретически потенциал разложения должен быть равен алгебраической разности электродных (электрохимических) потенциалов катода ( $E_k$ ) и анода ( $E_a$ ). До тех пор пока к клеммам электролизера не подведено напряжение, по крайней мере, равное разности этих потенциалов, электролиз не может начаться; он начнется только тогда, когда будет подведено несколько большее напряжение.

Таким образом, например, для выделения меди из раствора 1 н.  $\text{CuSO}_4$  теоретически должно требоваться напряжение, равное алгебраической разности электродных потенциалов меди и кислорода

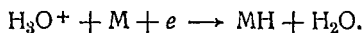
$$E = 1,23 - 0,34 = 0,89 \text{ в;}$$

аналогично для выделения кадмия из 1 н.  $\text{CdSO}_4$  требуется 1,23 — (—0,40) = 1,63 в и т. п.

## § 7. Перенапряжение

Практически напряжение, потребное для разложения соли в растворе, выше алгебраической разности электродных (электрохимических) потенциалов. Для выделения ионов как на катоде, так и на аноде требуется затратить некоторое добавочное напряжение, и таким образом потенциал выделения элементов на электроде больше, чем электрохимический потенциал, вычисляемый по уравнению Нернста. Добавочное напряжение, которое требуется для этого, называется *перенапряжением*. Это напряжение требуется вследствие несовершенства (не идеальной обратимости) процессов, происходящих при электролизе на электродах; оно имеет место как у катода, так и у анода. Только при бесконечно малой силе тока перенапряжение исчезает; чем больше сила тока на единицу поверхности электрода (плотность тока), тем больше перенапряжение. Перенапряжение объясняется различными причинами, например, разряд ионов водорода на электроде с превращением его в атомы замедлен, так как этот процесс значительно сложнее, чем это отвечает простому уравнению  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ . Ионы водорода обычно гидратированы и находятся в растворе в виде  $\text{H}_3\text{O}^+$ . При разряде этих ионов водородные атомы адсорбируются металлом. Таким

образом реакция на катоде может быть выражена следующим уравнением:



Кроме того играет роль то обстоятельство, что соединение выделяемых из ионов атомов в молекулы ( $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ) и отрывание пузырьков газа от поверхности электрода не происходит мгновенно. Это приводит к образованию пленки газа около электрода.

Кроме того электролиз затрудняется тем, что выделение элемента на электроде происходит быстрее, чем диффузия ионов к электроду.

Затем под влиянием напряжения ионы в растворе сдвигаются в сторону противоположно заряженных электродов, и таким образом у катода будут преобладать катионы, а у анода — анионы, и в самом растворе возникнет разность потенциалов между отдельными точками. При электролизе ее тоже необходимо преодолеть.\*

Величина перенапряжения зависит: 1) от рода электрода и состояния его поверхности, 2) от физических свойств выделяемого элемента, 3) от плотности тока, 4) от температуры раствора.

Перенапряжение для выделения металлов — величина очень малая, так что ею можно пренебрегать (обычно перенапряжение равно сотым долям вольта и только для Fe, Co, Ni выражается в десятых долях вольта). Перенапряжения же, сопровождающие выделение газов, и в частности водорода на катоде и кислорода на аноде, — величины значительные. В зависимости от поверхности электрода, на котором выделяется водород, перенапряжение для его выделения (при  $25^\circ$  и силе тока 1 а на  $100 \text{ см}^2$ ), например, таково: на блестящей платине 0,07 в, на железе 0,56 в, на меди 0,58 в, на Zn и Ni — 0,75 в, на ртути — 1,04 в и на свинце — 1,09 в. Чем больше сила тока на единицу поверхности электрода (плотность тока), тем больше перенапряжение. Так, например, при изменении плотности тока на  $100 \text{ см}^2$  с 0,1 до 1 и 10 а перенапряжение водорода на меди увеличивается с 0,19 до 0,58 и 0,85 в.

Перенапряжение кислорода на аноде в кислой среде на гладкой платине, как это обычно имеет место, приблизительно равно 0,4 в (при плотности тока около 2 а на  $100 \text{ см}^2$ ), а в щелочной среде — около 1,4 в.

## § 8. Требуемое напряжение источника тока

Итак, для проведения электроанализа необходимо затратить по меньшей мере следующие напряжения (выраженные в вольтах): 1) на выделение катионов — *электрохимический потенциал на катоде* —  $E_k$ ;

\* Это дополнительное напряжение, связанное с различием концентраций отдельных точек раствора, часто не включают в перенапряжение, а относят за счет так называемого „диффузионного потенциала“ или „концентрационной поляризации“.

2) на выделение анионов — *электрохимический потенциал на аноде* —  $E_a$ ; 3) перенапряжение на катоде —  $\Pi_k$ ; 4) перенапряжение на аноде —  $\Pi_a$ . Алгебраическая разность потенциала для выделения анионов и для выделения катионов является тем напряжением, ниже которого электролиз не может пойти. Это наименьшее значение электродвижущей силы, необходимой для электролиза, называется *потенциалом разложения* —  $E_d$ .

$$E_d = (E_a + \Pi_a) - (E_k + \Pi_k).$$

Например для электролиза  $\text{CdSO}_4$   $E_d$  должно быть равно  $(1,23 + 0,40) - (-0,40 + 0) = 2,03$  в, а не 1,63 в, как получалось выше без учета перенапряжения.

Ниже, в табл. 7, приводятся определенные опытным путем потенциалы разложения ряда растворов, в которых концентрации ионов равны единице.

ТАБЛИЦА 7

Потенциалы разложения в 1 н. растворах при платиновых электродах

| Электро-<br>литы             | Потенциал<br>разложения<br>в | Электро-<br>литы            | Потенциал<br>разложения<br>в | Электро-<br>литы           | Потенциал<br>разложения<br>в |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| $\text{ZnSO}_4$ . . .        | 2,35                         | $\text{CdSO}_4$ . .         | 2,03                         | $\text{HClO}_4$ . .        | 1,65                         |
| $\text{ZnBr}_2$ . . .        | 1,80                         | $\text{CdCl}_2$ . .         | 1,88                         | $\text{HCl}$ . . .         | 1,31                         |
| $\text{NiSO}_4$ . . .        | 2,04                         | $\text{CoSO}_4$ . .         | 1,92                         | $\text{HBr}$ . . .         | 0,94                         |
| $\text{NiCl}_2$ . . .        | 1,85                         | $\text{CoCl}_2$ . .         | 1,78                         | $\text{HJ}$ . . . .        | 0,52                         |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . | 1,52                         | $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . | 1,67                         | $\text{NaOH}$ . .          | 1,69                         |
| $\text{CuSO}_4$ . . .        | 1,49                         | $\text{HNO}_3$ . .          | 1,69                         | $\text{KOH}$ . . .         | 1,67                         |
| $\text{AgNO}_3$ . .          | 0,70                         | $\text{H}_3\text{PO}_4$ . . | 1,70                         | $\text{NH}_4\text{OH}$ . . | 1,74                         |
| $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . | 1,98                         |                             |                              |                            |                              |

В табл. 7 следует обратить внимание на то, что кислородные кислоты, а равно и едкие щелочи дают почти одинаковые потенциалы разложения — около 1,7 в. Это объясняется тем, что при электролизе образуются одни и те же продукты:  $\text{O}_2$  — на аноде и  $\text{H}_2$  — на катоде.

Потенциал разложения хлоридов ниже такового для сульфатов примерно на 0,15—0,25 в, что может быть объяснено выделением на аноде хлора вместо кислорода.

## § 9. Сила и плотность тока

Если, приключив к электродам источник тока, постепенно повышать напряжение, то, пока не будет достигнут необходимый потенциал разложения, ток через раствор не пойдет. После достижения

этого потенциала сила тока возрастает очень быстро. Сила тока в цепи ( $I$ ) определяется по закону Ома, но зависит не только от потенциала источника тока  $E$  и сопротивления  $R$ , но также и от поляризации электродов  $P$ .

$$I = \frac{E - P}{R}.$$

Поляризацией называют величину, обратную электродвижущей силе, возникающую вследствие накопления на электродах продуктов электролиза. Численно поляризация равна потенциалу разложения электролита —  $E_d$  (она должна включать в себя все потенциалы, мешающие прохождению тока, включая также и диффузионный потенциал).

В электровесовом анализе необходимо получение чистых, блестящих, равномерных по толщине слоя металлических осадков на платиновом катоде, ибо только в таком случае и можно иметь уверенность в том, что полученный осадок не оторвется от катода и не окислится при промывании и просушивании электрода. Если, например, осадок меди на катоде получится в виде пористой, губчатой массы, то, с одной стороны, можно потерять часть осадка при промывании, с другой стороны, остающаяся на катоде масса меди будет подвергаться заметному окислению при высушивании, вследствие сильно развитой поверхности.

Для получения блестящих осадков следует обращать особое внимание на величину плотности тока на катоде.

*Катодной плотностью тока  $D_k$  называется отношение силы тока, выраженной в амперах, к поверхности катода, выраженной в квадратных дециметрах.*

Проводя электролиз при плотности тока, не превышающей определенной величины, получают гладкий слой металла. Если же увеличить силу тока настолько, что плотность тока будет больше некоторой величины, то будет выделяться матовый, темноватый, губчатый осадок.

Причина этого явления заключается в том, что в тонком слое электролита, соприкасающегося с катодом, остается слишком мало ионов осаждаемого металла и ток начинает переноситься ионами водорода, выделяющегося на катоде наряду с атомами металла. При последующем удалении водорода останется металл, изрытый мелкими порами; поверхность такого осадка очень сильно развита. При меньших же плотностях тока убыль в ионах данного металла в слоях электролита, соприкасающегося с катодом, будет все время пополняться диффузией, а также тем слабым перемешиванием, которое вызывается потоком пузырьков кислорода на аноде.

Если же позаботиться о том, чтобы искусственно подводить требующиеся ионы к катоду, например энергичным перемешиванием, то в таком случае появится возможность повысить плотность тока, уве-

личив, соответственно, силу тока. По закону Фарадея с увеличением силы тока должно уменьшиться время, требующееся для электролиза.

Для того, чтобы найти плотность тока, надо знать силу тока и поверхность электрода. Поверхность пластинчатого электрода, очевидно, равна удвоенной площади прямоугольника. Для часто применяемых электродов из платиновой сетки поверхность  $S = 2\pi \cdot d \cdot l \cdot b \cdot \sqrt{n}$ , где  $d$  — толщина проволоки,  $l$  и  $b$  — длина и ширина сетки,  $n$  — число переплетений сетки на  $1 \text{ см}^2$ . С достаточной точностью можно принять поверхность сетчатого электрода, равной поверхности пластинки с той же шириной и длиной.

Обычно применяемые электроды имеют сетку длиной  $10 \text{ см}$  и шириной  $5 \text{ см}$ . Поверхность такого электрода равна  $100 \text{ см}^2$  или  $1$  квадратному дециметру ( $\text{дм}^2$ ).

При электролизе плотность тока обычно (при перемешивании) равна  $1 \text{ а/дм}^2$ .

## § 10. Основы ускоренного электролиза

Методы ускоренного электролиза основаны, с одной стороны, на применении перемешивания, с другой — на повышении температуры электролиза. Последнее обстоятельство уменьшает вязкость раствора, что несколько уменьшает сопротивление электролита и, кроме того, значительно ускоряет диффузию.

Перемешивание электролита осуществляется либо тонкой струйкой какого-нибудь инертного газа, пропускаемой в электролит по стеклянной трубке, либо стеклянной механической мешалкой, приводимой в действие или электромоторчиком или водяной турбинкой. Некоторое перемешивание достигается также смещением пламени горелки, поддерживающей температуру электролита, от центра дна стакана к краю его; подогретый и, следовательно, ставший легче электролит будет устремляться кверху вдоль этой стороны стакана; более же холодный электролит вдоль другой стороны стакана направится вниз, что и вызовет некоторую, не очень сильную, циркуляцию электролита.

Интересен метод, в котором один из электродов быстро вращают, — таким образом одновременно он является также и мешалкой. Для этого применяют особый станочек, в котором электрод зажимают в специальный патрон, снабженный наверху барабанчиком со скользящим контактом для возможности непрерывного подвода тока.

Вращающийся анод применяют в виде платинового диска или полостного конуса, прикрепленного к толстой платиновой проволоке. В качестве катода обычно при этом применяют платиновую чашку, которую устанавливают на кольцо штатива, соединенное проводом с минусом аккумулятора и снабженное тремя платиновыми шипами для надежного электрического соединения с чашкой (анодом).

Вращающийся катод имеет вид цилиндра из платиновой сетки, натянутой на каркас из толстой платиновой проволоки. Электролиз



ведут в обычном стакане, применяя в качестве анода цилиндр из платиновой жести или сетки, расположенной концентрично вокруг катода. При вращающемся катоде надо обращать особое внимание на точное центрирование его; в противном случае катод при быстром вращении начинает «бить» и обычно настолько сгибает зажимаемую в патрон проволоку, что задевает за анод. При этом между электродами может проскочить искра, что вызовет изменение веса катода, а, следовательно, испортит не только анализ, но, возможно, и электроды.

Остается еще упомянуть об электромагнитном перемешивании. Стакан с электролитом устанавливается внутри катушки с довольно большим числом витков изолированной медной проволоки.

Пропуская по виткам катушки довольно сильный постоянный ток (например, 5 ампер при 12 вольтах), образуют внутри катушки сильное магнитное поле, которое и приводит электролит в довольно быстрое вращательное движение, вследствие действия на токи, идущие через раствор от окружности (катода) к центру (аноду).

Недостаток этого метода — большой расход тока на перемещение.

## § 11. Разделение элементов и влияние водородных ионов

При электролизе обычно приходится выделять один какой-нибудь элемент из смеси с другими. Разделение возможно благодаря тому, что потенциалы выделения различны.

Например, если вести электролиз кислого раствора, содержащего медь и никель, при напряжении около 2 в (один аккумулятор), то из такого раствора будет выделяться сперва только медь, так как для ее выделения требуется меньше всего энергии ( $E_d$  для  $\text{CuSO}_4 = 1,49$  в; см. табл. 7). После выделения практически всей меди начнет выделяться водород; выделение же никеля из кислого раствора вовсе не произойдет. Таким образом возможно электролизом отделить медь от никеля. Изменив затем среду из кислой в щелочную прибавлением избытка аммиака, можно будет электролизом выделить и никель.

Если, кроме меди и никеля, в растворе находится еще свинец, то при электролизе из азотнокислого раствора медь будет выделяться на катоде, а свинец одновременно на аноде в виде  $\text{PbO}_2$ . Таким образом, возможно разделение и определение всех трех элементов электролизом из одного раствора.

Из кислого раствора можно выделить только те металлы, которые расположены в ряду напряжений ниже водорода. При попытке выделить какой-нибудь из электроотрицательных (выше расположенных) металлов на катоде происходило бы обильное выделение водорода, но требуемый металл, возможно, и совершенно не выделился бы.

Чтобы получить возможность осаждать на катоде электроотрицательные металлы, необходимо искусственно изменить потенциал выделения водорода на катоде, т. е. сделать его меньше потенциала осаж-

даемого металла. Это может быть достигнуто уменьшением концентрации водородных ионов. Например, из сильно щелочного раствора (из раствора алюмината) можно осадить даже алюминий, правда далеко не количественно.

Выделению катионов из щелочной среды мешает то, что большинство катионов дают осадки со щелочью. Удержать катион в щелочном растворе возможно, добавляя к катиону какие-нибудь вещества, связывающие его в комплекс. Поэтому для выделения электроотрицательных металлов чаще применяют электролиз комплексных соединений, аммиакатов, цианидов, оксалатов и др.

Приведем некоторые расчеты, показывающие возможность и пределы выделения металла в растворах с разной концентрацией.

В нейтральных растворах концентрация водородных ионов равна  $10^{-7}$ . Поэтому в нейтральном растворе потенциал водорода равен:

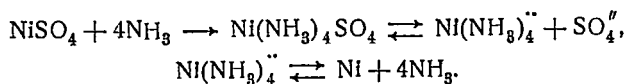
$$E_h = E_h^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C = 0 + \frac{0,058}{1} \cdot (-7) = -0,406 \text{ в.}$$

Если подвергнуть электролизу нейтральный молярный раствор  $\text{Ni}^{++}$ -иона, то сначала будет выделяться никель ( $E_h^0 = -0,23 \text{ в.}$ ), а не водород ( $E_h = -0,406 \text{ в.}$ ), но по мере выделения металла концентрация ионов  $\text{Ni}^{++}$  в растворе будет уменьшаться, а, следовательно, абсолютная величина  $E_h$  для Ni будет увеличиваться. Наоборот, абсолютная величина  $E_h$  для H будет уменьшаться, вследствие накопления в растворе свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образующейся при электролизе. Начавшееся выделение металла постепенно заменится выделением водорода; значительная часть никеля останется в растворе.

Если же мы возьмем аммиачный раствор, предположив, что в нем  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ , т. е.  $\text{pH} = 12$ , то для водорода:

$$E_h = 0 - \frac{0,058}{1} \cdot 12 = -0,696 \text{ в.}$$

Следовательно, изменение потенциала водорода до  $-0,7 \text{ в.}$  позволит уже количественно выделить никель из раствора, несмотря на то, что абсолютная величина  $E_h$  для никеля будет больше  $0,22 \text{ в.}$ , так как концентрация  $\text{Ni}^{++}$ -ионов будет значительно понижена за счет образования комплексного иона  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ , который только в небольшой степени диссоциирует на  $\text{Ni}^{++}$ -ион и свободный аммиак:



Из вышесказанного следует, что все количество ионов, подлежащих выделению на катоде, не может быть получено полностью, так сказать, до последнего иона. По мере выделения металла концентрация иона все время уменьшается, следовательно, по уравнению Нернста

будет уменьшаться электродный потенциал данного металла. Когда потенциал данного металла по отношению к водороду достигнет потенциала самого водорода, зависящего от pH раствора, то выделение металла прекратится; вместо него начнет выделяться водород. Некоторая часть ионов выделяемого металла неизбежно останется в растворе. Весь вопрос только в том, сколько именно вещества останется в растворе.

Возьмем для примера 1 л 2 н. серной кислоты, для которой потенциал водорода  $E_h = 0$  (см. стр. 415). Растворив в ней некоторое количество  $\text{CuSO}_4$ , подвергнем раствор электролизу.

Выделение меди прекратится, когда потенциал выделения ее станет равен потенциалу выделения водорода.

Если пренебречь небольшим увеличением концентрации  $[\text{H}^+]$  за счет выделения меди, то можно утверждать, что выделение меди прекратится, когда для нее  $E_h$  станет равным нулю. Вычислим концентрацию остающихся при этом в растворе ионов меди. Из уравнения Нернста имеем:

$$E_h = E_h^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C = 0,34 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg C = 0,$$

откуда

$$\lg C = -\frac{0,34}{0,029} = -11,7 \quad \text{и} \quad C = 10^{-11,7},$$

т. е. концентрация ионов меди, остающихся в растворе, ничтожно мала, и вполне можно считать, что выделение меди происходит количественно.

В вышеприведенных примерах расчетов для никеля и меди не учитывалось перенапряжение водорода на катоде. Фактически, благодаря перенапряжению, водород начнет выделяться позже, и таким образом на самом деле потери никеля и меди еще меньше.

Перенапряжение водорода способствует выделению металлов. Это имеет очень большое значение. Благодаря перенапряжению появляется возможность выделения таких элементов, которые по занимаемому ими месту в ряду напряжений не должны бы были выделяться раньше водорода. Например: кадмий по его положению в ряду напряжений является менее благородным, чем водород, на 0,4 в, но все же, благодаря значительному перенапряжению (0,39 в), выделение водорода не происходит, и кадмий можно выделить из кислого раствора. Аналогично из кислого раствора удастся выделить и цинк ( $E_h = 0,76$ ). Широко применяется выделение многих катионов на ртутном катоде, на котором перенапряжение для выделения водорода особенно большое. Это используется, например, для отделения железа и многих других катионов от алюминия. На ртутном катоде могут быть выделены даже такие электроотрицательные катионы, как натрий и калий. Свойства ртутного катода используются в особом методе электрохимического анализа — полярографическом (см. дальше).

## Глава II

## ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

## § 1. Приборы для электролиза

Для электролиза пользуются установкой, схематически изображенной на рис. 44.

При электролизе в качестве источника тока часто пользуются аккумуляторами.

**Свинцовый аккумулятор** состоит из свинцовых пластин с ячейками. Ячейки положительных пластин заполнены пастой из двуокиси свинца  $PbO_2$ , окиси свинца —  $PbO$ , свинцовых стружек и серной кислоты; ячейки отрицательных пластин заполнены рыхлой массой из свинцового глета. Электролит — серная кислота плотн. 1,17—1,19. Электродвижущая сила (э. д. с.) свинцового аккумулятора в среднем равна 2 в. Емкость при разряде с 2,2 до 1,85 в измеряется в ампер-часах. Обычно на каждом аккумуляторе указывают максимальный разрядный ток, больше которого брать от аккумулятора не рекомендуется (допустимая сила тока около  $1,8 \text{ а/дм}^2$  поверхности электродов). Разряжать аккумулятор ниже 1,85 в нельзя.

При зарядке аккумулятора положительный полюс его (+) соединяют с положительным полюсом сети, отрицательный — с отрицательным. Через аккумулятор пропускают ток  $\sim 1$  ампера. Если источник постоянного тока имеет напряжение  $\sim 100 \text{ в}$ , то для получения силы тока в 1 а последовательно с аккумулятором включают одну обыкновенную электролампу на 100 вт (или 2 лампы по 50 вт, соединенные параллельно). Ток пропускают до начала выделения газов и затем при 0,3—0,5 а в течение 24 часов. Реакции, происходящие при разрядке и зарядке аккумулятора, следующие:

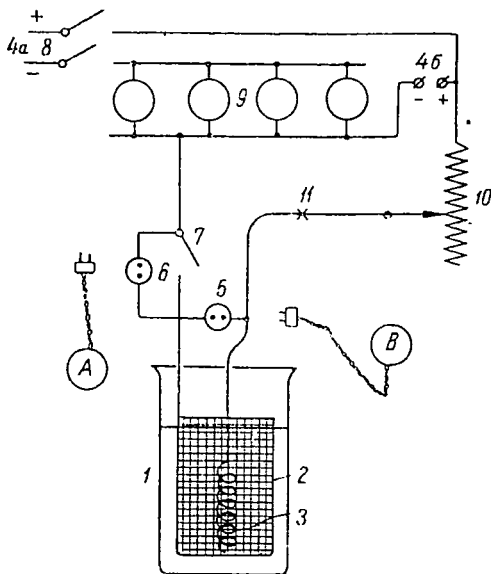
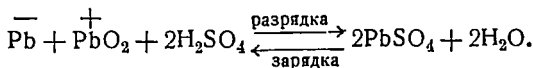


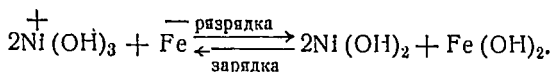
Рис. 44. Схема приборов для электролиза.

1—стакан с раствором для электролиза (при ускоренном электролизе снабжается мешалкой); 2—катод; 3—анод; 4а и 4б—источник постоянного тока [4а—сеть, с напряжением 110—120 в (с предохранителем на 5а) и 4б—аккумуляторы]; 5—штепсель для включения вольтметра В; 6—то же для амперметра А; 7 и 8—рубильники; 9—реостат ламповый или движковый (ок. 50 ом); 10—реостат на 5 ом; 11—предохранитель на 1 а.

\* Рубильник 7 при включении амперметра выключается.

*Щелочные аккумуляторы* состоят из железо-никелевых решеток, заполненных для положительной пластины окисью никеля с графитом и для отрицательных — железным порошком с примесью кадмия. Электролит — 20%-ный раствор КОН (плотн. 1,18). Каждый аккумулятор дает 1,25 в. Эти аккумуляторы имеют то преимущество перед свинцовыми, что они не боятся сотрясений и могут разряжаться до конца.

Уравнения реакций при разрядке и зарядке:



Если есть сеть постоянного тока, то можно пользоваться непосредственно ею. Располагая, например, постоянным током в 110 в, можно провести электролиз, включив последовательно с электролизером достаточное сопротивление. Удобно в качестве сопротивления пользоваться обыкновенными осветительными лампами. На электролампах обычно бывает указано напряжение в вольтах и мощность в ваттах при этом напряжении. Из этих данных легко рассчитать силу тока, проходящего через нить, и сопротивление нити, помня, что

$$вт = в \cdot а \quad \text{и} \quad а = в : ом = вт : в.$$

Так лампа в 50 вт на 110 в пропускает ток  $50 : 110 = 0,45$  а, сопротивление ее  $110 : 0,45 = 240$  ом.

При включении электролита последовательно с лампочкой ток получится несколько меньший, так как сопротивление увеличится сопротивлением электролита, а вольтаж уменьшится на величину обратную электродвижущей силе поляризации. Однако, так как эти величины малы по сравнению с сопротивлением и падением потенциала на нити лампочки (например, 2 в и меньше 10 ом), то сила тока очень близка к рассчитанной выше величине (точнее  $I = \frac{110 - 2}{240 + 10} = 0,43$  вместо 0,45).

Падение потенциала между электродами автоматически устанавливается соответственно поляризации и сопротивлению электролита. Для регулировки силы тока и напряжения служит движковый реостат 10 (см. рис. 44).

Величиною силы тока задаются соответственно поверхности электрода так, чтобы плотность тока не превышала плотности, благоприятной для электролиза.

Если параллельно с одной лампочкой включить в цепь вторую, то через обе лампочки пойдет вдвое больший ток, а сопротивление внешней цепи будет вдвое меньше; то же произойдет, если вместо данной лампочки взять другую вдвое большей мощности. Так, например, две электрические лампочки на 50 вт или одна на 100 вт дадут ток  $0,45 \cdot 2 = 0,9$  а, а их общее сопротивление будет  $240 : 2 = 120$  ом.

Большое значение для электролиза имеет сопротивление электролита, которое регулируют концентрацией добавляемых реактивов.

В качестве электродов чаще всего применяют платиновые электроды Винклера — катод в форме сетчатого цилиндра (из тонкой проволоки, на каркасе из более толстой), анод из спирально свернутой проволоки (1 мм). Некоторые металлы (цинк, висмут) нельзя отлагать непосредственно на платине. Эти металлы портят платину, очевидно, образуя с ней сплав. Поэтому для выделения цинка или висмута платину предварительно покрывают медью.

Электроды необходимо перед сборкой аппарата тщательно промыть, а катод кроме того еще высушить и взвесить.

Для промывания берут азотную кислоту, не содержащую хлора. Если налить кислоту в банку с пробкой, притертой к достаточно широкому горлышку, то одно и то же количество ее может служить в продолжение долгого времени не только для мытья электродов перед анализом, но также и для растворения меди на катоде после электролиза.

Окунув электрод в кислоту, смывают ее водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной, лучше всего путем погружения в налитую в небольшой стакан воду. Электрод просушивают либо над асбестовой сеткой, подогреваемой снизу газовой горелкой, либо над горячей электрической муфельной печью, но отнюдь не перед открытой дверцей муфеля, так как сушить катод нужно теплым, а не горячим воздухом.

При промывании и высушивании электрод держат за самый конец стержня, который будет затем зажат винтом штатива.

Прикасаться руками к рабочим частям электрода нельзя, так как жирные пятна от пальцев останутся не покрытыми медью, что вызовет увеличение плотности тока в частях электрода, оставшихся чистыми.

Для охлаждения не обязательно пользоваться эксикаторами. Вследствие того, что высушивание происходит при сравнительно невысокой температуре, электрод обычно успевает принять температуру весовой комнаты за какие-нибудь 30—40 секунд. Поэтому после высушивания его сразу же несут в весовую и, продержав секунд 20 около весов, ставят на чашки весов.

Стакан для электролиза берут не слишком большой, во избежание излишнего увеличения объема электролита и связанного с этим увеличения времени электролиза. Желательно, чтобы между катодом и стенками стакана было расстояние всего 4—5 мм.

Штатив для электролиза показан на рис. 45.

Сборку прибора производят тщательно и аккуратно сперва без анализируемого раствора. Оба электрода устанавливают по возможности концентрично, чтобы расстояния между катодом и анодом были повсюду одинаковы (рис. 45). В противном случае медь будет отлагаться главным образом на тех частях катода, которые случайно оказались ближе к аноду. Плотность тока будет в этих местах значительно больше средней, а поэтому здесь можно ожидать образования пятен более темного осадка.

Расстояние между дном стакана и катодом должно быть, примерно, в 3—4 мм, так как при слишком малом расстоянии при промывании электродов по окончании электролиза можно задеть катодом дно стакана и потерять таким образом часть отложившейся меди; слишком же большое расстояние вызовет излишнее увеличение

объема электролита, а следовательно, и увеличение продолжительности электролиза.

Анод может слабо соприкасаться с дном стакана: это будет только способствовать перемешиванию жидкости выделяющимися на аноде пузырьками кислорода.

Оба электрода должны быть зажаты винтами штатива достаточно прочно, чтобы был обеспечен надежный контакт и, кроме того, чтобы электроды не могли изменить свое положение относительно стакана и, в особенности, относительно друг друга. Необходимо остерегаться слишком сильного зажимания электродов, при котором часть платины может быть содрана винтами, так как при этом не только портятся электроды, но и меняется их вес, что сильно скажется на результатах анализа.

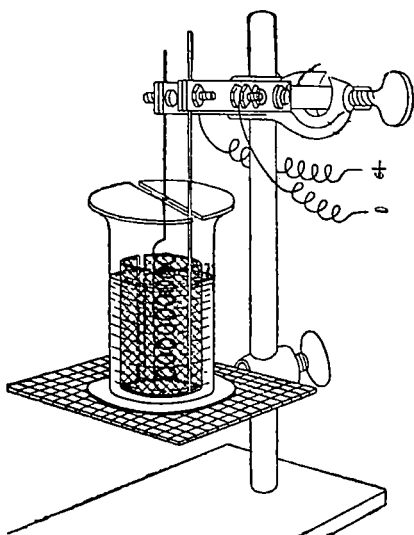


Рис. 45. Штатив для электролиза с сетчатыми электродами

( клеммы для электродов изолированы одна от другой эбонитом ).

Контакты медных проводов, соединяющих штатив для электродов с источником тока, должны быть хорошо очищены.

При недостатке или отсутствии платиновых катодов возможно применять катоды из других металлов. Предлагались, например, кобальтовые или никелевые сплавы. Тантал нерастворим даже в царской водке. Применяют катоды из нержавеющей стали.

Принципиально говоря, для электролиза возможно применять любые катоды, более благородные, чем выделяемый на катоде металл. В этом отношении удобны медные электроды.

Во всех случаях, однако, необходимо применять платиновые аноды; замена платины для анодов на другие металлы не удастся, так как металл анода, вследствие положительного заряда, еще легче растворим, чем незагрязненный металл. Катоды из стальной сетки, приготовленные из особой нержавеющей стали (например ЭЯ-1Т), могут применяться для электролиза во многих случаях.\* Однако электролиз из кислых растворов, как это часто требуется, с такими катодами не удастся, так как при электролизе часть стали растворяется.

\* Такие электроды часто применялись в Московском химико-технологическом институте.



Так как медь благороднее большинства металлов, медные катоды могут применяться в большинстве случаев электролиза. Можно такие катоды делать из медной пластинки с отверстиями, но, при электролизе на таком катоде, металл выделяется неравномерно: на острых гранях пластинки и отверстий металл выделяется в рыхлом виде. Перед анализом катод надо промыть в азотной кислоте (1:1), погружая ее туда на одну минуту, а затем промыть водой.

Довольно хорошие результаты показало применение электродов из стальной, предварительно омедненной сетки.\* Стержень электрода должен быть не стальным, а медным (из медной проволоки диаметром около 2 мм).

Омеднение электрода производится в растворе, приготовленном следующим образом. К 200 мл 20%-ного раствора медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) прибавить твердой щавелевой кислоты до появления осадка (~25 г), который затем растворить в минимальном количестве раствора аммиака. В этот раствор, нагретый до 80—90°, погрузить стальной катод и платиновый (или медный) анод и провести электролиз в течение 1 мин. при мощности тока 100—200 вт.

Электролиз с такими катодами возможен из азотнокислого, или из смешанного — азотно-сернокислого раствора, а также (хотя несколько хуже) и сернокислого раствора.

Интересно, что возможно при этом производить несколько определений меди без растворения осевшего металла и без повторного омеднения электрода между отдельными определениями. Медь осаждается на электроде плотным слоем и не окисляется довольно долго.

Для полумикроанализа катод следует делать из платиновой (или медной) проволоки, в виде спирали. Анод (также в виде еще меньшей спирали) должен помещаться в центре большой спирали катода. Например, для 20—30 мл анализируемого раствора диаметр и высота спирали катода должны быть около 2,5 см.

## § 2. Определение меди

Медь можно выделять и из кислого, и из аммиачного растворов. Хороший осадок меди получается при электролизе комплексного цианистого соединения одновалентной меди. Для целей количественного анализа обычно осаждают медь из кислого раствора.

Выделяя медь из азотнокислого раствора на холоду, без искусственного перемешивания, получают очень точные результаты. Ионы  $\text{NO}_3'$  препятствуют выделению водорода на катоде (см. стр. 408). Таким образом осадок меди получается блестящий розового цвета. Электролиз по этому способу отнимает 6—8 часов, почему и применяется главным образом тогда, когда необходима очень большая точность определения.

Для сокращения времени электролиза часто применяют электролиз подогретого до 50—70° сернокислого раствора. Обыкновенно электролиз заканчивается в течение двух часов. Осадок получается при этом красный и менее блестящий, чем в первом случае, а результаты анализа несколько менее точны.

\* О таких электродах сообщается впервые. Электроды испытывались для определения меди, цинка и никеля в различной среде. Исследование проведено А. П. Мускаткиным и Фирскиной.

Электролиз лучше идет в растворе, содержащем одновременно и серную и азотную кислоты (каждая 0,2 н.). Медь осаждается на катоде в этом случае более ровным, менее окисляемым слоем.

Применение мешалки или вращающихся электродов может значительно уменьшить указанное время, отнюдь не повышая точности анализа.

Рассмотрим условия электролиза меди из кислого серноокислого раствора при подогревании.

Для получения достаточно точных результатов желательно иметь около 0,1—0,15 г меди в растворе. Большее количество ее вызовет излишнюю трату времени.

Концентрация свободной кислоты имеет существенное значение. Наилучшей следует признать 0,2 н. раствор  $H_2SO_4$ ; при меньшем содержании кислоты осадок получается темный и вес его может оказаться на несколько процентов больше. Потемнение объясняется окислением меди за счет растворенного в электролите кислорода как бывшего там до электролиза, так и образовавшегося при электролизе. Излишняя кислотность задерживает электролиз, а потому ее также следует избегать.

Электролиз из смешанного — азотно-серноокислого раствора проводится аналогично. В этом случае, кроме серной кислоты надо прибавлять в раствор соответствующее количество азотной, до концентрации ее в анализируемом растворе также равной 0,2 н. (2 н. кислоты берется 0,1 общего объема раствора).

Для определения меди сперва, промыв и взвесив катод, собирают прибор, как указано выше, — без анализируемого раствора. Затем наливают в стакан столько дистиллированной воды, сколько будет электролита при электролизе. При этом верхний край катода должен выдаваться над поверхностью воды на 4—5 мм. Отметив уровень воды на стенке стакана, опускают кольцо с сеткой, на которой стоит стакан, и выливают из него воду в мензурку.

Затем наливают в стакан анализируемый раствор  $CuSO_4$ , прибавляют 2 н. серной кислоты в количестве 0,1 того объема, который был измерен мензуркой, подставляют стакан снизу к электродам и укрепляют кольцо с сеткой. Затем доливают дистиллированной водой до отмеченного уровня и нагревают до 50—60°.

Для поддержания этой температуры во все время электролиза под сетку ставят микрогорелку или просто спиртовку, горящую пламенем в  $1\frac{1}{2}$ —2 см. Пламя, как уже указывалось, должно обогреть не середину дна стакана, а край.

В случае электролиза из смешанного — азотно-серноокислого раствора надо особенно следить за тем, чтобы температура раствора не повышалась выше 60°, так как иначе медь начнет растворяться. Можно электролиз в этом случае вести без нагревания.

Стакан накрывают двумя стеклянными пластинками, лучше всего разрезанным пополам часовым стеклом, для улавливания брызг.

Еще раз проверяют правильность расположения электродов и надежность контактов и, убедившись, что нигде нет короткого замыкания, включают ток рубильником или присоединением проводов к исправному аккумулятору.

Спустя 2½ часа в стакан подливают из промывалки дистиллированную воду, отмывая ею покрывавшие стакан половинки часового стекла, а также и верхние части стакана до тех пор, пока весь катод не окажется под поверхностью электролита. Электролиз продолжают еще 30 минут. Если после этого на верхней кромке катода не заметно и следов меди, то приступают к промыванию электродов, полагая электролиз окончанным.\* Если же кромка катода порозовела от выделившейся меди, то электролиз придется продолжать еще минут 30. Затем еще раз доливают воды и проверяют, не происходит ли порозовение проволоки катода.

В полноте выделения меди можно убедиться после электролиза, испытав раствор в стакане на отсутствие меди сероводородом или  $K_4Fe(CN)_6$  в тех случаях, когда раствор больше уже не нужен, или, наконец, аммиаком, хотя последняя реакция менее чувствительна и, кроме того, непригодна в присутствии никеля.

Не выключая тока, производят промывание электродов. Промывание удобнее всего производить, убрав кольцо, поддерживавшее стакан, и осторожно, чтобы не задеть катода, опустив стакан. Не теряя времени (но и не спеша), под электроды подносят стакан с чистой водой и поднимают его настолько, чтобы электроды погрузились в воду приблизительно до того места, которым они соприкасались с часовым стеклом. Через минуту стакан опять убирают и заменяют следующим стаканом с чистой водой. Промывание электродов производят раза четыре, следя за тем, чтобы они оставались на воздухе всего несколько секунд.

Можно вести промывание электрода и иначе. Опуская осторожно стакан с электролитом, одновременно промывают электроды струей воды.

Если раствор содержит азотную кислоту, надо особенно остерегаться прерывания тока, так как медь при этом растворяется.

Только окончив промывание, выключают ток. Катод снимают, погружают в спирт и по возможности быстро сушат при указанных выше условиях, т. е. над сеткой или муфельной печью с закрытой дверцей, чтобы сушить только теплым воздухом, а не жаром из печи.

После взвешивания электрод необходимо еще раз просушить для проверки на полноту высушивания и снова взвесить. Если вес остался

---

\* В случае применения медных или омедненных катодов можно проверить окончание электролиза, опуская в раствор кусок платиновой проволоки так, чтобы он касался только катода, и следить, не покрывается ли эта проволока медью. <http://chemistry-chemists.com>

без изменения или даже увеличился вследствие окисления меди, то за истинный вес принимают меньшую величину. Если же катод стал легче, то его необходимо просушить еще раз.

При взвешивании сетчатый электрод (например электрод Винклера) следует ставить на чашку весов.

По окончании электролиза катод промывают азотной кислотой (см. стр. 427) и затем водой, после чего тщательно осматривают его поверхность. Только когда на поверхности катода совершенно не будет обнаружено даже следов меди, его высушивают.

На аноде после электролиза меди часто наблюдают буроватый налет двуокиси свинца (см. стр. 422), который смывают раствором оксалата аммония или свободной щавелевой кислоты, подкисленным серной кислотой.

При необходимости сделать еще какое-нибудь количественное определение после осаждения меди, раствор, оставшийся после электролиза, выпаривают вместе с промывной водой, причем обычно берут только первую промывную воду, считая, что во второй, а тем более в последующих, будет ничтожно мало интересующего нас компонента.

Если применять омедненный электрод, то после взвешивания электрод сохраняют для следующего определения, опуская его в чистый сухой стакан, который закрывают чистой бумагой (сделав отверстие для стержня). Плоские медные катоды перед следующим определением промывают в азотной кислоте, опуская электрод туда на одну минуту, затем промывают водой, спиртом и осторожно высушивают.

### § 3. Определение никеля

При электролизе даже слабокислого раствора никелевой соли металл не может быть количественно выделен на катоде.

Понижая же концентрацию водородных ионов, т. е. ведя электролиз никеля из щелочного раствора, удастся количественно выделить весь металл.

Электролиз проводят в растворе, в котором содержится большой избыток аммиака. Если концентрация аммиака в электролите не будет достаточно большой, возможно выделение на аноде гидрата окиси никеля, что соответственно понизит результаты определения; окись никеля образуется из двувалентного никеля, вследствие окисления на аноде.

Электролиз можно вести из раствора  $\text{NiSO}_4$  или  $\text{NiCl}_2$ , но в отсутствие нитрат-ионов (а также ацетат-ионов), так как при разложении аммиачного раствора нитрата никеля выделение последних следов металла чрезвычайно затруднено. Если необходимо определить никель из раствора нитрата или ацетата, следует предварительно выпарить досуха раствор на водяной бане, обработать сухой остаток концентрированной серной кислотой, затем нагреть чашку на асбестовой

сетке до появления густых белых паров  $\text{SO}_3$  (под тягой), чем достигается перевод соединений никеля в  $\text{NiSO}_4$ .

Для получения хороших результатов желательно иметь в растворе около 0,10—0,15 г никеля. К раствору прибавляют около 5 г кристаллического сернокислого аммония. Если раствор имел кислую реакцию, то его нейтрализуют концентрированным раствором чистого аммиака\* и к почти нейтральному раствору прибавляют 20 мл раствора аммиака, плотн. 0,91, содержащего 25%  $\text{NH}_3$ . Раствор разбавляют затем до 100 мл дистиллированной водой.

Электролиз ведут на взвешенном платиновом сетчатом катоде Винклера с платиновой спиралью в качестве анода (относительно сборки аппарата см. стр. 427—428).

Можно применять также катоды из нержавеющей стали или омедненные стальные катоды.

Оставлять часть катода непогруженной в раствор в данном случае нежелательно, так как при анализе никеля очень трудно определить, осталась ли платина чистой или она покрылась тонким слоем никеля (цвет никеля почти не отличается от цвета платины).

При выделении никеля приходится пользоваться электродвижущей силой двух аккумуляторов, включенных последовательно.

Электролиз ведут при силе тока 0,5 или 1,5 а, при перемешивании в течение 3 часов.

Электролиз ведется при температуре около  $60^\circ$ , так как на холоду никель может поглощать значительные количества водорода и полученный осадок будет местами легко отслаиваться от платины.

Спустя 1—2 часа, в зависимости от количества никеля в растворе, а также и от силы тока, электролиз заканчивается. Продолжать электролиз лишнее время не следует, потому что платиновый анод начинает заметно растворяться, а перешедшая в раствор платина выделяется затем на катоде, увеличивая результаты определения.

Об окончании электролиза судят по изменению окраски раствора. Минут через пять после полного обесцвечивания раствора берут пипеткой около 1 мл электролита и проверяют на отсутствие никеля сернистым аммонием: не должен получаться не только осадок, но даже коричневое окрашивание.

В случае отрицательной реакции на никель электролиз продолжают еще минут пять, промывают электроды, катод сушат и взвешивают (см. стр. 431).

Выделившийся на катоде никель растворяют затем кипячением в азотной кислоте (плотн. 1,2) в течение 15 минут. Присутствие ионов меди в азотной кислоте значительно ускоряет растворение никеля, вследствие того, что последний, вытесняя из раствора металлическую медь, сам переходит в раствор; медь же растворяется в  $\text{HNO}_3$  очень легко.

\* Аммиак не должен содержать органических соединений.

Однако надежнее электролитическое растворение никеля: покрытый никелем катод превращают в анод, присоединяя его к положительному полюсу аккумулятора; в качестве электролита берут разбавленную азотную кислоту, а катодом служит медная проволока.

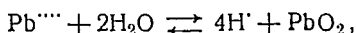
После удаления никеля электрод перед высушиванием необходимо тщательно осмотреть. В случае неполного растворения никеля при нагревании платинового электрода появляются пятна побежалости, которые можно затем удалить только с большим трудом, прибегая к попеременной обработке электрода концентрированной азотной кислотой и прокаливанию.

Иногда при растворении никеля в азотной кислоте наблюдается появление черных хлопьев, что указывает на выделение платины вместе с никелем, вследствие чего определение приходится считать неудавшимся (слишком продолжительный электролиз).

#### § 4. Определение свинца

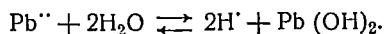
Свинец может быть выделен на катоде, например, из комплексного оксалатного раствора. К раствору  $Pb(NO_3)_2$  прибавляют большой избыток  $(NH_4)_2C_2O_4$ , и, благодаря большой величине перенапряжения водорода на свинцовом катоде, т. е. на том слое свинца, который выделился на платиновом катоде, свинец может быть при некоторых условиях выделен количественно. Метод этот, однако, не применяется на практике ввиду того, что осадок свинца получается губчатый и очень легко окисляется. Кроме того часть свинца, более или менее значительная, выделяется на аноде в виде  $PbO_2$ . Для определения свинца обычно и используют его способность выделяться на аноде, искусственно создавая такие условия, чтобы выделение двуокиси свинца было количественным.

Теории, объясняющей с исчерпывающей полнотой выделение на аноде свинца, который обычно принято представлять в виде катионов, — еще не имеется. Некоторые авторы полагают, что на аноде происходит окисление случайно находящихся там ионов  $Pb^{++}$  в ионы  $Pb^{4+}$ . Образующаяся при этом  $Pb(NO_3)_4$  нестойка и вследствие гидролиза образует  $PbO_2$ :



которая и отлагается на аноде.

Несколько более вероятным является объяснение электролиза рядом ионов  $PbO_2$ . В водном растворе соли свинца гидролизуются и дают амфотерный гидрат окиси:



Количество  $Pb(OH)_2$ , имеющееся в растворе, в значительной мере зависит от концентрации свободной кислоты, заставляющей реакцию гидролиза протекать в обратном направлении, т. е. справа налево,



однако некоторое, хотя и весьма небольшое, количество  $Pb(OH)_2$  всегда будет иметься даже в сильноокислых растворах.  $Pb(OH)_2$  диссоциирует на ионы  $Pb^{++} + 2OH^-$  и на ионы  $2H^+ + PbO_2$ . Справедливость этого положения подтверждается растворимостью  $Pb(OH)_2$  и в кислотах, с образованием свинцовых солей, и в щелочах с образованием плумбитов. Ионы  $PbO_2$ , разряжаясь на аноде, дают выделяющуюся на нем двуокись свинца, которая и остается неизменной, так как совершенно нерастворима в  $HNO_3$ .

Свинец может быть определен электролитически с обыкновенными электродами Винклера, причем сетчатый электрод используется в качестве анода. К раствору  $Pb(NO_3)_2$ , содержащему не более 0,1 г  $Pb$ , прибавляют 16 мл  $HNO_3$  плотн. 1,20 и разбавляют до 80 мл. Если придется работать с большим объемом электролита или подкисление производить азотной кислотой другой концентрации, то, вычисляя количество кислоты, следует руководствоваться желательной концентрацией свободной азотной кислоты, равной 1,0—1,2 н.

Электролиз ведут током в 0,05 а в течение 12—18 часов. Ввиду того, что иногда некоторая часть свинца выделяется в виде металла на катоде, полезно во время электролиза изредка прерывать ток на 1—2 минуты. При этом металлический свинец очень быстро растворяется в сильно кислом электролите, двуокись же свинца практически совершенно нерастворима. Чтобы вести электролиз такое продолжительное время, обычно приходится оставлять его на ночь; в таком случае перед проверкой на полноту осаждения свинца ток прерывают минут на 5. Для проверки подливают в стакан такое количество воды, чтобы сетка анода оказалась полностью под поверхностью электролита, и электролиз продолжают еще в течение часа.

Если верхняя часть электрода осталась совершенно чистой, т. е. не покрылась буровато-желтым налетом  $PbO_2$ , то анализ считают законченным. Электроды промывают раз 6—8 дистиллированной водой, анод высушивают и взвешивают.  $PbO_2$  сравнительно трудно промывается, поэтому желательно иметь в электролите поменьше посторонних веществ.

При сушке электрода с двуокисью свинца приходится считаться с возможностью потерять часть  $PbO_2$ , так как пористая губчатая двуокись свинца держится на электроде значительно менее прочно, чем плотный металлический осадок. Поэтому высушивание производят, поставив электрод в не слишком большой стакан; затем электрод взвешивают вместе со стаканом. Электрод, приготовленный для электролиза, необходимо взвешивать в том же стакане после высушивания в тех же условиях, в каких проводится высушивание электрода с  $PbO_2$ .

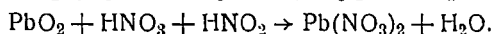
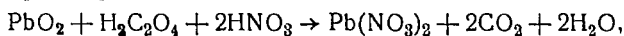
Указывавшаяся прежде в литературе температура высушивания в 180° недостаточна для удаления как упорно удерживаемой двуокисью свинца воды, так и азотной кислоты. При больших количествах  $PbO_2$  высушивание при 200° в течение 1 часа может дать ошибку, доходящую до +1,5%. Но если количество  $PbO_2$  не более 0,1 г, то после высушивания в течение 1 часа при 220° вес  $PbO_2$  превысит истинный его вес всего на 0,02%.

При необходимости провести анализ значительно быстрее, приходится несколько изменить условия электролиза. В качестве анода берут платиновую чашку, матовую внутри, в которую и вливают электролит. Катодом может служить, например, платиновый, горизонтально расположенный электрод; еще лучше — вращающийся катод. Концентрация свободной азотной кислоты должна быть увеличена примерно вдвое. Анодную плотность тока значительно увеличивают, доводя до 1,5 а на 100 см<sup>2</sup> покрытой электролитом поверхности чашки. В некоторых из предложенных методов экспрессного



определения свинца анодную плотность тока  $D_a$  доводят даже до 10—11 а на 1 дм<sup>2</sup>.

После анализа  $PbO_2$  удаляют с платины растворением в разбавленной азотной кислоте, к которой прибавляют некоторое количество щавелевой кислоты или раствора  $NaNO_2$ :



## § 5. Разделение меди и никеля

Сперва из азотно-сернокислого раствора меди и никеля электролизом при 2—4 в выделяют медь. Затем выпаривают раствор для удаления азотной кислоты, которая мешает выделению никеля. Остаток обрабатывают водой и избытком аммиака для получения комплексных ионов  $Ni(NH_3)_4^{++}$ . Если от аммиака получается осадок, например  $Fe(OH)_3$ , то его отфильтровывают и переосаждают. После этого раствор подвергается электролизу.

Навеску сплава 0,5 г помещают в стакан на 150 мл и растворяют в смеси, состоящей из 10 мл воды, 1 мл  $H_2SO_4$  (плотн. 1,84) и 2 мл конц.  $HNO_3$ . Раствор кипятят до удаления окислов азота и подвергают электролизу, как указано выше для определения меди. Так как раствор содержит азотную кислоту, которая может растворять медь, — надо быть особенно осторожным при промывании выделенного осадка.

Раствор после выделения меди выпаривают до появления белых паров серного ангидрида. Остаток охлаждают и осторожно приливают 25 мл воды. После полного растворения солей (для чего требуется нагревание) осаждают железо раствором аммиака (1:1, около 10 мл), фильтруют в стакан на 150 мл и фильтр с осадком промывают 3 раза водой. Затем осадок растворяют на фильтре в небольшом количестве разбавленной (1:5) серной кислоты, подставляя под воронку стакан, в котором производилось осаждение; в полученном растворе вновь осаждают железо аммиаком и отфильтровывают; промывают фильтр с осадком водой. К обоим фильтратам прибавляют 15 мл 25%-ного аммиака плотн. 0,91, разбавляют водой (100 мл) и подвергают электролизу при 3—4 в и 0,5—1 а.

## § 6. Задачи

1. Сколько  $Cu$  должно выделиться за 45 минут при силе тока в 0,5 а?  
Решение:

$$1 \text{ фарадей} = 96\,500 \text{ кулонов выделяет } \frac{63,54}{2} \text{ г } Cu$$

$$0,5 \cdot 45 \cdot 60 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad x \text{ г } Cu,$$

откуда

$$x = \frac{0,5 \cdot 45 \cdot 60 \cdot 63,54}{2 \cdot 96\,500} = 0,4442 \text{ г } Cu.$$

2. Сколько времени требуется (теоретически) для выделения 0,2 г  $Ni$  при силе тока в 0,45 а?

О т в е т: 24 мин. 22 сек.

3. Какой силы ток требуется для выделения 0,2345 г  $Zn$  в течение 1 ч. 10 мин.?

О т в е т: 0,1648 а. <http://chemistry-chemists.com>

4. Сколько миллилитров кислорода (при 0° и 760 мм рт. ст.) должно выделиться на аноде за время, в течение которого выделилось 0,1234 г Ag в том же электролизере?

Ответ: 6,41 мл.

5. Ток проходит последовательно через два электролизера с платиновыми электродами: в первом — раствор  $\text{CuSO}_4$ , во втором —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сколько миллилитров гремучего газа должно выделиться во втором электролизере, если на катоде первого выделилось 0,1247 г Cu?

Ответ: 65,9 мл.

6. Каково сопротивление электролизера (электролита вместе с электродами) при разложении  $\text{CuSO}_4$ , если включенный параллельно ему вольтметр показывает 1,93 в, а включенный последовательно амперметр — 0,2 а? Поляризационное напряжение при данной концентрации раствора равно 1,5 в.

Ответ: 2,15 Ω.

7. Каково должно быть напряжение источника тока, чтобы можно было вести электролиз  $\text{AgNO}_3$  при силе тока в 0,3 а? Сопротивление электролизера — 2 Ω; поляризационное напряжение (см. стр. 420) — 0,70 в.

Ответ: 1,30 в.

8. Какова будет плотность тока, при силе тока в 0,4 а, если взять плоские электроды: катод —  $5 \times 5$  см и анод —  $4 \times 4$  см?

Ответ: Катодная плотность тока  $D_k = 0,8$  а/дм<sup>2</sup>; анодная —  $D_a = 1,25$  а/дм<sup>2</sup>.

9. Какой силы ток можно пропустить через сетчатый катод Винклера, чтобы не превзойти максимально допустимой при электролизе меди плотности тока  $D^* = 0,2$  а/дм<sup>2</sup>? Высота катода 5 см; длина его в развернутом виде 10 см.

Ответ: 0,2 а.

10. Аккумуляторная батарея из трех элементов имеет напряжение, равное 6 в. При электролизе  $\text{CuSO}_4$  нужно всего 1,9 в. Какое сопротивление требуется включить последовательно с электролизером, чтобы получить ток силой в 0,3 а?

Ответ: 13,67 Ω.

### Глава III

## МЕТОД ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Методом внутреннего электролиза называется электроанализ без применения внешнего источника тока.

Если две пластинки различных металлов соединить между собой на-коротко и опустить в электролит, то в системе возникает электрический ток. Катодом в полученном элементе является пластинка из более благородного металла, анодом — из менее благородного. Величина электродвижущей силы элемента обуславливается положением, в котором находятся в ряду напряжений металлы, взятые в качестве электродов. Чем дальше эти металлы отстоят друг от друга в ряду напряжений, тем больше величина электродвижущей силы.

Если скрепленные пластинки опустить в раствор солей, то имеющиеся в растворе ионы начнут выделяться на катоде в виде металла,

начиная с самого благородного, в порядке величины их окислительных потенциалов. Окислительный потенциал анода при этом указывает предел: все металлы с более отрицательным потенциалом, чем потенциал анода, остаются в растворе.

В качестве катода обычно применяют платиновую сетку, а в качестве анода — алюминий, цинк, кадмий, железо, свинец и др., в зависимости от того, какой металл желают выделить из раствора.

При наличии в растворе ионов нескольких металлов, часто удается выделить каждый металл в отдельности, подобрав соответствующие аноды.

Метод внутреннего электролиза имеет некоторые преимущества по сравнению с обыкновенным электролизом:

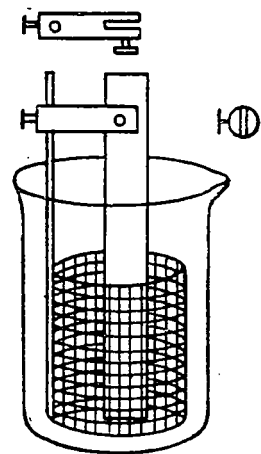
- 1) этим методом можно определить такие малые количества металлов, которые обычным электролизом определить нельзя;
- 2) отпадает надобность в источнике постоянного тока;
- 3) применяя различные аноды и электролиты, часто удается произвести разделение и анализ таких элементов, которые при совместном присутствии другими методами определяются с трудом.

Метод внутреннего электролиза находит главное применение в анализе цветных металлов, преимущественно для определения малых количеств посторонних примесей.

Основная трудность в применении метода внутреннего электролиза для аналитических целей заключается в том, что при отсутствии тока, например при плохом контакте, ионы металлов, менее благородные, чем металл анода, могут выделяться непосредственно на аноде (явление цементации).

Для предотвращения этого явления иностранные авторы сконструировали довольно сложные приборы с диафрагмами и мешалками, тогда как советские химики с успехом пошли по пути упрощения.

Рис. 46. Прибор для внутреннего электролиза.



В СССР метод внутреннего электролиза разработан в двух вариантах. Первый способ — бездиафрагменный (Лурье), второй — с применением защитных пленок (Чернихов), по которому анод покрывают коллоидной пленкой для предотвращения цементации.

В чрезвычайно простом приборе, предложенном Ю. Ю. Лурье (рис. 46), катодом служит платиновая сетка, анодом — металлическая проволока или пластинка. Анод с катодом скрепляют медной проволокой или муфтой и ставят на дно стакана, в который наливается анализируемый раствор. Такой примитивный прибор очень удобен и доступен даже для самой скромной лаборатории.

Во избежание цементации на аноде необходимо, чтобы ток ни на минуту не прерывался во время электролиза. Поэтому надо обращать особое внимание на контакты, тщательно их защищать и плотно прижимать. Металл анода должен быть очень чистым (высшей марки). Примеси в металле анода способствуют разъеданию его и могут повлечь за собою цементацию. Поверхность анода не должна быть большой, и ее следует тщательно отполировать.

При внутреннем электролизе необходимо, чтобы количество вещества, выделяемого на электроде, было небольшим, в то же время в растворе должно быть достаточное количество соли или кислоты для создания хорошей электропроводности раствора. Большое значение имеет pH раствора. Большая концентрация кислот или других ионов, вызывающих разъедание электрода, не допускается. Электролиз обычно ведут при нагревании.

Примером анализа может служить определение меди и кадмия в цинке. После растворения в кислоте навески цинка, содержащей не более 10 мг кадмия, добавляют аммиак до растворения осадка гидроокиси цинка. Из полученного раствора осаждают сернистым натрием сульфиды меди и кадмия (а также другие примеси — обычно свинец, железо). Сернистый натрий берут в таком количестве, чтобы кроме примесей осадить некоторое количество сульфида цинка. Наличие ионов цинка в количестве 0,5—0,8 г необходимо в дальнейшем анализе. Полученные сульфиды растворяют в азотной кислоте, отделяют ионы свинца выпариванием с серной кислотой и затем ионы железа — аммиаком.\*

После удаления этих примесей определяют медь, для чего надо получить известный объем раствора с определенной кислотностью. Для этого раствор упаривают до объема 100—150 мл, подкисляют серной кислотой (1:1), нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, прибавляют еще 2 капли серной кислоты и разбавляют до 250 мл. В нагретый до 50—60° раствор опускают до самого дна стакана скрепленные электроды (платиновый катод и железный анод) и электролизуют при указанной температуре в течение 40 минут. Затем вынимают сомкнутые электроды, обмывают их водой, отъединяют катод, промывают его спиртом, высушивают и взвешивают.

После отделения меди в оставшемся растворе определяют кадмий, предварительно удалив из раствора железо, растворившееся с анода во время осаждения меди, и создав надлежащее pH раствора. Для этого раствор подкисляют 15—20 мл серной кислоты (1:1), прибавляют 0,5 г персульфата аммония (для окисления железа), кипятят 15—20 минут до удаления избытка персульфата, осаждают гидрат железа небольшим избытком аммиака и отфильтровывают осадок; фильтрат упаривают до объема 250 мл, подкисляют серной кислотой, тщательно нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, прибавляют 1,2 мл 80%-ной уксусной кислоты и 5,9 г ацетата натрия. В нагретый до 75—80° раствор опускают скрепленные электроды (платиновый катод и цинковый анод) и электролизуют при указанной температуре в течение 30—40 минут. По окончании электролиза сомкнутые электроды переносят в стакан, содержащий 250 мл прокипяченной и охлажденной до 80—90° воды, подкисленной 2 каплями уксусной кислоты, и оставляют на водяной бане на 30 мин., после чего вынимают электроды, отъединяют катод, споласкивают его спиртом, высушивают и взвешивают.

\* Если ионов железа в растворе нет, то их прибавляют, так как осаждающийся гидрат железа увлекает с собой другие примеси.

Определение кадмия можно произвести проще (особенно, если не определять меди внутренним электролизом). Осадок сульфидов, полученный после осаждения сернистым натрием, как указано выше, переносят вместе с фильтром в стакан, прибавляют 50 мл 5 н. раствора серной кислоты и кипятят в течение 15—20 минут (стакан накрыть часовым стеклом и поддерживать уровень жидкости постоянным). При этом растворяются сульфиды кадмия, железа и цинка; остальные остаются в осадке. Осадок отфильтровывают и отмывают до нейтральной реакции. Фильтрат вместе с промывными водами кипятят в течение 10—15 минут до удаления запаха сероводорода, после чего производят те же операции, которые описаны выше для раствора, полученного после выделения меди.

## Б. ЭЛЕКТРООБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

К этому виду анализа растворов относятся два метода — потенциометрическое титрование и кондуктометрическое титрование или титрование по электропроводности.

В этот раздел, естественно, включается и потенциометрическое измерение концентраций, на котором основано потенциометрическое титрование и которое, кроме того, является самостоятельным методом определения концентраций ионов, особенно водородных.

### Глава IV

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ

### § 1. Общие сведения

Электрохимический потенциал любого электрода зависит от концентрации одноименного иона в растворе (см. выше стр. 411—417). Например, потенциал

серебряного электрода зависит от концентрации серебряных ионов  $[Ag^+]$ ; потенциал водородного электрода — от концентрации водородных ионов. Таким образом, если погрузить в раствор тот или иной электрод и измерить его потенциал, то можно будет по этому потенциалу вычислить концентрацию одноименных ионов.

Как уже указывалось (стр. 415—417), потенциалы принято выражать по отношению к водородному электроду, измерение же потенциалов удобнее производить по отношению к так называемому каломелевому полуэлементу.

Из двух полуэлементов, из которых одним является испытуемый электрод в анализируемом растворе, а другим — каломелевый полуэлемент, составляют гальваническую пару — гальванический элемент — и измеряют его потенциал.

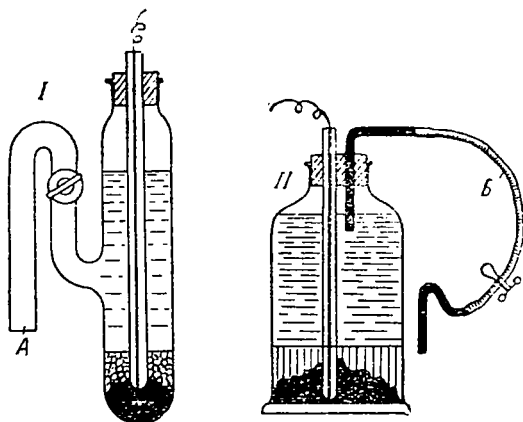


Рис. 47. Каломелевые электроды.

Каломелевый нормальный электрод имеет форму, изображенную на рис. 47. На дне находится слой ртути, над ней слой каломели, а затем нормальный раствор  $KCl$ . \* Ртуть соединена с платиновой проволокой, впаянной в стеклянную заполненную ртутью трубку, вставленную в ртуть, находящуюся на дне. Боковую трубку  $I$  с краном также наполняют раствором  $KCl$  и погружают в исследуемую жидкость; электрод  $II$  включают в цепь с помощью электролитического проводника  $B$ , составленного из двух соединенных между собой резиновой трубкой специально согнутых стеклянных трубок и заполненного 1 н. раствором  $KCl$ . Абсолютный потенциал такого каломелевого электрода обычно считается равным 0,56 в. \*\*

По отношению к нормальному водородному электроду его потенциал равен:

$$E_t = 0,2840 - 0,00024 (t - 20) \text{ в.}$$

## § 2. Измерение электродвижущей силы

Обычным методом, которым пользуются для измерения электродных потенциалов соответственных электродвижущих сил, является компенсационный способ. Этот метод требует целого ряда вспомогательных аппаратов (нормальных электродов, нормальных элементов и очень чувствительных электрометров, лучше всего так называемых «нуль-инструментов»).

Схема расположения приборов для определения электродвижущей силы показана на рис. 48. Определение основано на следующем. На проволоочное сопротивление (мостик)  $AB$  подается напряжение от аккумулятора  $E$ . Между точками  $A$  и  $C$  навстречу потенциалу включается исследуемый элемент неизвестной э. д. с. ( $x$ ). Передвигая контакт  $C$ , подбирают точку  $C_x$  так, чтобы в цепи  $AC$  отсутствовал ток и гальванометр  $G$  перестал отклоняться. Затем вместо исследуемого элемента включается нормальный элемент с известным напряжением  $N$ . Отсутствие тока будет при новом положении контакта  $C_n$ .

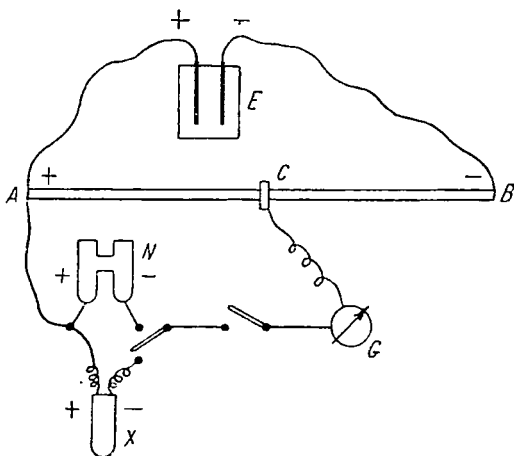


Рис. 48. Схема расположения приборов для определения электродвижущей силы.

Очевидно  $\frac{x}{N} = \frac{AC_x}{AC_n}$ .

\* Иногда вместо нормального раствора хлористого калия берут децинормальный или насыщенный, что отражается на величине электродвижущей силы по сравнению с водородным электродом. При 20° э. д. с. децинормального каломелевого электрода равна 0,3368 в, нормального — 0,2840 в и насыщенного — 0,2471 в.

\*\* Абсолютным потенциалом называется разность потенциалов между металлом и раствором (в данном случае между ртутью и раствором хлористого калия), найденная по сравнению с «нулевым электродом», т. е. таким полужелезом, в котором эта разность отсутствует. Вполне надежных методов определения абсолютных потенциалов не существует.

Сопротивление  $AB$  может быть сделано из константановой (или нихромовой) проволоки длиной  $\sim 1$  м. Проволока натягивается на деревянную стойку в виде струны.

Обычно применяют специальные потенциометры, позволяющие производить измерения более точно (например, с точностью до десятых долей милливольта). В потенциометре вместо проволоочной струны применяется ряд последовательно соединенных проволоочных катушек, имеющих определенное сопротивление, которые включаются поворотом ручки потенциометра (или выниманием „ключей“). В потенциометре можно так отрегулировать потенциал на концах сопротивления  $AB$  (с помощью добавочного сопротивления), чтобы каждое деление отсчетов соответствовало равному числу милливольт (10 мв, 1 мв, 0,1 мв). Иногда на потенциометре прямо указаны значения pH, получаемые при измерении этой величины при данных электродах.

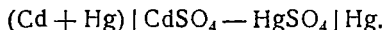
Исследуемый элемент (рис. 49), как уже указывалось, составляется из исследуемого раствора 3 с погруженным в него соответствующим электродом 4 и каломелевого электрода 1. Оба электрода соединены друг с другом

Рис. 49. Элемент для определения концентрации ионов.

обычным солевым мостиком 5. Обычно это соединение производят через промежуточный раствор KCl 2.

Солевой мостик (или иначе электролитический ключ) представляет собой стеклянную дугообразную трубку, наполненную насыщенным раствором KCl (или  $KNO_3$ ); чтобы раствор не выливался, в концы трубок вставляют пробочки из фильтровальной бумаги. Однако лучше заполнять трубки раствором KCl, приготовленным с добавкой 3% агар-агара (или, что хуже, желатины); при остывании этот раствор застывает в студень.

В качестве нормальных элементов употребляют такие, в которых ни электроды, ни электролит не испытывают изменений под влиянием непрерывных токов, идущих в том или ином направлении. Обычно пользуются элементом Вестона (рис. 50). Электродами в этом элементе является ртуть и 11%-ная амальгама кадмия; электролиты — насыщенные растворы  $CdSO_4$  и  $HgSO_4$ :



При работе элемента кадмий переходит в раствор, а ртуть выделяется из раствора, т. е. положительным полюсом является ртуть, а отрицательным — амальгама.

Обычно кадмиевую амальгаму готовят растворением в пробирке 1 вес. ч. кадмия и 8 вес. ч. ртути, нагревая амальгаму до полного растворения кадмия. Как ртуть, так и кадмий, употребляемые при этом, должны быть химически чистыми. Жидкую амальгаму наливают на дно одного из колен H-образного сосуда (рис. 50). На дно другого колена наливают химически чистую ртуть. Затем растирают в ступке  $CdSO_4$  с небольшим количеством ртути и  $HgSO_4$  и с насыщенным раствором  $CdSO_4$  в воде. Декантируют

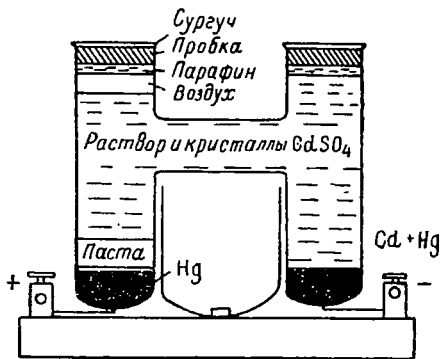


Рис. 50. Нормальный элемент Вестона.



раствор с осадка, промывают последний еще раз три насыщенным раствором  $\text{CdSO}_4$  и полученную смесь, имеющую консистенцию пасты, вводят в колено со ртутью. Смесь должна составлять слой высотой в 0,5 см. Остальная часть ртутного колена, другое колено и соединительная трубка заполняются крупными кристаллами  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и насыщенным раствором  $\text{CdSO}_4$ . Оба колена сверху заливают наглухо парафином, закрывают пробками и замазывают менделеевской замазкой. Между парафином и жидкостью оставляют небольшой пузырек воздуха.

Электродвижущая сила нормального элемента Вестона:

| $0^\circ$ | $10^\circ$ | $20^\circ$ | $30^\circ$ |
|-----------|------------|------------|------------|
| 1,0186 в  | 1,0186 в   | 1,0183 в   | 1,0181 в.  |

Кроме того необходим так называемый «нуль-инструмент» — прибор, который с достаточной чувствительностью показывает наличие или отсутствие тока. В качестве нуль-инструмента применяют обычно индукционный гальванометр со стрелкой (чувствительностью 1 деление  $= 10^{-6}$  а) или с зеркальцем (ток вызывает отклонение зеркальца и «зайчика» от него; чувствительность такого гальванометра  $10^{-9}$  а/деление).

### § 3. Определение pH водородным электродом

Обычным методом измерения концентрации ионов по электродному потенциалу является измерение концентрации водородных ионов (или pH) с водородным электродом. В то время как титрование дает количество кислоты независимо от степени кислотности раствора, измерение pH характеризует эту кислотность. Например, на титрование 20 мл 0,1 н. соляной кислоты идет столько же КОН, сколько на такое же количество уксусной. Измерение же pH покажет, что в первом растворе  $\text{pH} = 1$ , а во втором — около 3. Для измерения pH можно применять индикаторы (см. стр. 510); однако в тех случаях, когда имеют очень сильно окрашенные жидкости, или когда в испытуемом растворе присутствует большое количество белков и солей, или когда необходимо иметь очень точные данные для  $[\text{H}^+]$  — индикаторные методы не применимы и приходится обращаться к методам электрометрическим.

Если поместить газообразный водород в раствор, содержащий ионы водорода, то вследствие равновесия  $\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$  водород будет иметь потенциал, величина которого зависит от концентрации ионов водорода.

По уравнению Нернста (см. стр. 413) при  $20^\circ$  потенциал равен:

$$E = E_0 + \frac{58}{n} \lg C \text{ мв.}$$

Для водородного электрода  $E_0 = 0$ ,  $n = 1$  и  $C = [\text{H}^+]$ , следовательно,

$$E = 58 \lg [\text{H}^+] = -58 \cdot \text{pH} \text{ мв.}$$

При других температурах ( $t$ ) вместо 58 надо брать  $\delta = 58 + 0,2(t - 20)$ . Вместо водорода на практике берут платинированную платину, т. е. платину, покрытую платиновой чернью. Такая платина адсорбирует громадное количество водорода, и образуется как бы водородный электрод (стр. 415). По разности потенциалов между электродом, погруженным в раствор с известной концентрацией водородных ионов, и электродом, погруженным в испытуемый раствор, определяют величину pH.

Измерение производят компенсационным методом.

В качестве водородного электрода употребляется электрод из платинированной платины  $a$  (рис. 51), помещенный в расширенную около электрода трубку, через которую пропускается ток водорода.

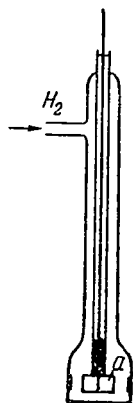


Рис. 51.  
Водородный электрод.

Обычно для сравнения водородный электрод берут не в растворе с концентрацией ионов  $H^+$ , равной единице ( $pH = 0$ ), а в так называемом стандартном ацетатном растворе (50 мл 1 н.  $NaOH$ , 100 мл 1 н.  $CH_3COOH$  и 350 мл  $H_2O$ ), который имеет  $pH = 4,62$ .

Кроме того, исследуемый раствор сравнивают со стандартным электродом не непосредственно, а через каломелевый электрод. Определение производят в два приема:

1) прежде всего в день опыта измеряют разность потенциалов  $E_0$  нормального каломелевого электрода и водородного электрода со стандартным ацетатным раствором;

2) измеряют разность потенциалов  $E_x$  между каломелевым электродом и водородным электродом, опущенным в исследуемый раствор:

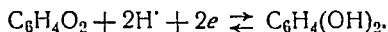
$$pH = 4,62 \pm \frac{E_x - E_0}{58}.$$

Знак плюс берется в том случае, когда исследуемый раствор менее кислый, чем стандартный ацетатный раствор; минус, — когда исследуемый раствор более кислый.

#### § 4. Хингидронный метод определения $pH$

Определение  $pH$  растворов, содержащих летучие кислоты, и в частности  $CO_2$ , не может дать истинного значения при работе в постоянном токе водорода, так как кислота улетучивается, и по тому либо приходится вести это определение с постоянными пузырьками водорода (например с U-образным электродом), либо применять хингидронный электрод.

Хингидрон является эквимолекулярной смесью хинона и гидрохинона. Гидрохинон может окисляться в хинон, одновременно присоединяя ионы  $H^+$ :



Так как концентрация хинона равна концентрации гидрохинона, т. е.  $[хинон] = [гидрохинон]$ , то потенциал платинового электрода в такой смеси зависит только от  $[H^+]$ . При  $[H^+] = 1$  потенциал такого электрода (при  $20^\circ$ ) равен 702 мв, следовательно, при других концентрациях ионов  $H^+$

$$E = 702 + 58 \cdot pH \text{ мв.}$$

В качестве простейшего хингидронного электрода можно пользоваться обычной пробиркой укороченной формы с резиновой пробкой. В эту пробирку наливают исследуемый раствор, прибавляют ложечкой щепотку хингидрона и размешивают его. Затем в пробирку опускают стеклянную трубку с впаянным блестящим платиновым пластинчатым электродом. Соединение со вспомогательным электродом (каломелевым или хингидронным со стандартным ацетатным раствором) производят через промежуточный раствор  $KCl$  дугообразной стеклянной трубкой, заполненной агар-агаром и раствором  $KCl$ .

Платиновые электроды-пластинки в хингидронном электроде не платинируют и перед употреблением сначала хорошо промывают хромовой смесью, затем водой и, наконец, прокалывают в пламени спиртовой (но не газовой) горелки.

Определение, как и при водородном электроде, производится в два приема: с каломелевым электродом сравнивают хингидронный сперва в стандартном ацетатном растворе ( $pH = 4,62$ ), а затем — в исследуемом растворе.

Вместо каломелевого электрода можно взять также хингидронный электрод в растворе 0,01 н.  $HCl$  и 0,09 н.  $KCl$  ( $pH$  такого раствора равен 2,08).

Хингидронный электрод непригоден для измерения  $pH > 8,5$ .

## § 5. Стеклянный электрод

Для определения pH раствора, содержащего окислители или восстановители или вещества, которые могут „отравлять“ платиновый электрод, ни водородный, ни хингидронный индикаторный электроды непригодны. В этом случае, а также и вообще во многих случаях, удобно применять стеклянный электрод.

Стеклянный электрод (рис. 52) представляет собой тонкий шарик 1 из специального стекла (например, стекло, содержащее большие количества лития), погружаемый в исследуемый раствор 5.

В стеклянный шарик наливают раствор 2 известной концентрации водородных ионов и погружают в него соответствующий вспомогательный электрод 3, для присоединения стеклянного электрода (через проволоку 4) с измерительными приборами.

Обычно в шарик наливают 0,1 н. HCl, а в качестве вспомогательного электрода 3 берут серебряную проволоку с нанесенным на нее хлористым серебром, т. е. так называемый хлоросеребряный электрод.\*

При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор, на стекле, а следовательно и на вспомогательном электроде, возникает потенциал, величина которого зависит от pH исследуемого раствора.

Эта зависимость выражается так же, как и для водородного электрода, уравнением

$$E = E_0 + 58 \text{ pH (в милливольтках при } 18^\circ),$$

где  $E_0$  — зависит от состава раствора внутри шарика и от природы опущенного в него вспомогательного электрода и обычно определяется измерением потенциала данного стеклянного электрода в буферном растворе точно известного значения pH.

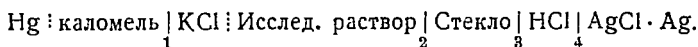
Потенциал стеклянного электрода измеряют обычно по отношению к каломелевому.\*\*

Механизм действия стеклянного электрода недостаточно ясен. Теорию его действия предложил Б. П. Никольский. Повидимому, скачок потенциала на границе между стеклом и исследуемым раствором возникает из-за того, что из стекла в раствор (или обратно) переходит не одинаковое количество катионов и анионов, вследствие чего на границе раздела электронейтральность нарушается и возникает скачок потенциала.

Измеряемые потенциалы довольно хорошо согласуются с уравнением, приведенным выше, в пределах pH от 1 до 9; при pH больше 9 практически потенциал получается выше, чем это соответствует уравнению, а при

\* Раствор и электрод служат лишь для контакта проводников от измерительных приборов с поверхностью стекла; в шарик можно налить просто ртуть и погрузить в нее проволоку от измерительных приборов, но это менее удобно.

\*\* Таким образом, вообще говоря, в получаемом элементе имеются в основном 4 скачка потенциалов:



Скачки потенциалов на границах 1, 3 и 4 постоянны и не зависят от pH исследуемого раствора и входят в величину  $E_0$ . Потенциал на границе — 2 зависит от pH исследуемого раствора и следовательно позволяет определить pH этого раствора.

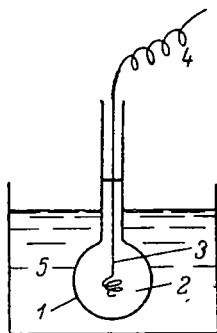


Рис. 52. Стеклянный электрод.

$\text{pH} < 1$  — ниже. Эти отклонения зависят от концентрации различных ионов и в частности от концентрации ионов  $\text{Na}$ . Кроме того, если исследуемый раствор и раствор внутри шарика со вспомогательным электродом поменять местами, то потенциалы получатся разные; это, вероятно, связано с тем, что поверхностные натяжения стекла на той и другой поверхности стекла разные («асимметрия электрода»).

При измерении потенциала стеклянного электрода встречается затруднение из-за очень малой электропроводности стекла. Поэтому приходится применять для усиления измеряемых токов специальный усилитель с электронными лампами, применяемыми обычно в радио, и т. п. Однако имеется специальная рецептура стекла, позволяющая получать стеклянные электроды с малым сопротивлением и таким образом применять такие электроды без усилителя.

## Глава V

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### § 1. Общие сведения

При титровании того или иного иона изменению его концентрации соответствует изменение потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. Около точки эквивалентности происходит скачок потенциала. Это позволяет вести титрование с помощью потенциометра. Таким образом электрод является в данном случае как бы индикатором и носит название *индикаторного электрода*, а сам метод титрования называется *потенциометрическим* методом титрования.

Потенциометрическое титрование применимо для целого ряда объемно-аналитических определений, решаемых методом нейтрализации, окислительно-восстановительными методами или методами осаждения. Область применения потенциометрического титрования велика. Особенно большое удобство способ потенциометрического титрования представляет для тех случаев, когда приходится вести титрование сильно окрашенных или мутных жидкостей. В этих случаях обычные индикаторные методы не приемлемы. Но и не все анализы окрашенных или мутных жидкостей могут быть осуществлены потенциометрическим методом. Так как в большинстве случаев при этом приходится пользоваться платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, необходимо помнить, что ряд химических соединений действует отравляющим образом на поверхность платинированного электрода и последний отказывается работать. Такое отравляющее действие оказывают, например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$  и многие другие химические соединения, содержащие двухвалентную серу и трехвалентный азот, а также соединения мышьяка.

#### § 2. Общий метод потенциометрического титрования

##### Титрование кислот и щелочей

Существуют два основных метода потенциометрического титрования кислот и щелочей — титрование с водородным электродом (рис. 51) в постоянном токе водорода и титрование с хингидронным электродом. Первый метод позволяет титровать кислоты и щелочи любой силы. Хингидронный же электрод дает возможность вести титрование только сильных и слабых

кислот и, лишь в отдельных случаях, слабых оснований, так как предел применимости хингидрона лежит при pH не более 8,5.

Исследуемый раствор помещают в низкий стакан, в который погружают электрод, показанный на рис. 51, или другой ему подобный и одно плечо электролитического мостика. Иногда стакан снабжают мешалкой, вместо которой во многих случаях можно применять размешивание стеклянной палочкой от руки. Другое плечо электролитического мостика соединяется с каломелевым или хингидронным электродом. Над стаканчиком укрепляют бюретку с рабочим раствором кислоты или щелочи.

Определив потенциал титруемого раствора, начинают титрование. Для этой цели спускают каждый раз из бюретки в титруемую жидкость определенное количество рабочего раствора (0,5—2,0 мл). После прибавления размешивают в течение 2—3 минут и затем делают отсчет разности потенциалов.

Около точки эквивалентности рабочий раствор добавляют меньшими порциями (0,1—0,05 мл). Полученные данные наносят на оси координат: на абсциссу — миллилитры рабочего раствора, на ординату — pH или потенциал. Получаемые при этом кривые совершенно аналогичны кривым объемного анализа (см. стр. 274—292, рис. 31—35).

Точка перегиба полученной кривой будет совпадать с точкой эквивалентности. Особенно резко перегиб кривой замечается при титровании сильных кислот сильными основаниями (рис. 31, стр. 274). Значительно менее ясно он выступает при титровании слабых кислот и слабых оснований (см. рис. 32 и 33, стр. 285 и 288). При титровании смеси сильной и слабой кислот вначале титруется сильная кислота, затем слабая. Резкого перелома в конце титрования сильной кислоты не замечается, так как после него идет титрование слабой кислоты и поэтому сглаживается резкость скачка, который наблюдается при титровании сильной кислоты в отсутствие слабой. При титровании такой смеси в конце титрования сильной кислоты наблюдается только небольшой перегиб кривой pH, который соответствует концу титрования сильной кислоты и началу титрования слабой. Такой же ход кривой pH наблюдается для случая титрования смеси слабого и сильного оснований сильной кислотой.

При титровании с хингидронным электродом точно отмеренное количество титруемой жидкости наливают в сосуд для титрования, прибавляют щепотку хингидрона и опускают в сосуд трубку с блестящим платиновым пластинчатым электродом. Над сосудом для титрования укрепляют бюретку с рабочим раствором. Сосуд с титруемой жидкостью включают в схему с потенциометром, соединяя с помощью электролитического проводника титруемый раствор с хингидронным электродом. После прибавления к титруемой жидкости каждый раз одного и того же объема рабочего раствора производят в течение одной минуты размешивание титруемой жидкости и затем обычным способом, как это описано при определении pH с потенциометром по хингидронному способу (стр. 444), производят отсчет. Применение хингидрона дает возможность довести титрование до pH = 8,5, т. е. до предела изменения окраски фенолфталеина.

При титровании растворов, содержащих большое количество растворенных солей, необходимо принимать во внимание солевую ошибку хингидронного электрода, которая связана с значительным смещением показаний pH у хингидронного электрода присутствующими растворенными солями.

### Титрование осаждаемых ионов

#### Титрование окислителей и восстановителей

Метод потенциометрического титрования, наряду с применением для титрования кислот и щелочей, можно распространить и на другие методы объемного анализа — осаждения и окисления-восстановления.

В качестве примеров метода осаждения могут служить случаи титрования раствором  $\text{AgNO}_3$  галоид-ионов ( $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ) отдельно или в смеси. В этих случаях в качестве электрода, опускаемого в раствор, подлежащий исследованию, берут серебряную пластинку. Вследствие разности потенциалов серебряного электрода и раствора, заключающего, например, ионы  $\text{Cl}'$  или  $\text{Ag}'$ , в момент окончания титрования хлор-иона замечается скачок потенциала, так как изменение потенциала связано с изменением концентрации катионов серебра и анионов хлора.

$$E = E_0 + 58 \text{ pAg}$$

и

$$E = E_0 + 58 \text{ pAgCl} - 58 \text{ pCl},$$

где  $\text{pAgCl} = -\lg \text{P}_{\text{AgCl}}$ .

Потенциометрическое титрование по реакциям осаждения применяется для определения цинка, меди, цианида, роданида, кобальта, никеля, кадмия.

Метод потенциометрического окислительно-восстановительного титрования основывается на скачке потенциала металлического (Pt) электрода в окислителе, возникающем при замене последним восстановителя. Этот резкий скачок потенциала можно наблюдать, например, при титровании раствора двухвалентного железа раствором  $\text{KMnO}_4$  с блестящим Pt-электродом. Этим методом можно определять марганец, уран, железо, титан, ванадий, висмут, медь, сурьму и олово. В качестве окисляющих жидкостей применяют растворы  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$ , а в качестве восстанавливающих растворов —  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{KJ}$ . Этим методом можно титровать в один прием также смеси нескольких восстановителей или окислителей, так как по окончании титрования каждой отдельной составной части замечаются скачки потенциала.

При потенциометрическом титровании обычно нет необходимости вычерчивать кривую титрования. Достаточно, прибавляя рабочий раствор равномерно одинаковыми порциями, заметить тот момент, когда электрометр (гальванометр) покажет *резкий скачок* в постепенном изменении разности потенциалов.

При титровании сильных кислот или оснований этот скачок колеблется в границах от 400 до 800 мв (для слабой кислоты, например уксусной, от 630 до 770 мв). Титрование *на скачок* можно вести и для смеси сильной кислоты со слабой или сильного основания со слабым, но в этом случае необходимо знать качественный состав титруемого раствора.

### § 3. Другие методы потенциометрического титрования

Кроме приведенного метода титрования *на скачок* с потенциометром применяют другие, более простые, приемы потенциометрического титрования.

#### Биметаллическая пара

В титруемый раствор погружают два различных металлических электрода, например, из платины и из вольфрама. Такая биметаллическая пара электродов будет показывать большую или меньшую разность потенциалов в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды. В этом случае достаточно включить в цепь лишь один гальванометр с добавочным сопротивлением; таким образом, отпадает необходимость в вспомогательном каломелевом электроде, в нормальном элементе и потенциометре. При этой простой схеме с непрерывным отсчетом показанием конца титрования является максимальное отклонение стрелки гальванометра с прибавлением капли рабочего раствора. Часто в цепь кроме электродов сопротивления и гальванометра включают <http://chemtop.ru> элемент или аккумулятор.



На рис. 53 показана схема приборов, применяемая, например, при анализе стали (для определения  $\text{Cr}$  и  $\text{V}$ , ср. стр. 380). Перед началом титрования сопротивление устанавливают таким образом, чтобы стрелка гальванометра находилась около середины шкалы, и затем титруют до резкого скачка стрелки влево без возврата в прежнее положение.

Для ознакомления с этим методом можно провести титрование бихромата калия раствором соли Мора. (Приготовление этого раствора см. стр. 365).

Исследуемый раствор, содержащий  $\sim 300\text{--}500 \text{ мг } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $4 \cdot 25 \cdot 0,1 \cdot 49 \approx 500$ ), разбавить в мерной колбе до  $100 \text{ мл}$ . Для титрования взять  $25 \text{ мл}$  этого раствора, прибавить  $20 \text{ мл}$   $2 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HCl}$ ) и  $5 \text{ мл}$   $25\%$ -ной фосфорной кислоты (или фосфата). Этот раствор поместить в стакан, погрузить вольфрамowo-платиновую пару электродов. Установить сопротивление так, чтобы стрелка гальванометра находилась около середины и титровать раствором соли Мора, хорошо перемешивая титруемый раствор, до резкого скачка стрелки без возврата в прежнее положение. Следует при титровании записывать показания гальванометра в зависимости от объема прибавленного рабочего раствора и начертить кривую.

Титр раствора соли Мора надо установить по навескам химически чистого  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в таких же условиях.

Аналогично можно определять содержание  $\text{Fe}^{++}$  в растворе, титруя его раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (этот раствор готовят из навесок х. ч.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и титр просто вычисляют). Методика титрования такая же.

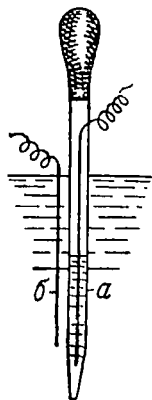


Рис. 54. Пара электродов для диффузионного титрования.

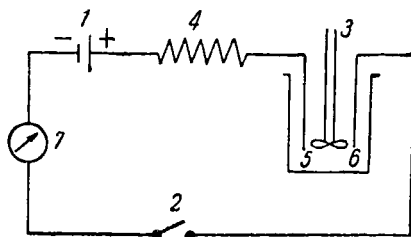


Рис. 53. Схема приборов потенциометрического некомпенсационного титрования.

1—аккумулятор (2а) или сухой элемент (1,3—1,45 а); 2—ключ; 3—мешалка; 4—сопротивление высокоомное, порядка  $25\text{--}50\,000 \text{ ом}$ ; 5—платиновый электрод; 6—вольфрамовый электрод; 7—гальванометр (например для пирометра) со шкалой  $16 \text{ ма}$ .

### Метод диффузионного титрования

Этот метод основан на том, что небольшая часть раствора, окружающая один из электродов (см. рис. 54—*a*), при каждом прибавлении рабочего раствора, оказывается отделенной от остального раствора, и таким образом этот электрод показывает потенциал, соответствующий концентрации предыдущей точки титрования. Другой же электрод *б* непосредственно опущен в исследуемый раствор. Перед добавлением следующей порции титруемого раствора, раствор из *a* резиновой грушей перемешивают с остальным раствором. Так как изменение концентрации около точки эквивалентности происходит скачком, то разница между потенциалами обоих электродов около точки эквивалентности — максимальная.

### Определение конечной точки титрования по полному прекращению тока

Этот метод можно осуществить различными приемами:

а) один из двух одинаковых электродов погружают в исследуемый титруемый раствор, другой — в раствор состава, соответствующего точке



эквивалентности; разница потенциалов между обоими электродами понижается в точке эквивалентности до нуля; схема приборов, как на рис. 53;

б) к двум платиновым электродам подводится небольшая разность потенциалов и используется поляризация и деполяризация их.

### Другие приемы

Приборы и методы потенциометрического титрования очень разнообразны. Среди различных методов для измерения электродвижущей силы и для определения нулевой точки получают применение *электронные радиолампы*, позволяющие, например, производить титрование с непрерывным отсчетом или автоматической записью изменения потенциала при титровании.

## Глава VI

### КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### § 1. Общие сведения

Под кондуктометрическим титрованием понимают такой метод количественного электрообъемного анализа, при котором точку эквивалентности определяют по электропроводности раствора.

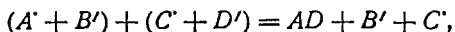
Такой метод титрования позволяет довольно точно определить малые концентрации вещества, так как именно для них электропроводность сильно зависит от концентрации.

Электропроводность — величина обратная сопротивлению — пропорциональна общей концентрации катионов и анионов, их валентности и их подвижности, т. е. скорости (обычно выражаемой в *см/сек*), с которой они могут передвигаться по направлению к электродам при падении потенциала в данном направлении в 1 в на 1 см.

Подвижность иона зависит, главным образом, от его размера (от диаметра гидратированного иона) и от вязкости растворителя. Для большинства ионов подвижности мало различаются и в водных растворах равны около 50; от этой величины значительно отличается подвижность ионов  $\text{OH}^-$  — 180 и  $\text{H}^+$  — 320.

Изменение электропроводности раствора при его титровании происходит как за счет изменения концентрации ионов, так и за счет замены ионов, имеющих одну подвижность, ионами с другой подвижностью.

Положим, например, что к раствору сильно разведенного электролита с ионами  $A'$  и  $B'$  прибавляют концентрированный раствор столь же сильно диссоциированного электролита с ионами  $C'$  и  $D'$ , который будет реагировать с первоначальным раствором по уравнению:



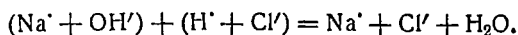
где  $AD$  — трудно или мало растворимое или недиссоциированное соединение. Суммарное количество положительных и отрицательных ионов будет все время одинаково: ионы  $A'$  в растворе связываются с добавленными ионами  $D'$  и заменяются равным количеством ионов  $C'$ .

Если объем раствора при титровании меняется незначительно, то и суммарная концентрация катионов и анионов не будет меняться. При этом, если подвижность ионов  $A'$  равна подвижности ионов  $C'$ , то электропровод-

ность исследуемого раствора не будет меняться до тех пор, пока не будет прибавлен избыток раствора  $CD$ . Начиная с этого момента, прибавляемые ионы  $D'$  перестают связываться. Количество ионов  $D'$  и  $C'$  по мере дальнейшего прибавления раствора  $CD$  все возрастает, и электропроводность увеличивается.

Если же подвижность  $A'$  больше подвижности  $C'$ , то электропроводность при титровании до точки эквивалентности уменьшается, а затем растет (см. рис. 58).

Таким способом можно титровать щелочь кислотой (например,  $\text{NaOH}$  соляной кислотой).



При этой реакции ион гидроксила связывается ионом водорода в практически недиссоциированную воду. Едкий натр, кроме катионов  $\text{Na}'$ , остающийся при реакции неизменными, содержит подвижные ионы гидроксила.

Гидроксильные ионы при прибавлении соляной кислоты постепенно исчезают, соединяясь с водородными катионами, и замещаются медленно передвигающимися анионами  $\text{Cl}'$ , вследствие чего электропроводность постепенно уменьшается. Как только количества щелочи и кислоты станут эквивалентными, прибавляемая в дальнейшем кислота перестанет нейтрализоваться, и быстро движущиеся катионы водорода, увеличиваясь в концентрации, будут увеличивать величину электропроводности. В нейтральной точке поэтому величина электропроводности имеет минимум, следовательно последний как раз и показывает конец титрования.

Если титруется мало диссоциированное соединение, то электропроводность раствора возрастает с самого начала. Обычно изменение электропроводности выражается двумя прямыми, пересекающимися в точке эквивалентности (см. ниже рис. 58).

При кондуктометрическом титровании точка эквивалентности определяется обычно с точностью в 0,5—1%.

Изменение температуры сильно влияет на электропроводность (2,5% на 1°), поэтому во время титрования необходимо поддерживать постоянную температуру.

## § 2. Определение электропроводности раствора

Для определения электропроводности растворов пользуются мостиком Уитстона, схема которого дана на рис. 55, где  $S$  — аккумулятор, соединенный с индуктором  $J$ ,  $AC$  — измерительная проволока из платины или манганина, разделенная на 1000 делений,  $B$  — подвижной контакт,  $W$  — сосуд с исследуемым раствором,  $R$  — реостат,  $T$  — телефон. Устанавливают  $B$  на минимум звука в телефоне  $T$ . Если, например, сопротивление  $AB = a$ ,  $BC = b$ , сопротивление раствора равно  $W$  и сопротивление реостата равно  $R$ , то при минимуме звука имеем соотношение:

$$a : b = W : R.$$

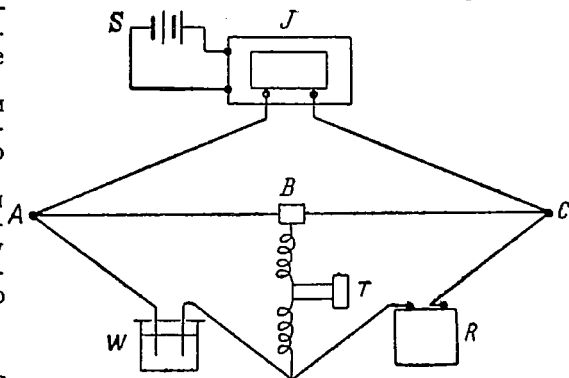


Рис. 55. Схема приборов для измерения электропроводности.

следовательно, т. к.  $b = 1000 - a$ , сопротивление исследуемого раствора

$$W = \frac{a}{1000 - a} \cdot R.$$

Если  $\frac{e}{q}$  — постоянная прибора, связанная с расстоянием между электродами ( $l$ ) и поверхностью их ( $q$ ), то электропроводность равна

$$\kappa = \frac{l}{W \cdot q} = \frac{l}{R \cdot q} \cdot \frac{1000 - a}{a}.$$

В качестве мостика удобно пользоваться барабанным мостиком Кольраша.

В качестве сосуда для титрования можно употреблять обыкновенный химический стакан на 100—150 мл с погруженным в него электродом.

В данном случае удобна простая форма электродов, изображенная на рис. 56, представляющих собой две платиновые проволоочки 1 и 2, разделенные друг от друга внизу стеклянным шариком 3, а сверху двумя стеклянными трубочками 4. Расстояние между двумя проволоочками во все время титрования должно быть строго постоянным.

Несколько более точные измерения дает применение специальных сосудов для измерения электропроводности (рис. 57), в которых помещены электроды не из проволоки, а из пластинок, имеющих большую поверхность, чем проволоочки. Таким

образом сила тока, проходящая через раствор, повышается. Электроды закреплены на определенном расстоянии друг от друга.

При применении дуговых электродов можно при титровании пользоваться мешалкой. Независимо от типа сосуда, платиновые электроды в них должны быть перед работой платинированы током от аккумулятора в течение 10—15 минут в растворе: в 100 мл  $H_2O$  2—3 г  $H_2PtCl_6$  и 0,02 г  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2C_2H_3O_2$ , а затем их делают анодом и отмывают электролизом в разбавленной сер-



Рис. 56 Электрод для кондуктометрии.

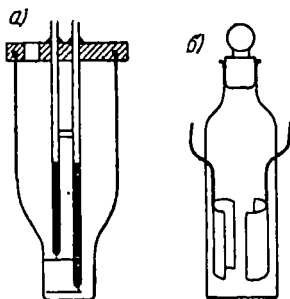


Рис. 57. Сосуды для кондуктометрии.

ной кислоте. Чтобы постоянная сосуда ( $\frac{l}{q}$ ) не изменялась при титровании, электрод не должен находиться близко к поверхности раствора; с другой стороны, рабочий раствор должен быть, примерно, в 20 или 100 раз более концентрированным, чем титруемый. Для прибавления рабочего раствора лучше всего пользоваться микробюреткой на 5 мл с делениями до 0,01 мл. Бюретка должна быть предварительно обезжирена хромовой смесью или смесью уксусной кислоты и двуххромовокислого калия.

Для выполнения кондуктометрического титрования раствора едкого натра соляной кислотой в сосуд отмеривают (пипеткой или бюреткой) определенное количество титруемой щелочи и доливают воды настолько, чтобы электрод был полностью погружен в раствор. Затем, пустив в ход мешалку (при пользовании дуговыми электродами) и индукционную катушку, передвигают подвижной контакт к середине, надевают телефон на уши и вводят в реостат  $R$  такое сопротивление, которое дало бы минимум звука. Более

точно минимум звука достигается передвижением контакта по мостику. Деление мостика, соответствующее минимуму звука, записывают. Затем, не снимая телефона с ушей, приливают из бюретки 1 мл кислоты. Тотчас же замечается усиление звука, и тогда опять с помощью подвижного контакта добиваются нового минимума звука и вновь записывают показание мостика. Так поступают и дальше. Сперва после каждой добавленной порции кислоты для достижения минимума звука приходилось передвигать подвижной контакт все время в одну сторону, например вправо, затем около точки эквивалентности после прибавки кислоты направление передвижения контакта приходится менять в обратную сторону. После изменения направления передвижения контакта достаточно для проверки прибавить только несколько миллилитров кислоты и опыт можно закончить.

При опыте необходимо, чтобы электроды ни в коем случае не колебались и температура, по возможности, держалась бы постоянной.

Данные опыта записывают следующим образом:

| Прибавлено<br>HCl (мл) | Положение<br>контакта, мм | Прибавлено<br>HCl (мл) | Положение<br>контакта, мм |
|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0                      | 525                       | 3                      | 542                       |
| 1                      | 540                       | 4                      | 527                       |
| 2                      | 555                       | 5                      | 513                       |

Эти результаты затем наносят на график (рис. 58). При этом по оси абсцисс наносят миллилитры HCl, а по оси ординат — положение подвиж-

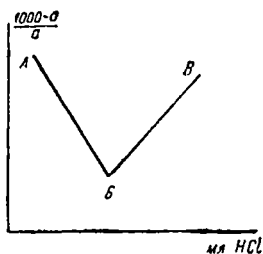


Рис. 58. Кривая кондуктометрического титрования едкого натра соляной кислотой.

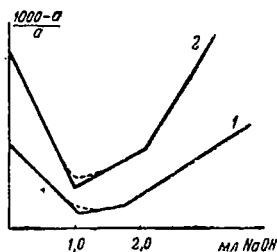


Рис. 59. Кривые кондуктометрического титрования соляной и уксусной кислот в смеси.

1. 0,02 н. HCl + 0,02 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруется 0,6 н. NaOH;
2. 0,1 н. HCl + 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруется 1,0 н. NaOH.

ного контакта. Соединив точки, получают две кривые, направление которых пересекается в одной точке. Если из точки пересечения этих кривых опустить перпендикуляр на ось абсцисс, то получается число миллилитров HCl, которое было необходимо для титрования взятого количества NaOH. При кондуктометрическом титровании смеси кислот, например, HCl и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кривая имеет вид трех пересекающихся прямых линий с двумя точками пересечения (рис. 59).

Для наблюдения изменений электропроводности при титровании вместо телефона можно применять и гальванометр. В этом случае вместо минимума звука наблюдают отклонения стрелки гальванометра. При этом отпадает необходимость при титровании передвигать контакт В мостика. В качестве источника тока вместо аккумулятора с индуктором может применяться ток от электросети с трансформатором и стабилизатором напряжения. Вместо гальванометра переменного тока можно применять обычный гальванометр постоянного тока, но в этом случае необходим выпрямитель и измерительный трансформатор.

## В. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА \*

## § 1. Общие сведения

Полярографический метод анализа дает возможность произвести качественное и количественное определение вещества путем электролиза анализируемого раствора с ртутным капельным электродом и последующей расшифровки, так называемой, вольт-амперной кривой, показывающей изменение силы тока с изменением приложенного напряжения во время электролиза.

В основе полярографического метода лежат следующие положения:

1. Для электровосстановления различных ионов требуется приложить различное напряжение, так как каждый ион имеет определенный, свойственный ему потенциал восстановления. Следовательно, потенциал восстановления иона может служить для *качественного* определения его.

2. Если на электроды, погруженные в раствор, подавать постепенно возрастающее напряжение, то сила тока каждый раз резко увеличивается в тот момент, когда достигается потенциал восстановления соответствующего иона, находящегося в растворе. При некоторых условиях увеличение силы тока пропорционально концентрации восстанавливаемого иона. В таком случае зависимость силы тока от концентрации может служить для *количественного* определения иона.

Полярографический метод анализа был разработан и предложен в 1922 г. физико-химиком Я. Гейровским (Прага). Позднее (1925 г.) Гейровский и Шиката сконструировали прибор, при помощи которого упомянутые вольт-амперные кривые можно автоматически заснять на фотобумагу. Авторы назвали прибор полярографом, соответственно сам метод определения — полярографическим.

Выполнение анализа заключается в следующем. Анализируемый раствор, соответствующим образом подготовленный, помещают в сосуд-электролизер с ртутными электродами. Анодом служит сравнительно большая покоящаяся поверхность ртути, катодом — капельки ртути, вытекающие из узкого капилляра. На электроды подают постепенно и непрерывно возрастающее напряжение; происходящее при этом изменение силы тока регистрируется гальванометром; получают кривую зависимости силы тока от приложенного напряжения.

Полученная кривая и есть вольт-амперная кривая или полярограмма; она имеет вид ступеней или волн. Положение волны на оси напряжения (абсцисса) дает качественную характеристику определяемого иона, а высота волны (ордината), обусловленная, так называемым, *диффузионным током*, \*\* пропорциональна концентрации иона в растворе и служит для количественного определения этого иона.

На рис. 60 показано как увеличивается сила тока, проходящего через раствор хлористого аммония с аммиаком, содержащий ионы кадмия, никеля, цинка и марганца, при постепенно увеличивающемся напряжении, подаваемом на ртутные электроды. Пока подаваемое напряжение не достигло величины, необходимой для восстановления иона кадмия, сила тока была очень малой (практически близкой к нулю), но как только началось восстановление иона кадмия, сила тока резко возросла и осталась потом постоянной пока приложенное напряжение не достигло потенциала восстановления иона никеля; те же явления повторились при восстановлении ионов цинка, марганца и аммония.

\* Этот раздел переработан его автором доц. С. П. Шайкиным.

\*\* *Диффузионным* током называется ток, который получается в результате восстановления определяемых ионов на капельном ртутном электроде (см. стр. 462)

Применение капельного ртутного электрода имеет принципиальное значение. Потенциал восстановления обуславливается не только природой восстанавливаемого иона, но и химической природой катода. Когда поверхность катода покрывается продуктами восстановления, его химическая природа меняется и получить воспроизводимый потенциал восстановления нельзя. На капельном ртутном электроде поверхность катода постоянно обновляется и потенциал восстановления остается строго определенным для каждого восстанавливаемого иона. Кроме того, благодаря большому перенапряжению водорода на ртутном электроде, последний можно использовать для определения ионов, имеющих более отрицательный потенциал восстановления, чем водородный ион. В последнее время в СССР, а также и за рубежом проводятся работы по замене ртутных электродов твердыми микроэлектродами.\*

Полярографическим методом можно определить не только катионы, но и некоторые анионы, а также молекулы, способные восстанавливаться на капельном ртутном электроде, например: иодноватую, бромноватую и т. п. кислоты, кислород, растворенный в воде, и др. Этим же методом можно произвести определения некоторых веществ, способных окисляться на капельном ртутном электроде, например: галоиды, двухвалентный хром, двухвалентное железо и др. Чтобы использовать капельный ртутный электрод в качестве анода, достаточно переменить полюса аккумулятора при подключении его к потенциометру.

Характерными особенностями полярографического метода являются:

- 1) большая чувствительность — этим методом можно определить вещество с концентрацией до  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  молей в литре;
- 2) возможность одновременного определения нескольких веществ без их предварительного разделения;
- 3) быстрота анализа — после подготовки раствора количественное определение длится всего несколько минут;
- 4) для анализа достаточно очень малое количество вещества, а также небольшие количества реактивов;

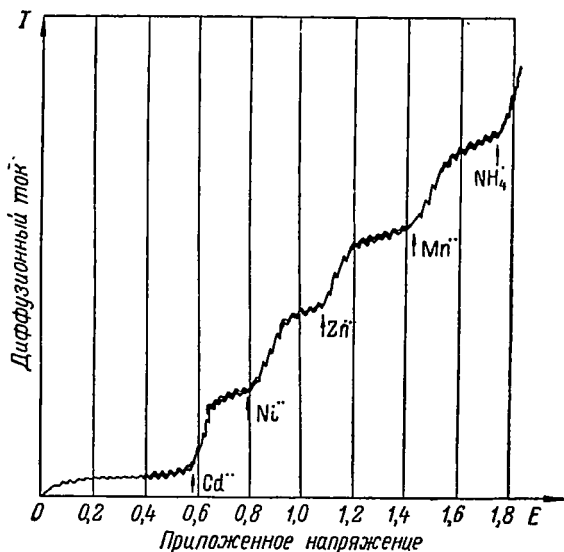


Рис. 60. Полярограмма раствора хлористого аммония с аммиаком, содержащего ионы:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

\* С. Д. Миллер. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II, стр. 551, изд. АН СССР (1943).

Е. М. Скобец и С. А. Качерова. Зав. лаб. 13, 2, 133 (1947).

Ю. С. Ляликов и В. И. Кармазин. Зав. лаб. 14, 2, 138 (1948).

С. К. Чирков. Зав. лаб. 14, 11, 1300 (1948).

5) объективность метода, так как вычисления производят на основе показаний гальванометра.

При определении очень малых количеств веществ, находящихся в виде примесей, полярнографический метод по точности превосходит весовой и объемный. Обычная точность полярнографического анализа  $\pm 2-5$  относительных процентов; в этом отношении его можно сравнить с колориметрическим методом.

Полярнографический метод анализа, благодаря своим особенностям, в частности — большой чувствительности, приобрел важное значение при определении малых количеств веществ, находящихся в виде примесей — „следов“.

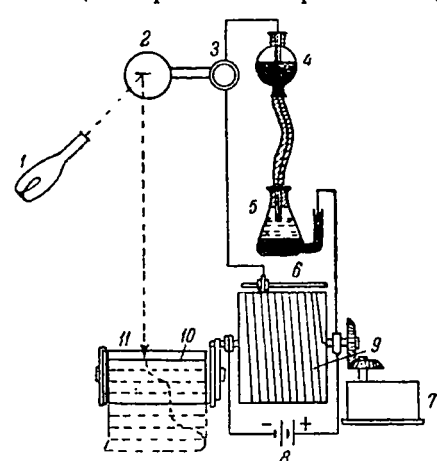
Метод нашел применение в различных областях промышленности — химической, пищевой, фармацевтической, черной металлургии и др.; наиболее широко его применяют при анализе цветных металлов и их сплавов; он нашел применение в ряде областей науки, например: геохимии, геологии, биохимии, медицине и др.

Полярнографический метод находит все возрастающее применение в анализе органических соединений. \* Этот метод применяют для определения качества некоторых красителей и других поверхностно-активных веществ (коллоидов и др.), способных подавлять „максимум“ (см. стр. 464) на полярнографических кривых.

Помимо химического анализа полярнографический метод находит применение в некоторых физико-химических исследованиях, например, для определения констант устойчивости комплексных соединений, констант произведения растворимости и др.

## § 2. Устройство и принцип действия полярографа

Схема полярографа представлена на рис. 61. Основная часть прибора — потенциометрический барабан 9 с девятнадцатью рабочими витками кон-



стантановой проволоки равного сечения, с общим сопротивлением 15—16 ом. На потенциометр от аккумулятора 8 подается напряжение в 4 или 2 в. При помощи небольшого реостата (на схеме не показан), включенного между потенциометром и аккумулятором, можно отрегулировать подаваемое на потенциометр напряжение так, чтобы падение напряжения на каждый виток было равно 200 мв при 4-вольтовом аккумуляторе или 100 мв при 2-вольтовом. В электролизер 5 \*\* помещают анализируемый раствор.

Анод присоединяют к положительному полюсу потенциометра. Анодом служит слой ртути, налитый на дно электролизера; такой анод называют *внутренним*. В настоящее время применяют чаще *внешний* анод. Последний представляет собой

Рис. 61. Схема устройства полярографа.

каломелевый электрод или сосуд, в который налит *индифферентный электролит* (см. стр. 462) и слой ртути.

\* О. Л. Капцан и М. Б. Нейман. ЖАХ, 5, 3, 178 (1950).

\*\* В качестве электролизеров применяют специальные сосуды различной конструкции, а в некоторых случаях — обыкновенные химические стаканчики.



Внешний анод соединяют с анализируемым раствором при помощи солевого мостика (электролитический ключ из агар-агара с раствором хлористого или азотнокислого калия). Такой анод имеет некоторые преимущества, в частности им достигается экономия ртути, так как этим анодом можно пользоваться для почти неограниченного количества определений.

Катодом служат мелкие капельки ртути, вытекающие из узкого капилляра, соединенного при помощи резиновой трубки с сосудом 4. Внутренний диаметр капилляра у выхода капли — около 0,03 мм, скорость капания — 1 капля в 2—4 сек. Ртуть в сосуде должна быть сухой, чистой, перегнанной в вакууме. Катод присоединяется к подвижному контакту 6. Между катодом и подвижным контактом включают высокочувствительный ( $10^{-9}$  а/мл/м) \* зеркальный гальванометр 2 и редуктор 3. Последний представляет собой шунт, при помощи которого часть тока, проходящего через электролит, отводят на гальванометр. При малой концентрации определяемого иона подбирают с помощью редуктора большую чувствительность гальванометра, чтобы получить достаточно удобную для измерения волну (не менее 8—10 мм); наоборот, при большой концентрации берут меньшую чувствительность \*\* гальванометра, чтобы волны определяемых ионов уместились на фотобумаге. Потенциометр вращается мотором 7 со скоростью 2—6 оборотов в минуту. При помощи механической передачи потенциометр приводит в движение барабан с фотобумагой. Последний помещен в неподвижный кожух 11, снабженный щелью 10, и вращается в 20 раз медленнее, чем потенциометр. Таким образом за один оборот барабана можно зафиксировать на бумаге явления, имеющие место при прохождении подвижного контакта по всей проволоке. Лампа осветителя 1 освещает зеркальце гальванометра 2, а отраженный тонкий луч света попадает на щель кожуха барабана.

Если подвижный контакт 6 поместить на начало потенциометрической проволоки и включить мотор, то, по мере движения контакта, напряжение, снимаемое с потенциометра и подаваемое на электроды, будет равномерно возрастать. Сила тока, проходящего через электролит, будет вначале мала и практически постоянна, пока не будет достигнут потенциал восстановления соответствующего иона, имеющегося в растворе. Зеркальце гальванометра в это время заметно не отклоняется, отраженный луч света засвечивает фотобумагу и „вычерчивает“ нижнюю, почти горизонтально идущую, ветвь кривой. Когда начинается восстановление иона, сила тока резко возрастает, зеркальце гальванометра резко отклоняется, луч света, скользя по щели, „вычерчивает“ вторую, почти вертикально идущую часть кривой; затем сила тока становится постоянной, пока подаваемое напряжение не достигнет потенциала восстановления другого иона, и тогда указанные явления вновь повторяются. После проявления фотобумаги получается поляrogramма.

При полном обороте потенциометра автоматически включается лампочка, освещающая щель, и на фотобумаге получается линия, фиксирующая величину приложенного напряжения (см. рис. 60).

Щель фотобарабана защищена от рассеянного света и снабжена заслонкой, которая открывается во время съемки. Такое устройство дает возможность производить полярографирование при свете; однако полярограф следует помещать в более темную часть комнаты.

Заряжать фотобарабан и вынимать поляrogramму для проявления надо в темноте или при красном свете.

\* Это означает, что при пропускании тока силой  $10^{-9}$  ампер, отраженный от зеркальца гальванометра луч света отклоняется на 1 мм на шкале, находящейся на расстоянии 1 м от зеркальца.

\*\* В полярографии чувствительностью гальванометра условно называют отношение силы тока, протекающего через гальванометр, к силе тока, протекающего через электроды.

Наряду с полярографами с фотозаписью полярограмм, в СССР были сконструированы и нашли широкое применение визуальные полярографы (такие приборы некоторые называют поляротрами). \* Визуальные приборы не имеют фотобарабана и мотора.

Повышение напряжения, подаваемого на электроды, достигается передвижением от руки подвижного контакта потенциометра. Изменение силы тока наблюдают визуально (глазом) на полупрозрачной шкале по движению

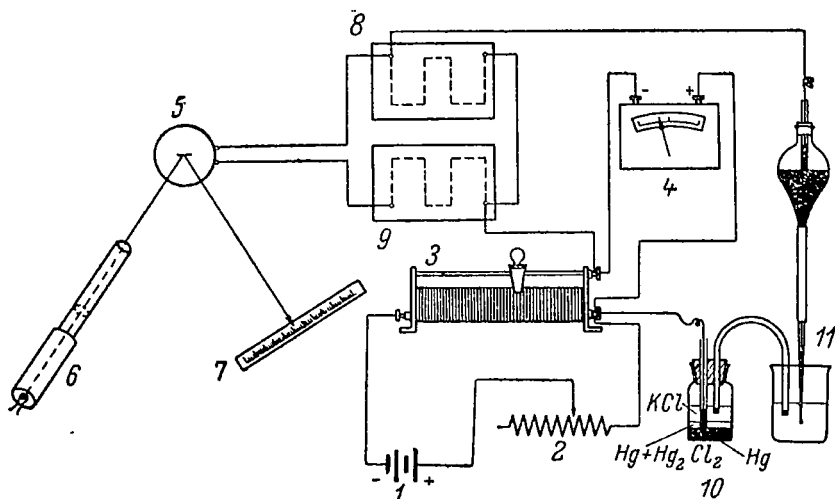


Рис. 62. Схема визуального полярографа с движковым реостатом в качестве потенциометра.

1—аккумулятор на 4в; 2—дополнительный реостат; 3—потенциометр; 4—точный вольтметр на 3в; 5—гальванометр; 6—осветитель; 7—шкала; 8—9—магазины сопротивлений; 10—каломелевый электрод; 11—капельный электрод.

луча света, отраженного от зеркальца гальванометра. Для получения полярограммы экспериментатор наносит на миллиметровую бумагу точки, отвечающие показаниям гальванометра, соответствующим подаваемому напряжению; нанесенные точки соединяют плавной кривой.

Простейшую установку визуального полярографа можно собрать в лаборатории, имея следующие приборы:

1. Потенциометр; таковым может служить или барабанный мостик, или измерительная проволока с одинаковым по всей длине поперечным сечением, или делитель напряжения, или, наконец, движковый реостат с сопротивлением 20—30 ом с хорошим подвижным контактом.

В последнем случае необходим точный вольтметр на 3—4 в, с ценой деления 20—40 мв.

\* И. А. Коршунов. Зав. лаб. 9, 7—8, 734 (1945).

И. А. Коршунов, А. П. Ростокин. Зав. лаб. 12, 3, 376 (1946).

П. Н. Терещенко. Зав. лаб. 13, 2, 235 (1947).

Д. А. Вихарев. Зав. лаб. 14, 5, 530 (1948).

А. Г. Стромберг, И. Е. Быков. Зав. лаб. 14, 11, 1380 (1948).

Гинцетмет. Министерство металлургич. пром., технич. управление. Описание визуального полярографа. Москва, 1950.

2. Зеркальный гальванометр с осветителем и шкалой; чувствительность гальванометра  $10^{-9}$  *а/мм/мг*; внутреннее сопротивление порядка 100—300 *ом*, критическое сопротивление порядка 500—2000 *ом* (критическое сопротивление должно быть в несколько раз больше внутреннего); период колебания (*T*) 3—7 *сек.*

3. Два декадных магазина сопротивления (штепсельные или курбельные) на 1000—10000 *ом* (в зависимости от критического сопротивления гальванометра).

4. Дополнительный движковый реостат с небольшим сопротивлением в 10—20 *ом* (или больше) с хорошим контактом.

На рис. 62 показана полярографическая установка, собранная из перечисленных приборов.

Магазины сопротивления являются шунтами. Один из них включается последовательно с гальванометром, другой — параллельно ему.

Для получения желаемой чувствительности гальванометра включенное сопротивление шунта должно отвечать формуле:

$$S = \frac{R_p}{R_p + R_s + R_g},$$

а сумма сопротивлений  $R_p + R_s + R_g$  должна быть равна  $R_{кр.}$ , где:  $S$  — чувствительность гальванометра;  $R_g$  и  $R_{кр.}$  соответственно внутреннее и критическое сопротивление гальванометра;  $R_p$  — сопротивление, включаемое параллельно;  $R_s$  — включаемое последовательно.

Соответственно характеристике гальванометра ( $R_g$  и  $R_{кр.}$ ) высчитывают сопротивления, которые надо включить параллельно и последовательно, чтобы получить различную чувствительность гальванометра и составляют таблицу на 10—12 позиций.

### § 3. Теоретические основы полярографического метода анализа

Качественное определение в полярографическом анализе, как указывалось, основано на определении потенциала восстановления иона. Потенциал восстановления иона предопределяет положение волны (изгиба) на вольт-амперной кривой. Следовательно, для качественного определения иона надо установить по вольт-амперной кривой потенциал, при котором произошло восстановление или напряжение, при котором получился изгиб на кривой.

Поэтому рассмотрим уравнение вольт-амперной кривой.

Для того, чтобы на электроде произошло восстановление иона, например в простейшем случае, восстановление иона до металла по уравнению:



необходимо приложить к электродам напряжение  $E$ . Это напряжение складывается из напряжения разложения, равного алгебраической разности электродных потенциалов, т. е. скачков потенциалов, возникающих на границах анод | электролит и катод | электролит, и напряжения, необходимого для преодоления сопротивления раствора.

Поэтому:

$$E = (E_a - E_k) + IR, \quad (2)$$

где:  $E$  — приложенное напряжение,  $E_a$  — потенциал анода,

$E_k$  — потенциал катода,  $R$  — сопротивление раствора,

$I$  — сила тока, проходящего через электролит.

Сила тока  $I$ , вследствие малой концентрации восстанавливаемого иона, очень мала (не выше  $10^{-6}$  *а*), а сопротивление раствора  $R$  не превышает

1000 ом, так что произведение  $IR$  настолько мало, что им можно пренебречь и принять:

$$E = E_a - E_K. \quad (3)$$

Как уже было указано при описании электродов, применяемых в полярографии, поверхность анода очень велика по сравнению с поверхностью катода (капли).

Поэтому в процессе электролиза катод подвергается поляризации, а потенциал анода ( $E_a$ ) остается практически постоянным и его можно условно принять за нуль, тогда уравнение (3) принимает вид:

$$E = -E_K \quad (4)$$

Таким образом приложенное напряжения в этих условиях характеризует потенциал катода.

При электролизе с ртутным катодом выделяющийся металл образует амальгаму. По уравнению Нернста (стр. 413) зависимость потенциала катода от концентрации выражается равенством

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{KC}{[Me^{n+}]}, \quad (5)$$

где:  $K$  — константа для данного металла,  $C$  — концентрация металла в амальгаме,  $[Me^{n+}]$  концентрация ионов металла в растворе,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $n$  — валентность восстанавливаемого иона,  $F$  — число Фарадея.

По закону Фарадея количество выделенного металла пропорционально силе тока  $I$ , следовательно:

$$C = K_1 I. \quad (6)$$

Подставив значение  $C$  из уравнения (6) в уравнение (5), получим:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K \cdot K_1 I}{[Me^{n+}]} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2 I}{[Me^{n+}]}. \quad (5')$$

Решив уравнение, получим для силы тока  $I$  выражение:

$$I = \frac{[Me^{n+}]}{K_2} \cdot e^{-\frac{EnF}{RT}} \quad (7)$$

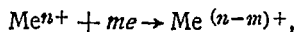
где:  $e$  — основание натуральных логарифмов.

Таким образом уравнение (7) вольт-амперной кривой, выражающееся показательной функцией, показывает, что эта кривая не имеет резкого излома. Действительно, как видно из рис. 60, она имеет S-образную форму с изгибами в начале и в конце.

В связи с отсутствием резкого излома кривой Гейровский предложил вычислять потенциал катода относительно точки касания, получающейся при проведении касательной под углом в  $45^\circ$  к нижнему закруглению кривой. Но такой способ определения потенциала имеет недостаток, который заключается в том, что с изменением концентрации восстанавливаемого иона его потенциал изменяется. По уравнения Нернста при изменении концентрации иона в 10 раз потенциал восстановления его при комнатной температуре ( $20^\circ$ )

меняется на величину  $\frac{0,058}{n}$  вольт, где  $n$  — валентность иона. Дальнейшие исследования Гейровского и Ильковича показали, что потенциал полувольны, т. е. потенциал электрода при силе тока, равной половине диффузионного тока, не зависит от концентрации восстанавливаемого иона,

Действительно, если рассматривать процесс электро-восстановления иона от высшей валентности до низшей по схеме:



то электродный потенциал процесса равен:

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}^{(n-m)+}]} + K. \quad (8)$$

При равенстве концентраций

$$[\text{Me}^{n+}] = [\text{Me}^{(n-m)+}],$$

или, когда восстанавливается половина всего количества вещества, отношение этих концентраций равно единице, логарифм отношения равен нулю и  $E = K$ , т. е. электродный потенциал имеет постоянную величину, равную нормальному окислительно-восстановительному потенциалу.

В частном случае восстановления на капельном ртутном электроде, в момент (в точке на вольт-амперной кривой), отвечающий половине диффузионного тока, очевидно, происходит восстановление половины того количества вещества, которое восстанавливается, когда диффузионный ток достигает полной величины. При уменьшении или увеличении концентрации восстанавливаемого вещества изгибы на полярографической волне вниз и наверху несколько меняют положение, а средняя точка остается на своем месте.

Как это видно из рис. 63, значение потенциала полуволны кадмия, независимо от его концентрации, остается постоянным и лежит на прямой (A), перпендикулярной оси абсцисс; значение же потенциала восстановления лежит на прямой (B), находящейся под некоторым углом. Таким образом, средняя точка кривой или потенциал полуволны является наиболее характерной величиной, не зависящей от концентрации восстанавливаемого иона (и других условий.)

Поэтому для качественной характеристики восстанавливаемого иона стали пользоваться потенциалом полуволны.

Потенциалы полуволн для большинства элементов даны в соответствующих таблицах справочников.\*

Для определения количественного содержания ионов в растворе, как уже указывалось, служит высота волны или диффузионный ток. На капельном ртутном электроде происходят следующие процессы. Когда приложенное напряжение достигает потенциала восстановления соответствующего иона, имеющегося в растворе, то этот ион, находящийся на поверхности ртутной капли, восстанавливается. У поверхности капли происходит обеднение раствора ионами восстанавливаемого вещества, и ионы этого вещества из

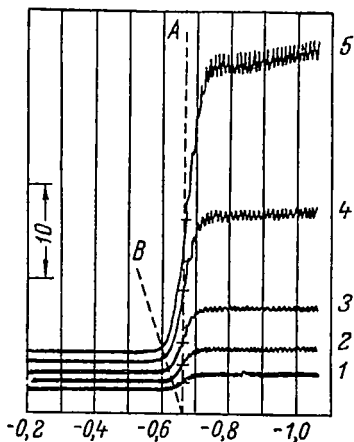


Рис. 63. Полярограмма сернокислого кадмия на фоне 0,1 н. раствора хлористого калия.

Концентрация кадмия в *мол.л.*:

1— $2,8 \cdot 10^{-4}$ ; 2— $5,6 \cdot 10^{-4}$ ;  
3— $1,1 \cdot 10^{-3}$ ; 4— $2,5 \cdot 10^{-3}$ ; 5— $5 \cdot 10^{-3}$ .

\* Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы для химиков, стр. 224. Госхимиздат, 1947.

Справочник химика, т. III, стр. 565. Госхимиздат, 1952.

раствора подходят к капле ртути. При установившемся равновесии между количеством ионов, восстановленных и продиффундировавших к капле ртути, ток становится постоянным, зависящим только от концентрации ионов в растворе; этот ток носит название *диффузионного тока*.

Следует еще иметь в виду, что восстанавливающиеся ионы могут достигнуть поверхности электрода не только благодаря диффузии, — они могут передвигаться (мигрировать) под влиянием электрического поля, создаваемого электродом. В таком случае ток, возникающий в цепи (предельный ток), будет состоять из диффузионного тока, получающегося благодаря разряда ионов, диффундирующих к электроду, и *миграционного* тока, получающегося благодаря разряда ионов, мигрирующих к электроду. Но только диффузионный ток пропорционален концентрации ионов, поэтому для количественных определений необходимо исключить „миграционный“ ток. Последнее достигается тем, что в анализируемый раствор вносят, так называемый, *индифферентный электролит* или *фон* (см. ниже). Ионы индифферентного электролита восстанавливаются при потенциале значительно более отрицательном, чем определяемые ионы, и концентрация ионов фона в десятки, сотни раз больше концентрации определяемых ионов. Так как под влиянием электрического поля к электроду передвигаются все ионы, имеющие заряд, противоположный заряду электрода, то количество определяемых ионов, передвигающихся под влиянием поля (мигрирующих), будет ничтожно мало по сравнению с количеством диффундирующих ионов. В результате практически на электроде восстанавливаются лишь те ионы, которые диффундируют к этому электроду. В таком случае предельный ток получается равным диффузионному току.

Зависимость диффузионного тока от концентрации восстанавливающегося иона выражается формулой Ильковича:

$$i_d = 0,627 \, n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}, \quad (9)$$

где:  $i_d$  — диффузионный ток,

$n$  — валентность восстанавливающегося иона,

$D$  — коэффициент диффузии „ „ „

$C$  — концентрация „ „ „

$m$  — масса ртути, вытекающая из капилляра в единицу времени,

$t$  — период капания (время жизни капли).

Этой формулой можно воспользоваться для вычисления силы тока и для определения концентрации восстанавливающегося иона.

Из всех величин, входящих в формулу (9) наиболее трудно определяется коэффициент диффузии ( $D$ ). Поэтому на практике для установления концентрации определяемого иона обычно полярографируют анализируемый раствор и стандартный, содержащий известное количество определяемого иона, и, путем сравнения высот волн обоих растворов, вычисляют количественное содержание анализируемого вещества.

## § 4. Условия полярографического анализа

Из важнейших условий полярографического анализа необходимо отметить следующие:

1. Определяемый ион (молекула) должен обладать способностью восстанавливаться на капельном ртутном катоде или окисляться на таком же аноде.

2. Анализируемый раствор должен содержать помимо определяемых элементов индифферентный электролит или фон.

В качестве фона обычно применяют различные соли, кислоты, основания. Фон играет чрезвычайно важную роль, выполняя ряд функций, а именно:

а) фон исключает, как указано выше миграционный ток; б) фон часто



раздвигает волны элементов, потенциалы восстановления которых одинаковы или очень близки. В интервале напряжения 2—2,5 в происходит восстановление нескольких десятков ионов, при этом потенциалы полуволн некоторых из них так близки, что при совместном присутствии этих ионов их волны совпадают. Подбором соответствующего фона часто удается изменить потенциалы восстановления и получить на полярограмме отдельные волны. При анализе неорганических веществ это имеет место, обычно, когда фон образует с определяемым ионом комплексное соединение; при анализе органических соединений такое влияние оказывает изменение pH анализируемого раствора. *Пример:* на фоне хлористого калия потенциалы восстановления цинка и никеля столь близки, что их волны совпадают, в растворе же соли аммония с аммиаком потенциалы полуволн этих элементов отличаются, примерно, на 400 мв; в таком растворе оба элемента определяются и при совместном присутствии; в) фон определяет границы полярограммы — анион определяет начало волны, катион конец полярограммы; г) состав и концентрация фона часто влияют на высоту волны.

Практика полярографического анализа выработала некоторые рецепты фонов для определения многих элементов. Однако разработку методики анализа какого-либо продукта начинают обычно с подбора надлежащего индифферентного электролита, на фоне которого получаются хорошо выраженные волны определяемого элемента, линейная зависимость высоты волны от концентрации этого элемента, устранение мешающего действия других ионов, имеющих в растворе и т. д.

Иногда основным электролитом может служить сам анализируемый раствор. Так, например, кадмий и свинец, находящиеся в виде примесей в цинке, можно определить непосредственно в растворе анализируемого образца. Это возможно потому, что, во-первых, потенциал восстановления цинка более отрицательный, чем потенциал определяемых примесей, во-вторых, концентрация ионов цинка значительно больше концентрации ионов кадмия и свинца. Таким образом, в данном случае соль цинка является фоном.

3. Одновременное определение нескольких элементов в одном растворе производится довольно легко, если потенциалы полуволн этих элементов отличаются между собой на величину не менее 200—150 мв и концентрации их не сильно отличаются между собой. В таких случаях можно получить на одной кривой несколько хорошо выраженных и измеримых волн.

Менее отрицательный элемент можно определить в присутствии более отрицательного элемента, если концентрация последнего даже во много раз превышает концентрацию первого. Для определения же более отрицательного элемента в присутствии менее отрицательного концентрация последнего не должна превышать концентрацию первого больше, чем в 5—6 раз.

Например, медь, свинец, кадмий можно определить в присутствии больших количеств цинка, тогда как небольшие количества марганца, в присутствии больших количеств цинка, определить нельзя.

4. Полярографическому определению ионов в определенном интервале напряжений мешает молекулярный кислород, растворенный в электролите, так как кислород способен восстанавливаться на капельном ртутном электроде, давая две волны. Одна волна получается в начале полярографической кривой, вторая около — 0,8 в. Чтобы кислородные волны не мешали определению других элементов в указанном интервале напряжений, кислород удаляют из исследуемого раствора, продувая инертный газ (азот, водород) или добавляя сульфит натрия. В первом случае при полярографировании применяют специальные электролизеры с вводом и выводом для продуваемого газа, во втором случае можно пользоваться небольшими открытыми стаканчиками.

Второй способ проще первого, но он не применим в кислых растворах и когда определяемый ион дает с сульфит-ионом осадок.



5. На полярографической кривой часто получается максимум — аномальное повышение диффузионного тока, который мешает точному измерению высоты волны. Для устранения этого явления в полярографируемый раствор прибавляют 1—2 капли разбавленного раствора поверхностно активного вещества, способного подавлять максимумы, например агар-агара, желатины, столярного клея, метилового красного и др.

Количественное содержание искомого элемента в анализируемом растворе определяют путем сравнения высот волн, получаемых при полярографировании анализируемого и стандартного (т. е. содержащего известное количество искомого элемента) растворов.

Измерение высоты волны удобно производить таким образом (рис. 64):

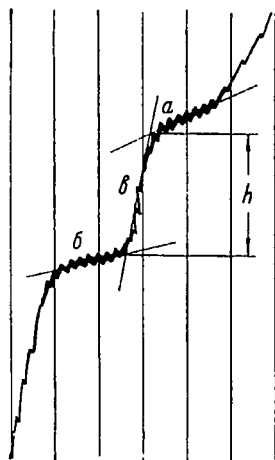


Рис. 64. Измерение высоты волны.

По первому методу полярографируют отдельно определенный объем анализируемого раствора и такой же объем стандартного раствора. В данном случае вычисление количества искомого вещества в анализируемом растворе производят по формуле:

$$x = \frac{a \cdot h_x}{h_{\text{ст}}}, \quad (11)$$

где:  $x$  — количество вещества в анализируемом растворе,

$a$  — „ „ „ в стандартном „

$h_x$ ,  $h_{\text{ст}}$  — то же, что в формуле (10)

По второму методу полярографируют анализируемый раствор, затем

\* Т. е. линию зубчатой формы, которая получается вследствие колебания зеркала гальванометра относительно равновесного положения при изменении размера капли.

прибавляют точно измеренный объем стандартного раствора и вновь полярографируют. Вычисления производят по формуле:

$$x = \frac{a \cdot h_x}{h_{\text{общ}} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_x} - h_x}, \quad (12)$$

где:  $V_x$  — объем анализируемого раствора,

$V_{\text{общ}}$  — " " " " " вместе с добавленным стандартным раствором,

$h_x$  — высота волны при первом измерении,

$h_{\text{общ}}$  — " " " " " втором " "

Остальные обозначения те же, что в предыдущих формулах.

При полярографировании тем или другим методом необходимо соблюдать следующие условия. При методе сравнения основной электролит стандартного раствора должен быть таким же, как и в анализируемом растворе. Концентрации искомых элементов в обоих растворах должны быть близки между собой. При методе добавления объем добавляемого стандартного раствора должен быть небольшим (от 10 до 50%) по отношению к объему анализируемого раствора, а количество искомого вещества в нем должно быть близким к тому, которое содержится в объеме анализируемого раствора.

В обоих случаях полярографирование исследуемого и стандартного растворов необходимо производить при одинаковых условиях, т. е. при одной и той же температуре, с одним и тем же капилляром, с одинаковой скоростью капания ртути и при той же чувствительности гальванометра.

При серийных анализах удобно пользоваться калибровочными прямыми.

Для получения калибровочной прямой полярографируют при одинаковых условиях равные объемы нескольких стандартных растворов, которые отличаются по концентрации определяемого вещества, но имеют одинаковый состав и концентрацию фона.

Результаты определений наносят на график, причем высоты волн откладывают по оси ординат, концентрации — по оси абсцисс.

Измерив высоту волны анализируемого раствора, легко вычислить по графику содержание определяемого элемента.

Фон стандартных растворов, снимаемых для получения калибровочной прямой, должен иметь такой же состав и такую же концентрацию, какие имеет анализируемый раствор. Концентрации определяемого вещества в стандартных растворах подбирают так, чтобы в интервале графика поместились высоты волн анализируемых растворов данной серии.

## § 5. Примеры полярографических определений

1. Приготовить в качестве фона раствор, содержащий 0,8 г-экв/л хлористого аммония, 0,4 г-экв/л аммиака, 0,01% желатин и произвести следующие опыты:

а) внести по 5 мл фона в 7 стаканчиков емкостью 40—50 мл; во 2-й стаканчик прибавить 1 мл раствора меди с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  г/мл, в 3-й — 1 мл раствора кадмия, в 4-й — никеля, в 5-й — цинка, в 6-й — марганца с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  г/мл соответствующего иона, в 7-й — по 1 мл раствора всех пяти перечисленных ионов; растворы в первых шести стаканчиках разбавить водой до 10 мл. Все приготовленные растворы полярографировать при чувствительности гальванометра 1/50—1/100. Перед тем как полярографировать внести в раствор несколько кристалликов сульфата натрия. Пользоваться внешним анодом, соединив его с полярографируемым раствором при помощи солевого мостика. В качестве внешнего анода взять либо каломелевый электрод, либо сосуд, в который помещают слой ртути и раствор фона, разбавленный пополам с насыщенным раствором сульфата

натрия. Растворы полярографировать в указанном выше порядке; помещать кривые одну над другой, отступая по 1 см вверх и влево от предыдущей;

б) поместить в 5 стаканчиков по 5 мл фона и внести различные количества раствора кадмия с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  г/мл, а именно 1, 2, 3, 4 и 5 мл; растворы первых 4-х стаканчиков разбавить водой до объема 10 мл. Полярографировать растворы после добавления сульфита натрия, как указано в предыдущем опыте; измерить высоты волн и построить калибровочную прямую.

2. Поместить в электролизер, снабженный вводом и выводом для газа, 0,001 н. раствор хлористого калия и полярографировать (получатся волны кислорода с максимумом). Прибавить 1—2 капли 0,5% раствора желатинны и вторично полярографировать (исчезнет максимум). Пропустить в раствор в течение 20—25 минут газообразный водород или азот и вновь полярографировать (исчезнет волна кислорода).

## § 6. Пример полярографического анализа

### Определение меди, кадмия, никеля, цинка и марганца в металлическом свинце \*

Навеску в 10 г мелко нарезанного свинца растворяют в азотной кислоте (12 мл, плотн. 1,4), разбавляют водой (30—40 мл) и переносят количественно в мерную колбу емкостью в 100 мл; добавляют серной кислоты (6 мл кислоты плотн. 1,84 и 9 мл воды) и доводят водой до метки. Затем аликвотную часть раствора — 50 мл выпаривают досуха в чашке.

Сухой остаток смачивают несколькими каплями разбавленной серной кислоты, прибавляют 10—15 мл горячей воды, дают раствору несколько минут постоять, прибавляют 5 мл 4 н. раствора хлорида аммония, нейтрализуют по метилоранжевому несколькими каплями аммиака и, сверх того, прибавляют 5 мл 2 н. раствора аммиака. Раствор переносят количественно в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают водой до метки, 10 мл этого раствора переносят в небольшой стаканчик емкостью 30—40 мл, прибавляют кристаллик сульфита натрия, 2 капли 0,5%-ного раствора столярного клея и полярографируют от 0 в на потенциометре при чувствительности гальванометра 1/25.

Прибавляют в стаканчик определенный объем стандартного раствора, содержащего известные количества (от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  г) соответствующих ионов, и вновь полярографируют. После проявления полярограммы и измерения высот волн производят вычисления по формуле (12).

При одновременном анализе нескольких образцов можно применить метод сравнения или воспользоваться калибровочными прямыми.

## § 7. Амперометрическое или полярометрическое титрование

Амперометрическое титрование связывают с полярографическим методом по следующим двум причинам:

1. При амперометрическом титровании пользуются полярографической установкой.

2. Амперометрическое титрование, так же как и полярографический анализ, основано на изменении диффузионного тока с изменением концентрации определяемого иона в растворе.

Сущность метода амперометрического титрования заключается в следующем: анализируемый раствор титруют реактивом — осадителем, наблю-

\* С. П. Шайкин, Зав. лаб. 8. 6. 567 (1939).

дают за изменением величины диффузионного тока с увеличением количества прибавленного реактива. В эквивалентной точке получается минимальный ток. По объему титрованного раствора, израсходованного чтобы достигнуть эквивалентной точки, определяют количество искомого вещества в растворе.

Техника амперометрического титрования.

Анализ проводят на полярографе. Удобно пользоваться визуальным прибором, в частности, достаточно собрать установку, показанную на рис. 62. Гальванометр можно применить зеркальный с шунтом или стрелочный с чувствительностью  $10^{-6}$  *амп/мм/м*. Катодом служит капельный ртутный электрод. Применяют и платиновый микроэлектрод. \*

Анодом служит *внутренний* или *внешний* ртутный электрод (см. стр. 457). Электролизеры применяют такие же как при полярографических определениях; в электролизер опускают кончик микробюретки с титрованным раствором; электролизер часто еще снабжают ручной или механической мешалкой.

Анализируемый раствор помещают в электролизер, подают напряжение несколько большее чем требуется для восстановления определяемого вещества, или осадителя, или их обоих; это напряжение поддерживают постоянным во время титрования. Прибавляют из микробюретки по небольшому объему осадителя, перемешивают раствор, отмечают на миллиметровой бумаге показания гальванометра (в условных единицах) на оси ординат, а на оси абсцисс — количество *мл* осадителя.

В некоторых случаях производят титрование без наложенного извне напряжения. Так поступают в тех случаях, когда электродвижущая сила (э. д. с.) элемента, образованного анализируемым раствором и каломелевым электродом достаточна для процесса восстановления.

При амперометрическом титровании возможны главным образом следующие случаи:

1. При наложенном напряжении анализируемый ион восстанавливается, а осаждающий ион рабочего раствора не восстанавливается. Примером

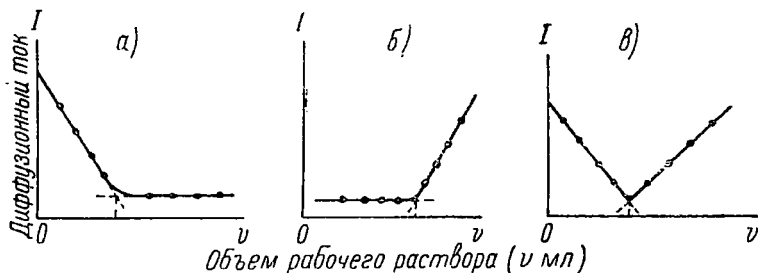


Рис. 65. Кривые амперометрического титрования.

может служить титрование ионов свинца раствором оксалат-иона. В данном случае по мере прибавления оксалат-иона диффузионный ток свинца будет уменьшаться, пока не достигнет в точке эквивалентности минимального значения, отвечающего диффузионному току раствора оксалата свинца (рис. 65-з).

\* И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн. Полярография, стр. 455. Госхимиздат, 1948. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешова. Зав. лаб. 16, 6, 650 (1950).

2. При наложенном напряжении восстанавливается осаждающий ион, анализируемый же — не восстанавливается; например, при титровании сульфат-иона ионами свинца или бария. В данном случае диффузионный ток будет постоянным и минимальным до точки эквивалентности; с появлением незначительного избытка иона осадителя диффузионный ток возрастет и будет увеличиваться, по мере прибавления осадителя (рис. 65-б).

3. При данном наложенном напряжении могут восстанавливаться ионы как анализируемого вещества, так и осадителя; например, при титровании иона свинца хромат-ионом при наложенном напряжении больше 1 вольта. В данном случае, по мере прибавления осадителя, диффузионный ток свинца будет уменьшаться; в точке эквивалентности он будет минимальным, а затем вновь будет увеличиваться за счет восстановления хромат-иона (рис. 65-в).

На график наносят по 3—4 значения диффузионного тока до точки эквивалентности и после нее; через найденные точки проводят две прямые линии до их взаимного пересечения; точка пересечения, спроектированная на ось абсцисс, отвечает точке эквивалентности. При таком методе нахождения точки эквивалентности нет надобности вносить поправку на растворимость осадка.

Чтобы уменьшить влияние разбавления раствора применяют осадитель с концентрацией в 10—20 раз большей чем концентрация анализируемого раствора.

Метод амперометрического титрования имеет ряд преимуществ перед обычным титрованием, из которых можно отметить следующие:

1. Метод более чувствительный, поэтому можно определять вещества при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  —  $1 \cdot 10^{-4}$  *мол/л* с большей точностью чем обычным титрованием.

2. Для анализа достаточно иметь небольшие количества вещества и небольшое количество реактива.

3. Можно титровать окрашенные растворы, в которых при титровании обычным методом нельзя увидеть изменение окраски индикатора.

4. Можно определять такие вещества, которые не способны восстанавливаться на электроде (следовательно полярографическим методом не определяются), но реагируют с веществом, способным восстанавливаться.

5. Определения производят быстро.

Метод амперометрического титрования применяют для определения анионов, а также — катионов.

Разработаны методы определения различных элементов, напр.: марганца, хрома, ванадия, никеля в черных металлах \*, магния, молибдена, никеля, цинка и меди в алюминиевых сплавах \*\*, меди, никеля и цинка в электролитах гальванических ванн \*\*\*, \*\*\*\*; цинка в латуни и бронзе \*\*\*\*; аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в электролитах гальванических ванн, ваннах анодирования, фторосолях и алюминатных растворах б\*, в\*, воднорастворимой фосфорной кислоты в суперфосфатах б\* и многих других.

\*. Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова, Е. А. Сорочинский. ЖАХ, 6, 2, 105 (1951). Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешова. Зав. лаб. 16, 6, 650 (1950). Е. И. Гренберг, М. Я. Генис. Зав. лаб. 16, 8, 1002 (1950).

\*\*. З. С. Мухина. Зав. лаб. 14, 10, 1194 (1948).

б\*. Н. Г. Човник, Н. Н. Кузьмина, А. И. Галкина, Б. Я. Старик. Зав. лаб. 15, 5, 517 (1949).

4\*. А. А. Попель и А. Т. Марунина. Зав. лаб. 16, 6, 658 (1950).

в\*. К. А. Васильева и С. Я. Гецова. Зав. лаб. 15, 12, 1414 (1949).

б\*. В. Ф. Торопова и Г. С. Яковлева. ЖАХ, 1, 5—6 290 (1946).

## Пример амперометрического титрования свинца бихроматом.

а) С наложенной э. д. с.

Поместить в стаканчик точный объем (25 мл) 0,005 м раствора свинца, прибавить нитрата калия, чтобы раствор был 0,01 н. относительно этой соли, опустить в стаканчик капельный электрод, соединить раствор солевым мостиком с внешним анодом, наложить напряжение 1 в, титровать из микробюретки 0,05 м. раствором хромпика; раствор прибавлять по 0,5 мл и перемешивать от руки стеклянной палочкой после прибавления каждой порции полученная кривая будет напоминать рис. 65-в.

б) Без наложенной извне э. д. с.

Поместить определенный объем 0,005 м. раствора свинца (25 мл) в стаканчик, прибавить ацетатный буфер, чтобы раствор имел  $\text{pH} \sim 4,2$ , опустить капельный электрод в стаканчик, соединить раствор солевым мостиком с каломельным электродом, титровать 0,05 м. раствором хромпика как в случае а; полученная кривая будет напоминать рис. 65-б.

Желающим познакомиться подробнее с полярографическим анализом и амперометрическим титрованием можно рекомендовать следующую литературу:

1. Я. Гейровский. Полярографический метод, теория и практическое применение. ОНТИ, 1937.

2. Я. Гейровский. Техника полярографического исследования. Изд. Ин. Лит. 1951.

3. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. I и II, изд. АН СССР 1939 и 1943.

4. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа. Металлургиздат, 1951.

5. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн. Полярография. Госхимиздат, 1948.

6. И. М. Кольтгоф и Г. А. Лайтнинен. Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. Гос. изд. ин. лит. 1947.

---

## IV. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### А. КОЛОРИМЕТРИЯ

#### Глава I

#### ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ КОЛОРИМЕТРИИ

#### § 1. Введение

Ряд химических превращений, связанных с образованием окрашенных растворов и осадков, имеет широкое применение в области качественного химического анализа. Достаточно указать на столь чувствительную реакцию для открытия иона железа, как образование недиссоциированного окрашенного в красный цвет роданового железа, растворимого в воде и в этиловом эфире, или на реакцию образования темносинего комплекса иона меди при взаимодействии водного раствора аммиака с растворами солей меди.

Степень окраски раствора, содержащего окрашенное вещество, зависит от его концентрации и увеличивается с возрастанием концентрации растворенного окрашенного вещества. Точно так же с увеличением толщины слоя раствора окрашенного вещества наблюдается увеличение степени окраски.

Указанная зависимость позволила ряд химических превращений, связанных с образованием окрашенных растворов или осадков, применить для количественного измерения концентраций растворенных веществ.

Многие соединения окрашены очень интенсивно. Это позволяет определять с большой точностью очень малые количества различных веществ, измеряемые миллионными долями грамма\* и меньше.

Так для роданового железа наиболее удобная область определения лежит около  $10 \gamma$  на  $10 \text{ мл}$ , погрешность определения при этом составляет всего лишь  $\pm 0,2 \gamma$ , что хотя и составляет 2 относительных процента, но недостижимо для обычных методов весового или объемного анализа.

Таким образом колориметрический метод применяется преимущественно при определении малых количеств веществ и может быть отнесен к микроанализу. Если анализируемое вещество содержит меньше  $1\%$  определяемой составной части, то при навесках  $500 \text{ мг}$  количество этой составной части будет меньше  $\frac{1 \cdot 500}{100} = 5 \text{ мг}$ ; такая величина слишком мала для анализа по весовому или объемному методу, но легко может быть определена колориметрически.

---

\* Тысячная доля миллиграмма называется микрограммом и обозначается греческой буквой гамма  $\gamma = 0,001 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$ .



Для больших концентраций (более 1—2%) сравниваемые окраски обычно слишком интенсивны, но и для этого случая можно применять колориметрию, если предварительно разбавить раствор до концентрации, при которой окраски можно сравнивать достаточно точно.

Так как колориметрические определения выполняются быстрее многих других методов, то часто к ним прибегают и в тех случаях, когда возможно применение более точных, но зато более медленных методов.

Для того, чтобы по окраске исследуемого раствора можно было судить о количестве находящегося в нем растворенного вещества, необходимо иметь возможность сравнить его окраску с окраской раствора того же соединения известной концентрации, т. е. со стандартным или типовым раствором.

Для сравнения окрасок растворов в колориметрии применяют различные методы.

Метод стандартных серий (метод шкалы окрасок). Заготавливают серию окрашенных стандартных растворов с различным, известным содержанием определяемого вещества. Сравнивая окраску исследуемого раствора с имеющимися стандартными, определяют, какой концентрации соответствует эта окраска. Окрашенные растворы обычно помещают в стеклянные цилиндры (например пробирки) и окраски рассматривают, в зависимости от их интенсивности, либо вдоль, либо поперек цилиндра. Необходимо, чтобы стандартный и исследуемый растворы были близки друг к другу и по составу и по способу приготовления. Рассматриваемые слои должны быть одинаковой толщины, стекло цилиндров должно быть бесцветно. Все растворы стандартной серии должны быть устойчивы во времени.

В некоторых случаях удобно готовить серии более постоянных стандартных растворов других веществ, тождественных по окраске с испытуемыми, но более устойчивых. Например при определении кремния нестойкие желтые растворы силикомолибденовой кислоты сравнивают с растворами пикриновой кислоты, которые окрашены в желтый цвет такого же точно оттенка.

Вообще говоря, возможно из трех различно окрашенных растворов (красный, синий, зеленый), смешивая их в различных пропорциях, получать раствор любой окраски.\*

Для получения устойчивых стандартных растворов по этому принципу можно брать, например, следующие растворы: синий — раствор  $\text{CuSO}_4$ , красный — раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и желтый — раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Все эти растворы хорошо сохраняются и не изменяют своей окраски.

Стандартные окрашенные образцы могут быть изготовлены не только в виде растворов, но и в виде специальных стекол и т. п.; цветные стекла можно приготовить, например, если нанести на

---

\* Это объясняется трехцветной теорией зрения и этот же принцип используется в цветной фотографии и цветном кино.

бесцветное стекло раствор красителя с желатиной; при остывании желатиновый окрашенный слой остается на стекле в виде пленки.

Применяют также цветные таблицы с образцами окрасок, и т. п.

**Метод разбавления.** Разбавляя более окрашенный раствор, добиваются получения одинаковой окраски с другим раствором. По величине разбавления и по концентрации стандартного раствора рассчитывают концентрацию испытуемого раствора. Разбавление удобно проводить в совершенно одинаковых длинных и узких цилиндрах с делениями на миллилитры. Сравнение окраски производят, поставив цилиндры рядом и смотря на них сбоку в проходящем свете. В этом случае величина разбавления непосредственно отсчитывается по делениям на цилиндре. Надо, чтобы после разбавления растворы содержали одинаковое количество добавляемых реактивов.

**Метод колориметрического титрования (метод дублирования).** В один сосуд наливают испытуемый раствор и реактивы, вызывающие его окраску (например к раствору  $\text{Fe}^{+++}$  добавляют  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ). В другой сосуд наливают раствор, содержащий те же вещества и реактивы, что и в первом сосуде, но без определяемого вещества (т. е. без  $\text{Fe}^{+++}$ ). Затем при постоянном помешивании в этот раствор постепенно добавляют (из бюретки) стандартный раствор до тех пор, пока окраска в обоих сосудах не станет одинаковой. По количеству затраченных миллилитров стандартного раствора вычисляют количество или концентрацию определяемого вещества в исследуемом растворе. Следует учитывать увеличение объема при титровании, поэтому в конце определения объемы уравнивают, добавляя воды.

**Метод уравнивания.** Если смотреть сверху на раствор, налитый в цилиндр с прозрачным дном, то степень окрашенности раствора зависит от толщины (высоты слоя) раствора. Изменяя высоту слоя одного из сравниваемых растворов ( $h_1$ ) при постоянной высоте слоя другого ( $h_2$ ) добиваются одинаковой окрашенности обоих растворов.

Между высотами столбов жидкости и концентрациями обоих растворов существует простое отношение: концентрации обратно пропорциональны высотам столбов жидкости:  $\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}$  (см. ниже).

Изменение и измерение высоты слоя окрашенных растворов можно проводить как простыми приемами (в стеклянных цилиндрах), так и с помощью специальных приборов — колориметров (см. стр. 481).

**Измерение величины фототока.** Фотоэлементы при освещении их дают электрический ток. Сила тока зависит от степени освещенности. Пропуская свет через два сравниваемых окрашенных раствора, определяют интенсивность света, прошедшего через эти растворы, с помощью фотоэлемента по силе его тока; и вычисляют концентрацию исследуемого раствора\*. Можно так же

\* Интенсивность — количество световой энергии, входящей в единицу поверхности тела в единицу времени.

вычислять концентрацию и непосредственно по силе фототока одного исследуемого раствора на основании экспериментально найденной кривой зависимости силы тока от концентрации определяемого вещества. Приборы, применяемые для этой цели, называются фотоколориметрами (см. стр. 485). Их громадное преимущество состоит в том, что субъективное и подверженное многим ошибкам визуальное сравнение окрасок заменяется в них объективным отсчетом фототока по гальванометру.

Законы поглощения света действительны лишь для лучей с определенной длиной волны. Поэтому в колориметрии, где только можно, стараются пользоваться монохроматическим светом. Наиболее простым приемом для этого является применение светофильтров в виде окрашенных стекол, пленок, растворов. В более сложных и более точных приборах применяют измерение фототока с одновременным измерением длины волн и коэффициентов поглощения — таковы спектрофотометры. Некоторые спектрофотометры дают возможность производить измерение и в ультрафиолетовой части спектра, недоступной для обычных колориметрических измерений.

## § 2. Теоретические основы колориметрии

При прохождении света через слой окрашенного вещества и, в частности, через окрашенный раствор происходит поглощение некоторой части его энергии (кроме того незначительная часть энергии рассеивается). Так при прохождении света через раствор роданового железа в зеленой части спектра (с длиной волны  $\lambda$  около 5000 Å) происходит поглощение некоторой части энергии. Остальная часть света проходит через раствор, и он кажется окрашенным в красный цвет.

Если через раствор пропускать монохроматический свет той части спектра, которая поглощается раствором (например, для роданового железа — зеленый свет с длиной волны  $\sim 5000$  Å), то наблюдаемое уменьшение света не осложняется светом других длин волн. Поэтому для изучения законов поглощения света и следует брать монохроматический свет. Такой свет можно получить с достаточной точностью, если предварительно пропустить белый свет через окрашенные стекла (или растворы), т. е. через так называемые светофильтры.

Уменьшение интенсивности монохроматического света, при прохождении его через окрашенный раствор тем больше, чем больше слой, через который проходит свет и чем больше концентрация окрашенного вещества в растворе. Однако прямой пропорциональности здесь нет. Это объясняется тем, что уменьшение интенсивности света зависит не только от концентрации и толщины слоя, но и от интенсивности проходящего через слой света. Чем больше интенсивность проходящего света, тем больше его и поглощается. При данной толщине слоя и

при данной концентрации количество света, поглощенного телом, пропорционально интенсивности падающего света.\*

Так как интенсивность света убывает по направлению прохождения света, то в том же направлении убывает и количество поглощаемого света единицей длины слоя. Таким образом, если разбить слой раствора, через который проходит свет, на ряд равных отрезков (рис. 66), то разница между интенсивностью света, входящего в данный отрезок слоя и выходящего из него, будет убывать по направлению проходящего света.

$$(I_0 - I_1) > (I_1 - I_2) > (I_2 - I_3) \dots$$

Однако отношение падения интенсивности света в каждом слое к интенсивности света, входящего в этот слой, будет в каждом слое одинаково, т. е. будет постоянной величиной

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{I_2 - I_3}{I_2} \dots = k$$

Закономерности, аналогичные этой, встречаются в природе довольно часто. Таково, например, охлаждение нагретого тела на воздухе. Вначале, пока температура тела высока, оно теряет в единицу времени большое количество тепла; по мере остывания количество теряемого тепла в единицу времени уменьшается; однако, в любой момент, отношение количества тепла, теряемого в единицу времени, к температуре тела, а следовательно, к количеству тепла, находящегося в нем, остается величиной постоянной.\*\*

Аналогичные явления происходят и при радиоактивном распаде вещества: при большом количестве радиоактивного вещества в единицу времени распадается большое количество его, по мере уменьшения его уменьшается и количество распадающегося в единицу времени вещества. Доля распадающегося вещества к общему количеству имеющегося в данный момент вещества остается все время постоянной.

Естественно, что уравнения, выражающие все эти разнообразные явления (поглощение света, охлаждение тела, радиоактивный распад) будут аналогичны.

Чтобы вывести уравнение зависимости интенсивности света проходящего через окрашенный раствор, от толщины слоя и концентрации раствора, а также интенсивности света, входящего в данный

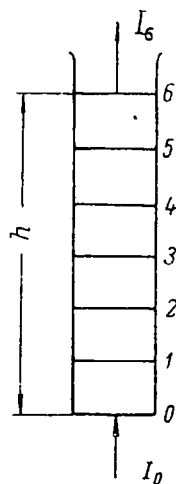


Рис. 66. Изменение интенсивности света в окрашенном растворе.

\* Эти положения были установлены Буге (1739 г.) и Ламбертом (1760 г.)

\*\* „Скорость остывания пропорциональна разности температуры тела и окружающей среды“ — закон Ньютона.

раствор, разобьем слой раствора  $h$  на бесконечно малые отрезки  $dh$ . Для каждого отрезка слоя падение интенсивности света пропорционально толщине этого слоя и интенсивности света в нем

$$dI = -k \cdot I \cdot dh,$$

где  $I$  — интенсивность света в данном слое; от слоя к слою она постепенно убывает. Коэффициент пропорциональности  $k$  показывает, какая доля всего света поглощается единицей толщины слоя ( $k = -\frac{dI}{I}$  при  $h = 1$ ); этот коэффициент взят со знаком минус, так как при увеличении толщины слоя интенсивность света не увеличивается, а уменьшается.

Интегрируя это уравнение, находим:

$$\int_{I_0}^{I_h} \frac{dI}{I} = -k \int_0^h dh; \quad \ln \frac{I_h}{I_0} = -kh; \quad I_h = I_0 \cdot e^{-kh}$$

или переходя к десятичным логарифмам:

$$I_h = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon h}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — постоянная, называемая *коэффициентом поглощения*, зависящая от свойств окрашенного вещества.

Из этого уравнения следует, что интенсивность света при прохождении через слой вещества понижается в геометрической прогрессии, если толщина слоя увеличивается в арифметической прогрессии.

Это поясняется следующим примером.

Предположим единицей слоя поглощается 10% света, входящего в этот слой, т. е. через слой проходит 90% или 0,90 света входящего в этот слой.

Интенсивность света, выходящего из разных слоев, выражается следующей таблицей:

|        |  |
|--------|--|
| 1 слой | $I_1 = I_0 \cdot 0,90$                         |
| 2 "    | $I_2 = I_1 \cdot 0,90 = I_0 \cdot 0,90^2$      |
| 3 "    | $I_3 = I_2 \cdot 0,90 = I_0 \cdot 0,90^3$      |
| 4 "    | $I_4 = I_3 \cdot 0,90 = I_0 \cdot 0,90^4$      |
| ...    | ...  |
| $n$ "  | $I_n = I_{n-1} \cdot 0,90 = I_0 \cdot 0,90^n,$ |

где  $n$  — очевидно пропорционально всей толщине слоя.

Было найдено, что в растворах коэффициент поглощения пропорционален концентрации ( $C$ ) окрашенного вещества в растворе:

$$\varepsilon = k \cdot C.$$

Подставляя это значение в уравнение для  $I$ , получим основное уравнение колориметрии и фотокolorиметрии:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCh} \quad (2)$$

Логарифмируя это выражение, получим:

$$\ln I_h = \ln I_0 - kCh$$

или

$$\ln I_0 - \ln I_h = \ln \frac{I_0}{I_h} = kCh \quad (3)$$

и, заменяя натуральные логарифмы на десятичные, получим:

$$\lg I_0 - \lg I_h = \lg \frac{I_0}{I_h} = k'Ch. \quad (4)$$

Величина  $\lg \frac{I_0}{I_h}$  называется *оптической плотностью* раствора. Это соответствует тому, что эта величина пропорциональна концентрации окрашенного раствора и толщине слоя вещества, т. е. связано как бы с „плотностью“ окрашенного вещества в слое. Обычно эту величину обозначают буквой  $\alpha$ .

Величина  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$  показывает процент пропускающей способности раствора.

Соответственно называют и коэффициенты уравнений:

$k$  — коэффициент поглощения света,

$k'$  — коэффициент погашения света.

При обычной колориметрии определяемую окраску исследуемого раствора сравнивают с окраской стандартного раствора. Изменяя толщину слоя ( $h$ ), добиваются одинаковой окрашенности растворов, т. е. одинаковой интенсивности обоих окрашенных растворов, т. е.  $I_{h_1} = I_{h_2}$ . Так как из уравнения 4

$$\lg I_h = \lg I_0 - kCh,$$

следовательно

$$\lg I_0 - kC_1h_1 = \lg I_0 - kC_2h_2,$$

откуда, при одинаковой интенсивности окрашенных слоев:

$$h_1 \cdot C_1 = h_2 \cdot C_2. \quad (5)$$

Это уравнение, называемое уравнением Бера, является основным уравнением для конструирования приборов для колориметрии — *колориметров* и для вычисления колориметрических анализов.

В фотоколориметрии толщина слоя сравниваемых растворов должна быть неизменной ( $h_1 = h_2$ ) и ее не измеряют; измеряют же интенсивность света, входящего в оба раствора —  $I_0$ , и интенсивность света, выходящего из того и другого раствора —  $I_1$  и  $I_2$  (по силе тока фотоэлемента).

Из уравнения 4 следует:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{C_1}{C_2}, \quad (6)$$

где  $\alpha = \lg \frac{I_0}{I}$  — оптическая плотность раствора,

Таким образом, зная одну из концентраций сравниваемых растворов легко вычислить и другую.

Обычно на практике для колориметрии применяют белый свет, а для фотоколориметрии пользуются светофильтрами, выделяющими большую или меньшую часть спектра белого света. И в том и другом случае свет не является монохроматическим, однако основные закономерности колориметрии и фотоколориметрии в значительной степени сохраняются и в этом случае.

### § 3. Влияние различных факторов

При сравнении двух растворов одного цвета, но различной интенсивности, необходимо соблюдать ряд предосторожностей, чтобы не увеличивать погрешность наблюдения.

#### Субъективные ошибки

Вследствие того, что сравнение окраски колориметрируемых растворов, производящееся непосредственным наблюдением, субъективно, основные ошибки определения могут зависеть от патологического состояния органов зрения экспериментатора. Часто лица, страдающие даже в весьма слабой степени дальтонизмом, совершенно не могут отличить друг от друга весьма резко отличающиеся оттенки одинаковой цветности.

Однако, и при нормальном цветовзрении возможны большие субъективные ошибки, вследствие неправильного наблюдения при колориметрировании растворов. Наблюдения показали, что человеческий глаз легко утомляется при рассмотрении окрашенных растворов, особенно если при этом приходится производить наблюдение через окуляр. Обычно при рассматривании одинакового цвета, но в различной степени окрашенных растворов, глаз в первые секунды приспосабливается, аккомодируется, и только после этого уже начинает отчетливо различать оттенки и интенсивность окраски. Так как аккомодация заставляет глаз совершать очень большую работу, то само наблюдение совершается уже значительно утомленным глазом. Поэтому глаз очень быстро переутомляется, и точность наблюдения в разнице окрасок уменьшается. Чтобы увеличить точность наблюдения, необходимо избегать чрезмерного напряжения глаза во время наблюдения и не рассматривать в течение длительных промежутков времени, без отдыха, колориметрируемые растворы. Лучше всего после 10—15-секундного рассматривания дать глазу отдохнуть, а затем опять через несколько секунд делать наблюдение снова. При такой системе, благодаря правильному чередованию работы и отдыха, глаз сохраняет цветовзрение на большой промежуток времени. Чтобы устранить мешающий наблюдению посторонний свет, иногда производят наблюдение в относительно темной комнате, освещая только окрашенный раствор.



При фотоколориметрии субъективные ошибки, связанные с недостатками органов зрения исключаются, если не считать возможности ничтожных ошибок, связанных с отсчетами показаний стрелки. Поэтому часто фотоколориметрию называют *объективной* колориметрией в отличие от визуальной — *субъективной* колориметрии.

### Влияние концентрации

Интенсивность измеряемой окраски не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. Глаз лучше всего замечает различие окраски в некоторых границах концентрации. При работе с фотоэлементами также существуют границы наиболее точных измерений.

Концентрации обоих сравниваемых растворов не должны сильно отличаться друг от друга. Закон Бера:  $C_1 h_1 = C_2 h_2$ , а также формула фотоколориметрии:  $\alpha_1 : \alpha_2 = C_1 : C_2$  справедливы лишь при условии, что  $C_1$  не слишком сильно отличается от  $C_2$ . Это достигается соответствующим разбавлением того или другого раствора. В исключительных случаях сравниваемые концентрации могут отличаться друг от друга на 100%. При слишком большой разнице концентраций возможно отклонение от этого закона. Закон может быть справедливым, если всё определяемое вещество находится в виде окрашенного соединения. Однако, это не всегда так. Строение окрашенных ионов или соединений обычно в заметной степени изменяется с изменением концентрации. Иногда, например, в случаях  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , изменения не заметны в довольно широких пределах концентраций, зато в других случаях окрашенные соединения при разбавлении претерпевают различные изменения. При разбавлении может происходить диссоциация окрашенного соединения; интенсивно окрашенное родановое железо  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  в некоторой степени распадается на бесцветные ионы  $\text{CNS}'$  и слабо окрашенные ионы  $\text{Fe}'''$ . Таким образом, при разбавлении раствора например в 10 раз интенсивность окраски уменьшится больше, чем в 10 раз, так как при разбавлении часть молекул разрушится.

Разрушение окрашенных соединений при разбавлении может также происходить вследствие гидролиза, диссоциации, гидратации, ассоциации и т. п.

Кроме причин, связанных с распадом окрашенных соединений, ошибки при слишком большом различии  $C_1$  и  $C_2$  могут быть обусловлены тем, что часть света, проходящего через окрашенный слой, рассеивается и при различных высотах слоев рассеивание различно.

Чтобы концентрации сравниваемых растворов были близки друг к другу, поступают следующим образом. В две одинаковые мерные колбы наливают необходимые для получения окрашенных растворов реактивы. В одну из них наливают стандартный раствор в таком количестве, чтобы после разбавления получить окрашенный раствор, удобный для сравнения. В другую, налив предварительно нужные

реактивы, приливают из бюретки исследуемый раствор до получения окраски, одинаковой с окраской стандарта. Замечают число взятых миллилитров, разбавляют оба раствора до метки и наливают в цилиндры колориметра.

Для того чтобы применять уравнение Бера в более широком диапазоне отношения высот, в некоторых случаях предварительно экспериментальным измерением высоты при различных отношениях концентраций получают специальные калибровочные кривые. Удобна например следующая форма калибровочной кривой: при постоянной концентрации и высоте столба стандартного раствора  $h_{\text{ст}}$  (например 25 мм) на ось  $Y$  наносят высоты  $h$  столба исследуемого раствора, а на ось  $X$  — его концентрацию.

При соблюдении закона Бера эта зависимость должна изображаться прямой линией, практически же получается некоторая кривая.

В фотоколориметрии калибровочными кривыми пользуются чаще, чем в обычной колориметрии. В этом случае экспериментально определяют оптические плотности растворов при различной концентрации их, а затем строят кривую этой зависимости: на ось  $X$  наносят концентрацию раствора, а на ось  $Y$  — оптические плотности или, что проще, непосредственно показания гальванометра фотоколориметра.

Зависимость оптической плотности от концентрации должна выражаться прямой линией, зависимость же показаний гальванометра фотоколориметра от концентрации раствора — кривой, соответствующей уравнению (2).

### Влияние примесей

На устойчивость окрашенного соединения большое влияние оказывает количество прибавленного реактива. Так как реакции образования окрашенного соединения обратимы, то обычно требуется большой избыток реактива, причем надо стремиться, чтобы избыток его был одинаков в обоих растворах. Надо также, чтобы в сравниваемых растворах по возможности было одинаковое количество посторонних веществ, так как они могут оказывать значительное влияние на степень образования окрашенного соединения. Кроме того, посторонние примеси могут быть сами (хотя бы слабо) окрашены. Для исключения ошибок от влияния примесей надо, чтобы стандартный раствор был приготовлен из вещества, содержащего не только определяемый компонент, но также и другие вещества, какие находятся в исследуемом растворе.

В некоторых случаях применяют более быстрый, хотя и менее точный способ, при котором к стандартному раствору просто добавляют некоторое количество исследуемого раствора; очевидно, в этом случае нельзя соблюдать условия равенства сравниваемых концентраций и даже, наоборот, необходимо, чтобы разница была достаточна. По такому компенсационному способу Шахкельдиана в обоих сравниваемых растворах содержится одинаковое количество исследуемого вещества; к одному из этих растворов, кроме

того, добавляют некоторое количество стандартного раствора, и оба раствора разбавляют до одинакового объема.

Если взято по  $v_x$  мл исследуемого раствора с концентрацией  $x$  и к одной порции добавлено, кроме того,  $v_c$  мл стандартного раствора с концентрацией  $C$  и оба раствора разбавлены до объема  $V$  мл, то из равенства:

$$\frac{v_x \cdot x}{V} \cdot h_x = \frac{v_x \cdot x + v_c \cdot C}{V} \cdot h_c$$

получим:

$$x = \frac{C \cdot h_c}{(h_x - h_c)} \cdot \frac{v_c}{v_x}.$$

Если в исследуемом растворе присутствует какая-нибудь окрашенная примесь, то для сравнения его окраски со стандартным раствором необходимо пользоваться специальными светофильтрами (окрашенными стеклами), компенсационными приспособлениями и т. п.

Во многих случаях концентрация окрашенных примесей в обоих растворах одинакова; таков, например, случай, когда для образования окрашенных соединений к сравниваемым растворам прибавляют не бесцветный реактив, а слабо окрашенный. В этом случае для вычисления определяемой концентрации следует пользоваться вместо уравнения  $C_1 h_1 = C_2 h_2$  уравнением  $(C_1 + a) h_1 = (C_2 + a) h_2$ , где  $a$  — постоянная величина, связанная с окраской примеси, выражается через эквивалентную концентрацию определяемого вещества (см. стр. 497).

В фотоколориметрии для учета окраски примеси следует произвести измерение нулевого (холостого опыта), т. е. измерять интенсивность света, проходящего через раствор, содержащий все окрашенные примеси, но не содержащий определяемого вещества (или его окрашенного соединения). Получаемую интенсивность света и следует подставить в формулу оптической плотности, вместо  $I_0$ .

### Влияние температуры

На изменение поглощения света и на оттенки окраски влияет и температура. Если исследуемый и стандартный растворы имеют одинаковую температуру, то эти изменения в обоих растворах одинаковы; если же колориметрируемые растворы нагреты до различной степени, то даже при одинаковой толщине слоев и при одинаковых концентрациях, вследствие различного влияния температур на процесс абсорбции света, получается несовпадение оттенков окраски. Наибольшая допустимая разница в температурах колориметрируемых растворов  $3^\circ$ .

Особенно большое влияние оказывает изменение температуры при фотоколориметрии. Фотоэлементы также чувствительны к изменениям температуры, как и к изменениям интенсивности света.

### Влияние фильтрования

В виду того, что часто, особенно при исследовании технических продуктов, приходится перед колориметрированием фильтровать исследуемый раствор, необходимо принимать во внимание, что в раствор

всегда попадают волокна фильтра. Эти волокна поглощают световые лучи, проходящие через раствор при колориметрировании, и вызывают значительную ошибку. При грубой фильтровальной бумаге ошибка может достигать 90%; при хорошей тонкой бумаге — 8,5%. Для компенсации ошибки необходимо параллельно производить фильтрование стандартного раствора. Тогда одинаковое изменение степени поглощения света одинаковым количеством волокон фильтра как в исследуемом, так и в стандартных растворах не отразится на точности наблюдения.

### Влияние времени

Колориметрирование растворов необходимо производить возможно быстрее не только потому, что нельзя утомлять глаза, но и по целому ряду других причин: происходит частичное испарение растворителя, и благодаря этому изменяется концентрация колориметрируемых растворов, происходит изменение окрашенного растворенного вещества (вследствие взаимодействия с составными частями атмосферы — кислородом, углекислотой и т. п.) Под влиянием освещения даже искусственным источником света часто колориметрируемые соединения разлагаются.

В ряде случаев для образования окрашенных соединений требуется значительное время. В этом случае время выдерживания окрашенного раствора после его получения перед сравнением окраски со стандартным раствором должно быть для обоих сравниваемых растворов точно одинаково.

## § 4. Колориметры

Для грубого сравнения окрасок можно пользоваться любыми сосудах, например пробирками одинаковой формы из бесцветного стекла. Удобнее производить сравнение в цилиндрах с плоским дном (например в цилиндрах по 100—120 мл), которые ставят на белый или черный фон.

Более точное сравнение производится в специальных приборах — колориметрах.

Устройство этих приборов основано на том, что с изменением высоты слоя окрашенного раствора интенсивность окраски меняется. Когда окраски сравниваются, то  $C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2$ , откуда по известной концентрации  $C_1$  вычисляют неизвестную концентрацию  $C_2$ .

Колориметры позволяют производить сравнение окраски двух растворов, налитых в отдельные цилиндры, поставленные таким образом, что лучи света, проходящие через толщу обоих растворов снизу, рассматриваются с помощью соответствующего оптического приспособления — окуляра — сверху. Оба цилиндра с растворами представляются в поле зрения окуляра в виде двух одинаковых по величине полукругов, отделяющихся друг от друга в середине окружности окуляра. Такое близкое расположение рассматриваемых растворов

облегчает глазу распознавать оттенки окраски. В некоторых системах окуляров один из сравниваемых растворов проектируется в середине окружности окуляра, а другой в виде описывающего кольца, т. е. сравниваемые окраски располагаются концентрическими слоями.

### Колориметр сливания

Колориметр сливания (рис. 67) представляет собою два рядом стоящие цилиндра, снабженные внизу стеклянными кранами для сливания растворов. Колориметрические цилиндры имеют градуировку на 100 делений.

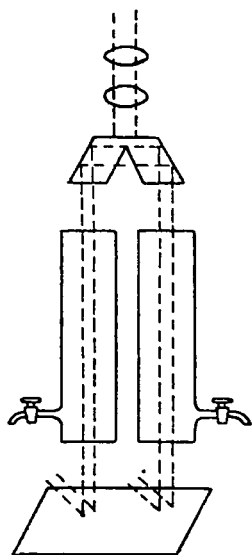


Рис. 67. Схема колориметра сливания.

Оба сосуда должны быть одинаковой высоты и равной градуировки. Последнюю наносят в единицах длины, обычно в миллиметрах, но не объема, так как важно знать высоту столба жидкости, а не ее объем. Для измерения в один сосуд наливают испытуемый раствор, а в другой — стандартный. Если в этих же сосудах производится разбавление и добавка реагента, то для размешивания пользуются стеклянной палочкой, для каждого сосуда отдельной. Поставив цилиндры в штатив колориметра, равномерно освещают прибор. Устанавливают уровень стандартного раствора на какой-нибудь постоянной высоте, например 80, сливая избыток раствора через кран в сухой стаканчик для стандартного раствора. Затем смотрят сверху в колориметр, и, осторожно открывая кран в цилиндре с исследуемым раствором, сливают последний в сухой стаканчик для исследуемого раствора до тех пор, пока окраски не сравняются.

Для более удобного сравнения окрасок, наблюдение окрашенных раствором производят через окуляр (см. рис. 67).

Стаканчики для сливания колориметрируемых растворов должны быть сухими и чистыми для того, чтобы для следующего измерения можно было выливать их обратно в соответствующие цилиндры. Полученные серии наблюдений при разных высотах стандартных исследуемых растворов затем перечисляют на среднюю величину соотношений. Каждый раз до и после опыта необходимо тщательно промывать колориметрические сосуды. При этом предварительно, во избежание поломки, рекомендуется вынуть пробки стеклянных кранов и смазать их вазелином.

### Колориметр погружения

Колориметр погружения (Дюбоска) устроен следующим образом (рис. 68). В специальные стеклянные стаканчики (цилиндры) 3 наливают сравниваемые растворы — в один — исследуемый, в другой — стан-

дартный. Вращением специального винта 4 стаканчики можно поднимать или опускать. Над стаканчиками неподвижно расположены две прозрачные стеклянные призмы 2, соединенные оптическим приспособлением с окуляром 1. При поднимании одного из стаканчиков расположенная над ними призма погружается в раствор. Луч света проходит снизу от матовой белой (молочной) пластинки 6 через раствор, а затем через призму и объектив. Чем выше поднят стаканчик, тем меньше

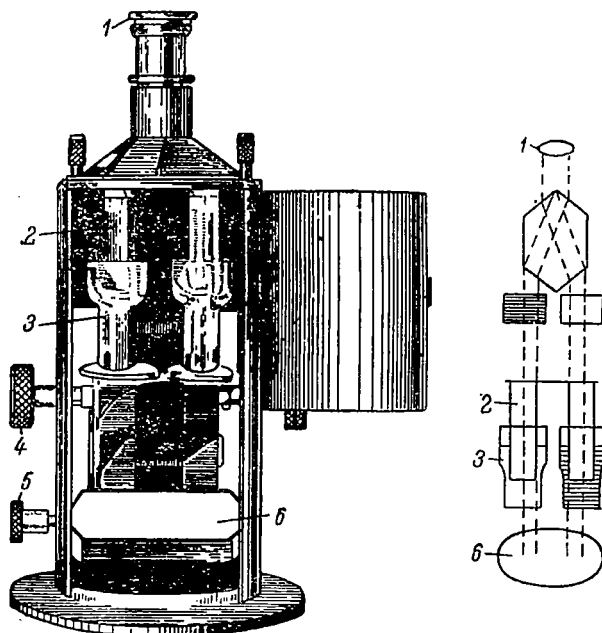


Рис. 68. Колориметр погружения и ход лучей в нем.

расстояние между его дном и дном призмы и, таким образом, тем меньший слой жидкости ( $h$ ) проходит свет. Наблюдатель видит через окуляр 1 круг, разделенный на две половинки, отличающиеся интенсивностью окраски. Вращением винта 4 добиваются уравнивания интенсивности окраски обеих половинок круга. Затем по шкале делается отсчет высоты столбов жидкости.

Для уточнения отсчетов имеется нониус; впрочем, так как точность колориметрических определений не превышает 2—5%, пользоваться нониусом почти не приходится.

Источником света обычно является лампа со специальным рефлектором, но можно также пользоваться и дневным (рассеянным) светом. Свет падает на пластинку 6, расположенную под стаканом и отражается в вертикальном направлении через окрашенные растворы. Дверца колориметра должна быть закрыта, а заслонка рефлектора

приоткрывается так, чтобы свет падал только на пластинку 6; последнюю с помощью винта 5 устанавливают под таким углом, при котором интенсивность освещения для глаза, рассматривающего окраску через объектив колориметра, будет наилучшей.

Необходимо следить за равномерностью освещения матовой белой пластинки 6. Малейшие загрязнения или тень на этой пластинке служат причиной очень больших ошибок.

Для предварительной установки равномерности освещения оба стаканчика заполняют чистой водой, в которую на одинаковую глубину погружают призмы. Если освещенность обоих сегментов одинаковая, — то источник освещения установлен правильно.

Колориметры погружения обычно имеют перекрещивающиеся ходы лучей в призме объектива. В таком колориметре окраска левой половинки круга, наблюдаемого в окуляр, относится к правому стаканчику, окраска правой половинки — к левому стаканчику (см. схему на рис. 68). Впрочем при работе это не имеет особого значения, так как шкала, по которой производят отсчет высот столба раствора расположена с той же стороны, где и цилиндр с раствором.

При работе с колориметром необходимо считаться с тем, что нельзя оставлять испытуемый раствор в аппарате на долгое время, так как это вызывает порчу металлических частей. До каждого определения и после него оба цилиндра и призмы должны быть тщательно промыты дистиллированной водой и, в случае необходимости, насухо протерты мягким полотенцем или тряпочкой. Ни в коем случае не рекомендуется производить просушивание стаканчиков в сушильном шкафу.

Если стаканчик протекает снизу, то необходимо между дном и завинчивающейся гайкой положить резиновое кольцо — прокладку.

Как было уже упомянуто выше, субъективная ошибка при наблюдении окрашенных в одинаковый цвет растворов, даже в весьма усовершенствованных колориметрах, сказывается очень сильно. Поэтому для возможно более точного приближения к истине необходимо делать как можно больше отсчетов и брать из них среднее значение.

При повторных отсчетах следует несколько изменить высоту слоя жидкости и снова, наблюдая через окуляр, выравнивать окраски вращением винта колориметра. Произвольные изменения высоты слоя надо делать как в сторону увеличения высоты, так и в сторону уменьшения ее. Повторные измерения надо делать несколько раз, и при том изменяя высоту раствора как в правом, так и в левом цилиндре.

Полезно также поменять местами цилиндры с окрашенными растворами и вновь произвести серию измерений отношения высот.

Следует во всех случаях помнить, что окрашенные соединения несколько изменяются во времени, поэтому отсчеты надо делать быстро. Это необходимо также для того, чтобы не утомлялись глаза, так как это может вызвать уменьшение чувствительности глаз и следовательно увеличение ошибок измерений.



### Клиновой колориметр

В клиновом колориметре стандартный и исследуемый растворы наливают в два сосуда (кюветы) различной формы; в кювете, в которую наливают стандартный раствор, противоположные стенки расположены под углом в виде клина. На различной высоте этого клина толщина слоя жидкости будет различная; при постоянной толщине слоя исследуемого раствора передвигают клин вверх или вниз, добиваясь одинаковой окраски исследуемого и стандартного растворов. Затем, определив по шкале соотношение толщины слоя стандартного раствора в клине и постоянной толщины исследуемого раствора, вычисляют, как обычно, по уравнению Бера, концентрацию исследуемого раствора.

### § 5. Фотоколориметры

Фотоколориметры имеют разнообразное устройство, но в основном, в любом фотоколориметре свет от электролампочки проходит через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент; электрический ток, возникающий в этом фотоэлементе измеряется тем или иным способом.

Рассмотрим кратко части фотоколориметров.

1. *Источник света.* Обычно в качестве источника света применяют электрические лампочки автомобильного типа на 6—12 в. Лампочку питают либо от аккумуляторной батареи, либо от сети (110 в) через понижающий трансформатор. Необходимо, чтобы лампочка давала свет постоянной интенсивности, поэтому для выравнивания колебаний напряжения сети применяют специальный стабилизатор напряжения тока, подаваемого на лампу, а кроме того реостат для регулирования этого напряжения и вольтметр для измерения его.

Для увеличения интенсивности света, попадающего в окрашенный раствор, между лампочкой и кюветой с раствором помещают конденсорную стеклянную линзу, которая расходящийся пучок света собирает в пучок параллельных лучей, направленный через кювету на фотоэлемент.

В ряде фотоколориметров, кроме того, применяют призмы и зеркала, поворачивающие пучок света в требуемом направлении, соответственно общему расположению отдельных частей фотоколориметра.

Для регулирования силы света часто применяют переменные диафрагмы (щелевые и ирисовые) а также, оптические клинья.

2. *Светофильтры.* При прохождении белого света через окрашенный раствор поглощаются не все лучи в одинаковой степени, часть лучей спектра почти совсем не поглощается, и, таким образом, интенсивность этих лучей не связана с окрашенным веществом и не только не может служить для определения концентрации окрашенного вещества, но и мешает измерять поглощение света окрашенным веществом в другой части спектра.

Поэтому применяют специальные светофильтры, которые пропускают из белого света лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, и задерживают остальную часть его. Обычно светофильтры представляют собой окрашенные стекла.

По существу и окрашенный раствор и светофильтры выделяют из света не монохроматический свет, а некоторую, более или менее широкую область спектра.

На рис. 69 дан пример кривой поглощения, показывающей оптическую плотность раствора роданида железа в различных областях спектра.

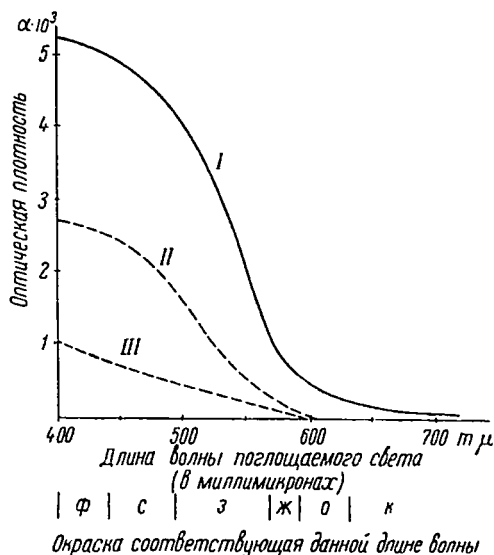


Рис. 69. Кривая поглощения растворами роданида железа.

ф. — фиолетовый; з. — зеленый; о. — оранжевый;  
с. — синий; ж. — желтый; к. — красный.

I — 1 г-мол/л; II — 0,1 г-мол/л; III — 0,01 г-мол/л.

Как видно, роданид железа поглощает свет главным образом в фиолетовой, синей и зеленой части спектра (400—550 мμ) в значительно меньшей степени происходит поглощение и в других областях спектра.

Кривая I относится к раствору, имеющему концентрацию роданида железа 1 г-мол/л. При изменении концентрации изменяется оптическая плотность раствора главным образом в области около 400 мμ (кривая II — 0,1 г-мол/л и кривая III — 0,01 г-мол/л). Поэтому следует применять светофильтр, пропускающий лишь эту часть спектра.

Светофильтр должен иметь дополнительную окраску к окраске анализируемого раствора). Приблизи-

тельно, светофильтр можно подобрать по следующей схеме.

Спектр состоит из следующих областей цвета (обозначения те же, что и на рис. 69).

|            |   |     |      |      |     |      |   |              |   |        |
|------------|---|-----|------|------|-----|------|---|--------------|---|--------|
| Длина волн | 4 | 4,3 | 4,8  | 5,0  | 5,6 | 5,8  | 6 | 7,5 · 1000 Å |   |        |
| Цвет       | ф | с   | з. с | с. з | з   | ж. з | ж | о            | к | пурпур |
| №          | 1 | 2   | 3    | 4    | 5   | 6    | 7 | 8            | 9 | 10     |

Видимый цвет раствора и поглощаемый им отстоят друг от друга на этой схеме на 5 номеров, поставленных внизу цвета. Например, раствор, окрашенный в синий цвет (№ 2), поглощает желтый цвет

спектра (№ 7); раствор, окрашенный в красный цвет (№ 9) поглощает синевато-зеленый цвет (№ 4) и т. д.

Более точно можно было бы подбирать светофильтр на основании сравнения спектрофотометрических кривых светофильтра и окрашенного раствора. Однако это сложно. Обычно же более просто подбирать пригодный для данных измерений светофильтр опытным путем.

Иногда, кроме светофильтров применяют еще и тепловые фильтры, задерживающие тепловые лучи.

3. *Кюветы* для окрашенных растворов применяют разной формы, цилиндрические, прямоугольные и т. п. Так как толщина слоя при серии одинаковых измерений должна быть постоянной (в уравнении (4) стр. 476  $h = \text{const}$ ), следует при этих измерениях пользоваться одной и той же кюветой. В случае необходимости заменить одну кювету другой, надо определять вновь коэффициент пропорциональности уравнения (4) стр. 476, что делается по раствору известной концентрации или чаще по серии таких растворов.

4. *Фотоэлемент*. В фотоколориметрах обычно применяют так называемые селеновые фотоэлементы с запирающим слоем. Такие фотоэлементы представляют собой круглую пластинку, состоящую из трех слоев (рис. 70): верхний тонкий — полупрозрачный слой состоит из золота (или платины), средним слоем является селен и нижним — железо. Пластинка фотоэлемента обычно заключена в небольшую плоскую пластмассовую коробочку, открытую сверху, с выведенными контактами.

Свет, падающий на фотоэлемент, вырывает электроны, которые, благодаря селену как полупроводнику, двигаются не в разных направлениях, а в одном. Благодаря этому между золотом и железом возникает разность потенциалов, и при замыкании цепи — электрический ток.

Чувствительность фотоэлемента довольно высока ( $\sim 400 \mu\text{A}/\text{lm}$  — микроампер на люмен\*). Для различных областей спектра чувствительность селенового фотоэлемента изменяется так же, как и чувствительность глаза; наибольшая чувствительность у него в зеленой и синей области спектра (5500 — 6000 Å).

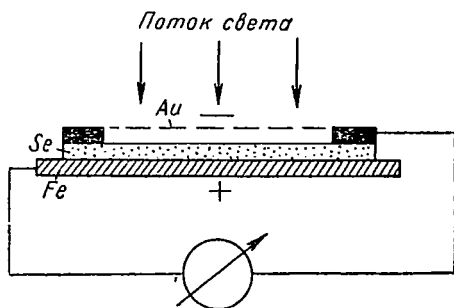


Рис. 70. Селеновый фотоэлемент.

\* Люмен — единица меры светового потока; см. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы, стр. 247 (табл. 34), Госхимиздат, 1947.

5. *Гальванометр, потенциометр и т. п.* Так как чувствительность селенового фотоэлемента довольно высока, возможно измерять непосредственно силу получаемого от него тока, применяя простой стрелочный гальванометр, чувствительностью  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  а/деление.

Во многих фотоколориметрах фототок измеряют по методу компенсации его тока (или его напряжения) другим током (или напряжением). Измерение производят не по величине отклонения стрелки гальванометра, а по прибору для компенсации при отсутствии тока и поэтому применяют нуль гальванометр, т. е. гальванометр, который предназначен для обнаружения наличия тока или его отсутствия.

### Фотоколориметры

Устройство различных фотоколориметров довольно разнообразно.

Прежде всего различают две основные группы фотоколориметров: 1) одноплечие фотоколориметры, т. е. фотоколориметры с одним фотоэлементом; 2) двухплечие фотоколориметры — с двумя фотоэлементами.

В одноплечих фотоколориметрах фототок измеряется непосредственно гальванометром по величине его отклонения. Такой способ измерения очень прост, но в некоторых случаях недостаточно точен:

отклонение стрелки гальванометра обычно невелико, кроме того могут возникать ошибки измерений, вследствие некоторых изменений интенсивности света лампочки, или вследствие изменений чувствительности фотоэлемента со временем.

В двухплечих фотоколориметрах измерение производится по методу компенсации электрического тока от одного фотоэлемента током

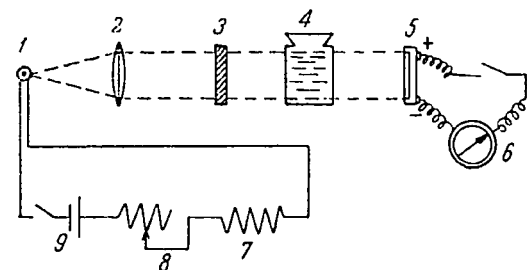


Рис. 71. Схема фотоколориметра с одним фотоэлементом.

другого. При этом компенсация может быть либо оптической, либо электрической (см. дальше). И в том и другом случае момент компенсации определяется по прекращению тока, проходящего через нуль-гальванометр. Этот метод точнее, чем метод измерений с одноплечим фотоколориметром, но двухплечие фотоколориметры сложнее и дороже.

На рис. 71 показана простая, часто рекомендуемая схема одноплечего фотоколориметра с одним фотоэлементом (например применяемая при определении Si, P, Mo в стали; см. ГОСТ 2331-43).

Свет, испускаемый лампочкой 1, усиленный конденсорной линзой 2, проходит через светофильтр 3, затем через кювету 4 с окрашенным

раствором и попадает на селеновый фотоэлемент 5, соединенный (через ключ) с гальванометром 6. Источником света 1 служит лампочка на 6—12 в, питаемая от аккумулятора 9 или от сети через трансформатор. Для поддержания постоянной интенсивности света (что имеет решающее значение) в цепь лампы включают два реостата 7 и 8 и вольтметр (на рис. не показан); при питании от сети лампочку включают через стабилизатор напряжения.

При работе по этой схеме обычно применяются: стеклянные светофильтры Государственного оптического института, набор кювет с толщиной слоя жидкости 10—40 мм, селеновый фотоэлемент на 350—400  $\mu\text{а/люмен}$ , измерительный инструмент — гальванометр со шкалой на 100 делений и внутренним сопротивлением 750—2000  $\text{ом}$ .

Определение концентрации исследуемого раствора проводят следующим образом. Наполняют кювету водой или раствором холостого опыта.

Реостатами регулируют интенсивность света лампочки так, чтобы стрелка гальванометра установилась на 100. Затем наливают в кювету исследуемый раствор и записывают показания гальванометра ( $I_\alpha$ ) и находят разницу между логарифмами этих показаний гальванометра.

$$\alpha = \lg 100 - \lg I_\alpha.$$

Искомая концентрация  $C_x$  может быть найдена двумя методами:

- 1) методом сравнения со стандартным раствором; тогда  $C_x = \frac{\alpha_x}{\alpha_{\text{ст}}} \cdot C_{\text{ст}}$ ;
- 2) методом калибровочной кривой по серии окрашенных растворов, содержащих различные количества искомого элемента. На оси  $X$  откладываются соответствующие значения для  $\alpha$ ; на оси  $Y$  — процентное содержание определяемого вещества.

На рис. 72 показана схема *двулучевого фотоколориметра* ФЭК-М с оптической компенсацией.

Свет от электролампочки 1 направляется в две стороны конденсорными линзами 2, проходит через теплозащитные стекла 3, пово-

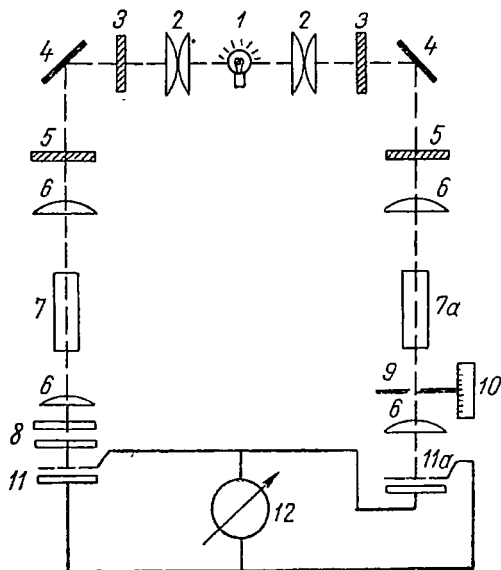


Рис. 72. Схема двулучевого фотоколориметра с оптической компенсацией.

рачивается зеркалами 4, проходит через светофильтры (красный, синий или зеленый) — 5, затем через линзы 6 и кюветы с окрашенными растворами 7 и 7а. Далее один пучок света проходит через линзу 6 и два фотометрических клина 8 (1-й для грубой, 2-ой — для тонкой настройки прибора), а другой через щелевую диафрагму — 9, которая может быть раскрыта шире или уже вращением барабана 10, а затем через линзу 6. Наконец свет попадает на два фотоэлемента 11 и 11а, соединенных друг с другом и с нуль-гальванометром 12. При равенстве освещения обоих фотоэлементов показание гальванометра будет равно нулю.

На первый взгляд казалось бы, в обе кюветы (7 и 7а) следует помещать два сравниваемых раствора. На самом деле в двухплечих фотоколориметрах измерения приводятся, аналогично измерениям на одноплечем фотоколориметре, заменой окрашенных растворов в одной кювете, т. е. на одном плече фотоколориметра. Второе плечо фотоколориметра служит лишь для компенсации напряжения одного фотоэлемента другим, что и является измерением фототока первого фотоэлемента, а следовательно и интенсивности окраски раствора перед этим фотоэлементом.

Для измерения концентрации раствора сперва в обе кюветы помещают воду или раствор, содержащий все реактивы, применяемые при анализе, но не содержащий окрашенного соединения (раствор холостого опыта). Диафрагму 9 прикрывают так, чтобы правая шкала ее устанавливалась на 100% пропускания (нулевое значение оптической плотности). С помощью оптических клиньев 8 уравнивают световые потоки, попадающие на оба фотоэлемента так, чтобы гальванометр 12 показал отсутствие тока. Затем в правой кювете 7а заменяют воду (или растворитель) на окрашенный раствор\*; вследствие этого фотоэлемент 11а дает меньшую силу тока, чем фотоэлемент 11 и гальванометр отклонится от нуля. Чтобы выравнять фототоки обоих фотоэлементов, увеличивают освещенность фотоэлемента 11а, открывая барабаном 10 диафрагму до тех пор, пока гальванометр вновь не встанет на нуль. На барабане намечены деления, непосредственно показывающие процент пропускания света окрашенным раствором —  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ , а также деления, показывающие оптическую плотность раствора —  $\lg \frac{I_0}{I}$ . Увеличивать щель диафрагмы приходится, очевидно, тем больше, чем больше окрашен раствор в кювете 7а.

Иногда применяют и обратный способ работы. Сперва в кювету 7а помещают окрашенный раствор, а в кювету 7 — воду; устанавливают диафрагму на 100% пропускания по *левой* шкале барабана 10

\* Для удобства замены одного окрашенного раствора другим кювета помещается на вращающуюся стойку, на которую можно поместить еще две кюветы с другими растворами. При повороте стойки в пучок света попадает та или другая кювета.

и уравнивают фототоки с помощью клиньев 8. Затем заменяют окрашенный раствор кюветы 7а на воду (или растворитель) и, закрывая щель диафрагмы 9, вновь уравнивают фототоки.

При этом способе, в отличие от первого, возможно измерять интенсивность любых окрашенных растворов, даже при очень большой интенсивности окрасок (что не удастся сделать при первом способе), но точность измерений зато несколько меньше, чем при первом способе.

*Двулучные фотокolorиметры с электрической компенсацией* устроены на ином принципе компенсации фототока.

Свет от электrolампы проходит также через две кюветы с растворами и попадает на два фотоэлемента. При разной интенсивности света, падающего на фотоэлементы, они дают фототоки разной силы. Не изменяя интенсивности света, производят компенсацию тока фотоэлементов через потенциометр. Момент компенсации определяется по отсутствию тока на нуль-гальванометре.

Возможны два способа соединения фотоэлементов с потенциометром и гальванометром.

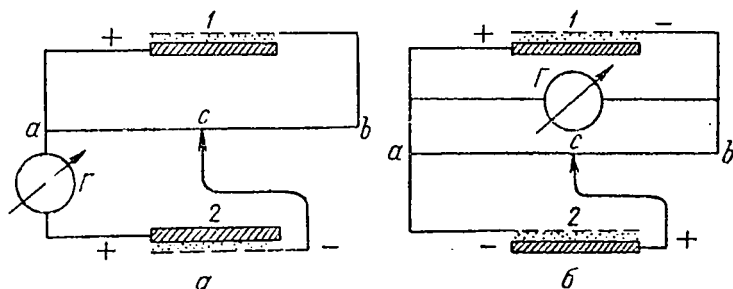


Рис. 73. Схемы соединения фотоэлементов.

При компенсации *по напряжению* (рис. 73 а) фотоэлементы соединены друг с другом одноименными полюсами; при компенсации *по току* (рис. 73 б) — разноименными.

Как оказалось, второй способ дает лучшие результаты.

При передвижении контакта *c* вдоль сопротивления *ab* можно найти также положение этого контакта, когда гальванометр (*Г*) покажет отсутствие тока. Отношение  $\frac{ac}{ab}$  пропорционально отношению силы тока фотоэлементов 2 и 1, а следовательно и отношению силы света, падающего на оба фотоэлемента.

К фотокolorиметрам с электрической компенсацией относятся фотокolorиметры Горьковского исследовательского физико-технического института (ГИФТИ).



Прибор ФНК-51 (фотонейфелометр, колориметр, модель 1951 г.) предназначен для измерения концентраций растворов, как по интенсивности окраски раствора, так и по степени мутности их, после добавления к ним соответствующих реактивов.

В этом приборе электролампочка питается через трансформатор со стабилизатором. В более простых приборах этого типа стабилизаторы отсутствуют, так как колебания тока в сети почти в одинаковой степени влияют на оба фотоэлемента и поэтому не сказываются на измерениях.

Оба фотоэлемента должны быть по возможности одинаковыми. Интересны приборы, в которых используется одна круглая пластинка фотоэлемента, разрезанная пополам (фотоколориметры Вендта).

## § 6. Вычисления при колориметрировании

### Примеры и задачи

1. Из 2,00 г вещества с неизвестным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  было получено 100 мл окрашенного раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , окраска которого при сравнении с серией стандартных растворов соответствовала окраске раствора с концентрацией 0,1 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{мл}$ .

Найти процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в веществе.

Ответ: 0,50%.

2. При определении процентного содержания Мп в веществе применялся метод разбавления. Исследуемое вещество (0,5 г) и стандартное (0,25 г с 0,50% Мп) обрабатывались одинаково. При разбавлении исследуемого раствора до 50 мл, стандартный раствор для получения одинаковой окраски пришлось разбавить до 54 мл. Найти процент Мп в исследуемом веществе.

Ответ: 0,23%.

3. В веществе определялась  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по методу колориметрического титрования. Из 0,150 г этого вещества было получено 250 мл раствора. К 25 мл этого раствора прибавлено 25 мл воды и 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Для получения одинаковой окраски к смеси 50 мл воды и 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  пришлось прибавить из микробюретки 2,2 мл стандартного раствора, содержащего 10 γ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 1 мл. Найти процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Решение. Если пренебречь разницей в объемах сравниваемых растворов, то количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в обоих растворах одинаково и равно  $2,2 \cdot 10 = 22$  γ или 0,022 мг.

$$x = \frac{0,022 \cdot 250 \cdot 100}{150 \cdot 25} = 0,15\%$$

При точном решении, учитывая увеличение объема, надо считать, что равны не количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сравниваемых растворах, а концентрация их. Обозначим процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  через  $x$ , тогда

$$\frac{x}{100} \cdot \frac{0,150 \cdot 25}{250(25 + 25 + 5)} = \frac{0,010 \cdot 2,2}{1000(50 + 5 + 2,2)},$$

откуда  $x = 0,14\%$ .

4. В мерной колбе на 100 мл растворено 0,02 г  $\text{TiO}_2$ . Этот раствор служит исходным для приготовления стандарта. Для колориметрирования из него было взято пипеткой 10 мл и разбавлено в мерной колбе до 1 л. Для получения окрашенного соединения 20 мл этого раствора были смешаны

с 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Исследуемый раствор, объем которого равнялся 250 мл, также разбавлен, а именно: 10 мл этого раствора разбавлены до 1 л и отсюда взято 20 мл, которые были смешаны с 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Сколько граммов  $\text{TiO}_2$  содержится в исходных 250 мл исследуемого раствора, если при колориметрировании, при высоте стандарта в 40 делений, высота исследуемого раствора была 47 делений?

Решение. Обозначим искомое количество через  $x$ . Концентрации окрашенных растворов связаны с высотами уравнением:

$$C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2;$$

следовательно

$$\frac{0,02 \cdot 10 \cdot 20}{100 \cdot 1000 \cdot 25} \cdot 40 = \frac{x}{250} \cdot \frac{10}{1000} \cdot \frac{20}{25} \cdot 47,$$

откуда

$$x = 0,04 \text{ г.}$$

5. При изготовлении стандартного раствора меди взято 0,5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Навеска растворена в 100 мл воды. Из полученного раствора взято 25 мл, прибавлено 10 мл 10%-ной  $\text{NH}_3$  и смесь разбавлена водой до 1000 мл. Один грамм исследуемого вещества растворен в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , раствор нейтрализован, смешан с 10 мл 10%-ной  $\text{NH}_3$  и разбавлен до 250 мл. При колориметрировании высота стандартного раствора была 65 делений, а исследуемого — 40 делений. Каково процентное содержание меди в исследуемом растворе?

Решение. Количество меди  $p$  во взятой навеске медного купороса определяется из молекулярного веса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и атомного веса  $\text{Cu}$  по пропорции  $249,7 : 63,54 = 0,5 : p$ , откуда  $p = 0,1272 \text{ г}$ . Затем, обозначив искомый процент через  $x$ , на основании уравнения  $C_1 h_1 = C_2 h_2$ , получим:

$$\frac{0,1272 \cdot 25}{100 \cdot 1000} \cdot 65 = \frac{1 \cdot x}{100 \cdot 250} \cdot 40,$$

откуда

$$x = 1,29\%.$$

6. Рассчитать процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в глиноземе. Две навески по 2 г сплавлены с пиросульфатом калия и растворены в небольшом количестве серной кислоты. Одна из этих навесок была разбавлена водой до 1 л и служила в качестве исследуемого раствора. К другой навеске было прибавлено 25 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов (см. ниже), и полученная смесь после разбавления водой до 1 л употреблялась в качестве раствора сравнения. Стандартный раствор железоаммонийных квасцов был приготовлен сперва растворением 1 г железоаммонийных квасцов в 100 мл воды; затем из полученного раствора было взято 10 мл и разбавлено водой до 250 мл. Для получения окрашенных соединений взято по 20 мл каждого раствора и прибавлено по 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . При сравнении полученных окрасок в колориметре высота исследуемого раствора равнялась 34,7; высота раствора сравнения — 30,0.

Решение. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в литре железоаммонийных квасцов  $p$  находится из пропорции  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : p$ . Если обозначить процент  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исследуемом веществе через  $x$ , то концентрация исследуемого раствора:

$$C_1 = \frac{2x \cdot 20}{100 \cdot 1000 \cdot 25},$$

концентрация раствора сравнения

$$C_2 = \left( \frac{2x}{100} + \frac{p \cdot 10 \cdot 25}{100 \cdot 250} \right) \cdot \frac{20}{1000 \cdot 25}.$$

Из уравнения  $C_1 h_1 = C_2 h_2$  имеем

$$C_1 \cdot 34,7 = C_2 \cdot 30.$$

Подставляя в это уравнение значения  $C_1$  и  $C_2$  и решая его, найдем  $x = 0,53\%$ .

7. Сколько процентов марганца содержится в исследуемом стекле, если исследуемая навеска стекла в 0,7864 г после ряда операций в растворе была разбавлена до 200 мл. Из 200 мл были взяты 10 мл и разбавлены до 500 мл, из 500 мл были взяты 25 мл и разбавлены водой до 1000 мл. При окислении надсерническим аммонием исследуемый раствор был разбавлен вдвое. Последний раствор и служил в качестве исследуемого. Стандартный раствор приготавливался путем разбавления 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  в 10 000 раз. При колориметрировании высота показания в исследуемом растворе была 50 делений, а в стандартном растворе — 43 деления.

О т в е т: 0,96% Мп. Нормальность раствора  $\text{KMnO}_4$  указана, как обычно по его окисляющей способности.

8. При определении содержания титана в глине была взята для сплавления навеска в 0,2867 г. Сплав по растворении был разбавлен до 100 мл, из этого раствора взято 50 мл и добавлено 3 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (I). Стандартный раствор был приготовлен из 1,62 г  $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворением в серной кислоте, двукратным выпариванием до выделения паров  $\text{SO}_3$  и разбавлением сперва до 500 мл, а затем еще в 50 раз. 40 мл этого раствора были смешаны с 10 мл воды и 3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (II). Сколько процентов  $\text{TiO}_2$  содержалось в глине, если в момент колориметрирования высота раствора I была 60 делений, а II — 55.

О т в е т: 0,51% (решение алгебраическое).

## Глава II

### ПРИМЕРЫ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

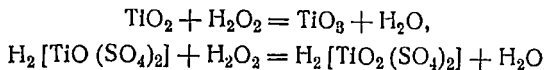
#### § 1. Определение титана

Колориметрический метод определения титана применяется при анализе минералов, цемента, доменных шлаков и других материалов с малым содержанием титана. Иногда же этот метод применяют для анализа материалов и с достаточно высоким содержанием титана (до 3—5%).

Следует вспомнить, что титан относится к распространенным элементам и встречается почти во всех силикатах (в поверхностном слое земли содержание Ti равно 0,2%, т. е. больше чем Cl, P, S, N и др.). Поэтому определение титана имеет большое значение в различных анализах. Так как относительное содержание его в исследуемом веществе обычно невелико, то главным методом определения титана и является колориметрический.

Колориметрическое определение титана основано на образовании желтого раствора в результате взаимодействия сернистого раствора титановой соли с перекисью водорода. При этом сульфат титана,

производное двуокиси титана, окисляется в производное надтитановой кислоты:



В концентрированных растворах окраска полученного продукта окисления оранжево-красная, в разбавленных — желтая. Чувствительность этой реакции довольно значительна, и с ее помощью можно еще обнаружить 0,000005 г  $\text{TiO}_2$ . Необходимо принять во внимание, что благодаря желтому цвету колориметрируемого раствора, вследствие малой чувствительности человеческого зрения к желтым окраскам, возможна значительная ошибка отсчета.

Для изготовления стандартного раствора 1,62 г чистого титанофтористоводородного калия,  $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , после слабого прокаливания выпаривают несколько раз в платиновой чашке с концентрированной серной кислотой для удаления F, так как он мешает определению. Затем высушенную массу смачивают небольшим количеством этой же концентрированной кислоты, прибавляют 50 мл 10%-ной серной кислоты, смывают содержимое чашки в полулитровую мерную колбу, приливают 3 мл перекиси водорода и разбавляют водой до метки. 1 мл такого стандартного раствора содержит 1,00 мг  $\text{TiO}_2$ . По другому способу стандартный раствор готовят из  $\text{TiCl}_4$  через  $\text{TiO}_2$ , который затем сплавляют с  $\text{KHSO}_4$ .

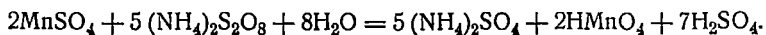
Определение  $\text{TiO}_2$  в силикатах производится после отделения  $\text{SiO}_2$ . В фильтрате осаждают аммиаком полуторные окислы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) вместе с  $\text{TiO}_2$ , осадок прокаливают, взвешивают, сплавляют с  $\text{KHSO}_4$  и вновь растворяют в серной кислоте. В этом растворе и определяют  $\text{TiO}_2$ . (Можно непосредственно навеску сплавить с содой, обработать водой и остаток растворить в серной кислоте).

К раствору, содержащему несколько миллиграммов  $\text{TiO}_2$  в мерной колбе на 100 мл, прибавляют 3 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и разбавляют до метки. В другой колбе на 100 мл, содержащей столько же воды,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , прибавляют из пипетки с делениями стандартный раствор  $\text{TiO}_2$  до окраски, приблизительно одинаковой с исследуемым раствором. Записывают количество пошедших миллилитров и разбавляют оба раствора до 100 мл. Точное определение соотношения окрасок производят в колориметре.

## § 2. Определение марганца

Колориметрическое определение марганца применяется при анализе силикатов, стекла, воды, в металлургии и т. д. и обычно основывается на окислении имеющегося в растворе  $\text{Mn}^{++}$  в окрашенную от фиолетового до розового цвета марганцовую кислоту  $\text{HMnO}_4$ .

Для определения марганца по этому способу необходимым условием является отсутствие в колориметрируемом растворе ионов галоидов:  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$ , которые, как известно, легко восстанавливают марганцовую кислоту. В качестве окислителя можно пользоваться суриком, перекисью свинца и солями висмутовой и надсерной кислот. Последние являются наиболее удобными для количественного окисления  $\text{Mn}^{++}$  в марганцовую кислоту. Окисление соли закиси марганца надсернокислым аммонием или калием протекает по следующей реакции:



Это окисление надсерноокислыми солями происходит количественно только в присутствии некоторых катализаторов (например иона серебра).

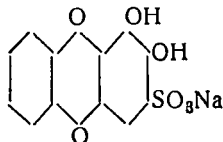
При определении марганца к выпаренному до 5—10 мл раствору прибавляют 0,6—1 г надсерноокислого аммония или калия 25 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1—2 капли 50%-ного раствора азотнокислого серебра. Смесь нагревают на водяной бане в течение 15 минут, затем охлаждают розовый раствор до комнатной температуры, доводят объем до 25 мл и сравнивают его окраску с окраской раствора  $\text{KMnO}_4$  известной концентрации, например, 0,2877 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л раствора, т. е. имеющим титр — 0,1 мг Мп.

Еще удобнее в качестве стандартного раствора пользоваться искусственным стандартом, для чего растворяют 5 г фенолфталеина в 1000 мл 95%-ного этилового спирта. Полученный спиртовый раствор фенолфталеина подщелачивается 4 каплями 0,25 н. раствора едкого натра. Такой раствор соответствует содержанию 1 мг Мп в 1 л воды. Однако, при стоянии на воздухе его окраска постепенно бледнеет (влияние  $\text{CO}_2$ ).

### § 3. Определение алюминия

Алюминий образует ярко окрашенные лаки с рядом органических соединений. Хорошо известная окраска кумача основана на взаимодействии Al с ализарином.

Для колориметрического определения применяют растворимое производное ализарина — натриевую соль ализаринсульфокислоты или иначе 1,2-оксиантрахинон, 3-сульфонат натрия (ализариновый красный S).



При действии этого вещества на  $\text{Al}^{+++}$  образуется внутрикомплексная соль; (при этом H первой оксигруппы OH заменяется на  $\text{Al}^{+++}$  и образуется комплексная связь с соседним кислородным атомом). Каждый ион  $\text{Al}^{+++}$  может присоединить 3 молекулы ализарина красного S. Аналогичная реакция происходит и с обычным ализарином, но ализарин сульфонат в отличие от ализарина растворим в воде (так как содержит сульфогруппу) и поэтому удобнее для анализа.

К слабо кислому или нейтральному раствору, содержащему 10—150 γ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 0,1—5 мл, освобожденному от Fe (см. ниже), прибавляют 5 мл 0,10%-ного раствора ализаринового красного S и 1 н. раствора  $\text{NH}_3$  до изменения окраски от одной капли из желтой в красно-лиловую. Одновременно в другую колбу, содержащую такие же количества воды, HCl, ализарина и  $\text{NH}_3$  (а также  $\cdot\text{NaCl}$ ,  $\text{KCNS}$  и т. п.), приливают из мерной пипетки стандартный раствор до окраски, одинаковой с окраской первого раствора. Через 5 минут прибавляют в обе колбы по 40 мл буферного раствора, имеющего  $\text{pH} = 3,6$  (0,20 г-мол  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,15 г-мол  $\text{NaOH}$  на литр). Разбавляют до 50 мл и сравнивают.

Так как на определение влияет окраска самого ализарина, то в вычисления вводят поправку  $a$  и вычисление ведут по уравнению:

$(C_1 + a) h_1 = (C_2 + a) h_2$ , где  $a$  — постоянная величина (ок. 25  $\gamma$   $Al_2O_3$ ), определяемая экспериментально для данных реактивов и условий определения.

Окрашенные растворы довольно устойчивы, поэтому можно пользоваться серией растворов. Ионы:  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  (немного  $PO_4^{--}$ ) не мешают определению.

Железо необходимо удалить, что делается следующим образом: к исследуемому раствору прибавляют 1 мл 30%-ной  $KCNS$  и 1 мл изоамилового спирта. При встряхивании образуется два слоя; в верхний переходит  $Fe(CNS)_3$ , который можно отделить. Взбалтывание со спиртом повторяют.

Специальным реактивом на алюминий является «алюминон» — аурин-трикарбонат аммония.

К нейтральному или слабокислему раствору  $Al^{+++}$  (до 100  $\gamma$ ), освобожденному от железа (см. выше), прибавляют 20 мл буферного раствора с рН, равным 5,5 (0,20 мг-экв  $CH_3COONa$  с 0,025 мг-экв  $HCl$  на 1 мл). Затем прибавляют 2 мл 0,1%-ного раствора алюминона, выдержанного в течение нескольких дней в темноте, разбавляют до 32 мл, оставляют стоять на 1 час (лучше на ночь) и сравнивают со стандартом, приготовленным точно в таких же условиях. Уравнение имеет тот же вид:  $(C_1 + a) h_1 = (C_2 + a) h_2$ , причем  $a$  около 4  $\gamma$  (определяется экспериментально).

Пример определения  $Al$  в силикате, содержащем 1—2% или меньше  $Al_2O_3$

Фильтрат от  $SiO_2$  разбавляют водой до 200 мл. Затем 10—20 мл этого раствора нейтрализуют аммиаком, избегая избытка его (до слабокислой реакции), и разбавляют до 100 мл. 10 мл этого раствора смешивают с 1 мл 10%-ной  $KCNS$  и взбалтывают (дважды) с 1 мл амилового спирта. Отделяют водный раствор от верхнего спиртового слоя, содержащего  $Fe(CNS)_3$ . Повторным взбалтыванием с амиловым спиртом отделяют  $Fe(CNS)_3$ , затем прибавляют 20 мл буфера (с рН, равным 5,5), 2 мл 0,1%-ного алюминона и через час сравнивают со стандартом.

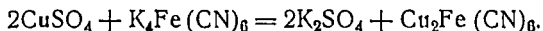
#### § 4. Определение меди

Колориметрически медь можно определять несколькими способами. Из них наибольшим распространением пользуются аммиачный и железистосинеродистый способы.

Аммиачный способ основывается на образовании ионом  $Cu^{++}$  в присутствии аммиака интенсивно окрашенного в синий цвет комплексного аммиачного катиона  $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ .

В зависимости от концентрации исследуемого раствора меди приготавливаются стандартные растворы различной концентрации. В качестве наиболее концентрированного стандартного раствора употребляют раствор 3,93 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в 1 л воды. Для приготовления более разбавленных растворов из этого раствора берут пипеткой 1, 2, 3 и более миллилитров и разбавляют водой до литра, прибавив предварительно к взятой пробе 10 мл 10%-ного раствора аммиака. Так как исходный концентрированный стандартный раствор содержит в 1 мл 1 мг меди, то дозировкой можно приготовить растворы меньших концентраций по ряду простых чисел. Раствор, в котором производится колориметрическое определение меди, должен содержать медь в виде серноокислой соли. Прибавление аммиака к исследуемому раствору, как и к стандартному, необходимо производить при последнем разбавлении в мерной колбе и, таким образом, колориметрирование производить с уже готовыми растворами.

Железистосинеродистый способ основан на образовании красно-бурой окраски при взаимодействии содержащего медь раствора с раствором желтой кровяной соли, вследствие образования железистосинеродистой меди:



Если реакция проводится в сильно разбавленных растворах, то получающаяся железистосинеродистая медь не осаждается и образует желто-бурый до желтого раствор. Окраска эта, особенно для сильно разбавленных растворов (желтых), сохраняется долго без заметной коагуляции.

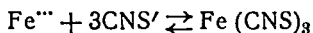
Стандартный раствор готовится, как и в случае аммиачного способа, только вместо аммиака при последнем разбавлении в качестве реагента-индикатора прибавляют насыщенный на холоду раствор желтой кровяной соли  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , в количестве 5 мл на 1 л стандарта. Такое же количество раствора желтой соли прибавляют и при приготовлении равного объема исследуемого раствора.

Способ этот весьма удобен и дает точные результаты.

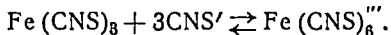
## § 5. Определение железа

Наиболее удобными колориметрическими способами определения железа являются родановый и салициловый.

Родановый способ. При взаимодействии даже весьма разбавленных растворов солей окиси железа с родановыми солями в присутствии избытка минеральной кислоты происходит образование весьма интенсивно окрашенного в красный цвет раствора недиссоциированной на ионы родановой соли окиси железа по реакции:



и далее



Интенсивность окраски очень велика и в сильной степени зависит от способа приготовления. Она не пропорциональна концентрации. Красная окраска принадлежит недиссоциированной соли и ее комплексным соединениям. При диссоциации или гидролизе этих соединений образуются почти бесцветные вещества. Многие вещества влияют на окраску. Например —  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}'$  и особенно  $\text{F}'$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ , лимонная кислота, которые сами могут образовать комплексные соединения с железом, ослабляют или даже обесцвечивают окраску роданида железа.

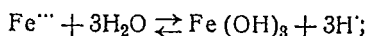
Чувствительность реакции очень высока. Для колориметрических определений лучшие результаты получаются при концентрации от 80 до 200 γ  $\text{Fe}^{+++}$  на 100 мл раствора при точности около 20/0.

Реакция образования роданистого железа заметно обратима; поэтому применяют большой (и обязательно в обоих растворах равный) избыток  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .



Ионы  $\text{Cl}'$  мешают определению  $\text{Fe}^{+++}$ , так как связывают его в различные комплексные ионы с различным содержанием  $\text{Cl}'$  — от  $\text{FeCl}^{2+}$  до  $\text{HFeCl}_4$ . При большом избытке роданида влияние этих ионов уменьшается.

Так как соли  $\text{Fe}^{+++}$  заметно гидролизуются:



необходима достаточная кислотность, препятствующая гидролизу.

Образующееся окрашенное в красный цвет соединение железа неустойчиво во времени, особенно при освещении, так как родановое железо легко разлагается при освещении солнечным или искусственным светом (лампочка накаливания, вольтова дуга и пр.). Поэтому при колориметрическом определении железа по родановому методу необходимо обращать внимание на быстроту измерения.

Разрушение в серноокислой, и особенно в солянокислой среде происходит быстрее, чем в азотнокислой. Вероятно разрушение окраски происходит вследствие восстановления железа.

При наличии закисного железа его предварительно окисляют.

Таким образом, при определении железа особенно надо соблюдать равенство условий приготовления сравниваемых растворов (близкие концентрации  $\text{Fe}^{+++}$  и реактивов, одинаковое время и т. п.).

Колориметрическое определение  $\text{Fe}$  применяется для самых разнообразных веществ при малом содержании его (например при 1%  $\text{Fe}$  в силикате, даже при навеске в 1 г, общее количество его равно 10 мг).

Стандартный раствор готовят обычно из железоаммиачных квасцов (или хлорида железа).

Например, 6,04 г квасцов соответствуют 1 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или, считая на железо, 8,64 г квасцов соответствуют 1 г  $\text{Fe}^{+++}$ . Приготавливая из этого количества литр раствора для устранения гидролиза, добавляют 50 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

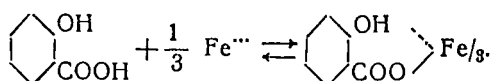
Определение можно провести так. К исследуемому и стандартному растворам, содержащим около 10 мг  $\text{Fe}$ , добавить по 10 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  и разбавить до 500 мл. Затем в две колбы на 100 мл налить по 50 мл воды, по 10 мл 2 н.  $\text{HNO}_3$  и по 10 мл 3 н. (22%)  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . В одну колбу надо налить 10 мл стандартного раствора (0,2 мг  $\text{Fe}$ ), а в другую из бюретки (или пипетки с делениями) исследуемого раствора до окраски, одинаковой с окраской в первой колбе. Затем, записав количество миллилитров, надо разбавить оба раствора до метки, налить растворы в цилиндры колориметра (предварительно ополоснув цилиндры этими же растворами) и произвести сравнение окрасок, как это было указано выше. Отсчеты надо делать быстро. Для проверки следует еще раз приготовить (из растворов в колбах 500 мл) окрашенные растворы и повторить определение.

Для получения устойчивой в течение значительного промежутка времени и более интенсивной окраски колориметрируемых растворов

часто прибегают к извлечению роданида железа из стандартного и исследуемого растворов эфиром или изоамиловым спиртом. Для этого уже нельзя применять обычные колориметры, так как вследствие большой летучести эфира испарение его может происходить неравномерно в каждом отдельном цилиндре, что связано с возможным изменением концентрации колориметрируемого роданида. Поэтому пользуются в качестве колориметра двумя высокими стеклянными цилиндрами с притертыми стеклянными пробками, емкостью по 100 мл каждый. Удобно при этом применить колориметрическое титрование.

В один из цилиндров наливают отмеренное количество исследуемого раствора (содержащего около 10 γ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), прибавляют 0,5 мл 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 мл 4 н. (30%)  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 10 мл изоамилового спирта или этилового эфира разбавляют до 50 мл и взбалтывают. При этом роданистое железо полностью экстрагируется амиловым спиртом или эфиром и переходит в верхний слой. В другой цилиндр наливают те же количества воды, серной кислоты,  $\text{NH}_4\text{CNS}$  и изоамилового спирта, прибавляют из микробюретки по каплям и при взбалтывании стандартного раствора, содержащего 0,01 мг Fe на миллилитр, до уравнивания окрасок верхних слоев при рассматривании их в проходящем боковом свете. По количеству миллилитров стандартного раствора вычисляют содержание железа.

**Салициловокислый способ.** Этот способ, предложенный Сагайдачным, основан на образовании фиолетового окрашивания при взаимодействии водного раствора салициловой кислоты с раствором иона окиси железа.



Повидимому, здесь получается внутрикомплексная соль (см. стр. 37). Чувствительность реакции настолько велика, что окраска заметна даже при содержании 0,00007 г железа в 100 мл, т. е. при разбавлении в 10 000 000 раз в колориметрическом цилиндре в 10 см высотой. Наилучшие результаты при работе по этому способу получаются при содержании 0,2—0,3 мг железа в 100 мл при высоте слоя в 10 см, при концентрации кислоты не более 0,01 н. и в присутствии 2—4 мл насыщенного раствора салициловой кислоты на 100 мл.

Определение можно производить так же как и определение с роданистым аммонием (стр. 499), но без добавления кислоты при повторном разбавлении растворов. Лучше применять сульфосалициловую кислоту (1, 2, 5-сульфосалициловая кислота отличается от салициловой кислоты тем, что содержит группу  $\text{SO}_3\text{H}$  в положении 5).

Сульфосалициловая кислота в щелочной среде дает с  $\text{Fe}^{+++}$  соединение, окрашенное в интенсивно желтый цвет. Соединение устойчиво, окраска пропорциональна содержанию железа.

При наличии в растворе  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  и др. требуется брать больший избыток сульфосалициловой кислоты, так как эти ионы

реагируют с этой кислотой, хотя и без образования окрашенных соединений.

Определение может быть проведено следующим образом.

К исследуемому и стандартному растворам, содержащим  $\sim 10 \text{ мг Fe}$ , добавить по  $10 \text{ мл}$   $2 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$  и разбавить до  $500 \text{ мл}$ . Затем в одну мерную колбу на  $100 \text{ мл}$  налить  $10 \text{ мл}$  стандартного, а в другую  $10 \text{ мл}$  исследуемого раствора. Добавить в обе колбы по  $10 \text{ мл}$   $20\%$  раствора сульфосалициловой кислоты и затем по каплям  $10\%$ -ный раствор аммиака до прекращения изменения окраски и сверх того еще  $10 \text{ мл}$  (если раствор помутнеет от выпавшей гидроокиси, то в него прибавляют еще немного сульфосалициловой кислоты до прояснения раствора, а затем снова аммиака).

Вместо аммиака лучше приливать буферный раствор  $\text{pH} = 5,2$  ( $100 \text{ мл}$   $6 \text{ н. HCl} + 380 \text{ мл}$   $50\%$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ ); в этом случае сульфосалициловую кислоту надо нейтрализовать аммиаком (или уротропином) до  $\text{pH} = 4,5-7$ .

Если интенсивность окраски сравниваемых растворов сильно различается, в раствор, слабее окрашенный, добавить еще соответствующий раствор  $\text{Fe}^{+++}$  и снова аммиака (количество добавленного раствора  $\text{Fe}^{+++}$  точно измеряется и суммируется с добавленными ранее  $10 \text{ мл}$ ).

Оба раствора разбавить до  $100 \text{ мл}$ , налить в цилиндры колориметра (предварительно ополоснуть их наливаемым раствором) и сравнить окраски в колориметре.

Для проверки надо еще раз из растворов в колбах на  $500 \text{ мл}$  приготовить окрашенные растворы и повторить сравнение окрасок в колориметре. При этом исследуемого раствора берут такое количество, чтобы полученная окраска раствора была одинаковой с окраской стандартного раствора, содержащего  $10 \text{ мл}$  этого раствора. Это количество определяется приблизительно из первого определения. Второе определение будет точнее, чем первое.

При анализе силикатов железо определяется из прокаленного осадка полуторных окислов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ). Этот осадок сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , сплав растворяют в горячей воде, подкисленной серной кислотой, и определяют железо колориметрически, как указано выше.

## § 6. Определение свинца

Колориметрическое определение свинца основано на образовании бурой окраски, обусловленной коллоидным сернистым свинцом в водном растворе в присутствии защитного коллоида — гуммиарабика, предохраняющего  $\text{PbS}$  от выпадения.

При определении к  $100 \text{ мл}$  исследуемого раствора приливают  $9 \text{ мл}$   $0,1\%$ -ного раствора аммиака,  $1 \text{ мл}$   $1\%$ -ного раствора гуммиарабика и  $20 \text{ мл}$  свеженасыщенной сероводородной воды и сильно взбалтывают содержимое колбы.

В качестве стандартного раствора пользуются раствором азотно-кислого свинца, содержащим 0,01599 г  $Pb(NO_3)_2$  в 1 л воды. Этот раствор содержит 0,01 мг Pb в 1 мл.

### § 7. Определение ртути

Наиболее удобно определение ртути по методу, основанному на образовании окрашенного комплексного соединения иона окиси ртути с дифенилкарбазоном в нейтральной или слабо кислой среде. Способ этот применим для растворов концентрации от 0,0001 до 0,000 000 1 г в 1 мл.

Приготавливают стандартные растворы трех концентраций: 0,0001 г (I), 0,00001 г (II) и 0,000 001 г (III) в 1 мл. Путем растворения точно взятой навески сулемы, предварительно хорошо просушенной в эксикаторе над  $P_2O_5$ , готовится прежде всего раствор I, а II и III стандартные растворы готовятся прибавлением раствора I.

Реагент-индикатор дифенилкарбазон готовится четырехкратным разбавлением насыщенного спиртового раствора дифенилкарбазона в абсолютном спирте. При работе с колориметром погружения к исследуемому и стандартному растворам в цилиндры колориметра прибавляют по 10 капель раствора дифенилкарбазона непосредственно перед отсчетами, так как дифенилкарбазоновое производное ртути весьма непостоянно и с течением времени легко разлагается при действии кислорода воздуха. После прибавления дифенилкарбазона определение необходимо производить в первые же 5—10 минут. Если исследуемый раствор имеет кислотность весьма значительную (например,  $pH > 4$ ), необходимо ввести в качестве буфера мочевины.

### § 8. Определение висмута

Определение висмута основано на образовании окрашенного комплексного соединения  $KBiJ_4$ , получаемого растворением  $BiJ_3$  в избытке KJ. Для этого лучше всего исходить из растворов висмута в слабой серной кислоте. Чувствительность этой реакции — 1 мг Bi в 1 л раствора. Стандартный раствор висмутовой соли готовится растворением навески чистой окиси висмута в разбавленной серной кислоте.

### § 9. Определение ванадия

Определение ванадия приходится применять при анализах стали, железных руд, смешанных катализаторов, содержащих ванадий и т. п. Колориметрическое определение ванадия основывается на образовании окрашенного в красный цвет сернокислого пероксованадана  $[V(O_2)_2(SO_4)]_3$  при взаимодействии соединений ванадия с перекисью водорода в присутствии серной кислоты. Большой избыток перекиси водорода вреден, так как последняя, по обратимой реакции, переводит сернокислый пероксованадан в желтоокрашенную ортонадванадиевую кислоту  $H_3[V(O_2)O_3]$ .

Так как титан также образует с перекисью водорода окрашенное соединение, его связывают в комплекс фторидом; при этом связывается и  $\text{Fe}^{+++}$ , вследствие чего окраски  $\text{Ti}$  и  $\text{Fe}$  исчезают, а остается окраска ванадия.

Большое количество  $\text{Fe}$  отделяют от ванадия, осаждая железо щелочью.

При отсутствии мешающих элементов ванадий определяют следующим образом.

Исследуемый раствор в объеме 45 мл, содержащий 0,02—2 мг ванадия и 0,6—6 н. кислоты, помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 0,5—1 мл перекиси водорода, перемешивают, разбавляют до метки и колориметрируют.

Стандартный раствор готовят так: 0,1785 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученных прокаливанием ванадата аммония при 500—550°, растворяют в небольшом избытке щелочи, нейтрализуют серной кислотой с небольшим избытком и разбавляют до литра. Концентрация этого раствора по ванадию равна 0,1 мг/мл.

При определении содержания ванадия в стали 0,25 г ее растворяют в 4 мл  $\text{HNO}_3$  плотн. 1,20. Параллельно такую же навеску стали, свободной от ванадия, растворяют в таком же количестве азотной кислоты для стандартного раствора. Затем при кипячении на водяной бане в колбочки с навесками прибавляют по 1 мл 10%-ного раствора персульфата аммония и кипятят до прекращения газовой выделения. К раствору, содержащему навеску стали, свободной от ванадия, прибавляют затем дозированное количество стандартного ванадиевого раствора. Затем к обоим пробам прибавляют по 3—4 мл фосфорной кислоты плотн. 1,30 и по 3 мл раствора перекиси водорода, доводят оба раствора до метки и колориметрируют. Стандартный раствор ванадия приготавливают из чистой пятиокиси ванадия растворением 2 г  $\text{V}_2\text{O}_5$  в небольшом количестве  $\text{KOH}$ , последующим подкислением серной кислотой и разбавлением водой до 1 л. 1 мл такого раствора содержит 0,0011 г ванадия.

Другой метод определения ванадия основан на реакции образования фосфорно-вольфрамово-ванадиевой кислоты при действии на анализируемый раствор фосфорной кислоты (0,75 мл 85% раствора) и вольфрамата натрия (1,5 мл 5% раствора).

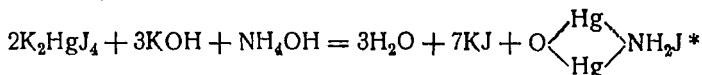
При анализе силиката ванадий можно определить в прокаленном и взвешенном осадке полуторных окислов. Этот осадок сплавляют с содой, выщелачивают водой и фильтруют. Щелочной фильтрат, содержащий ванадий в виде ванадата натрия ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ), нейтрализуют, прибавляют фосфорную кислоту, вольфрамат натрия и измеряют окраску.

Можно также определять ванадий в содовом плаве силиката, выщелачивая его горячей водой и отфильтровывая от большинства катионов.

## § 10. Определение аммиака

Колориметрическое определение аммиака производят главным образом при анализе сточных вод. Определение основано на количественном превращении аммиака, даже при весьма слабых концентрациях

его<sup>-</sup> в воде, при взаимодействии с реактивом Несслера в иодопроизводное амидортутного комплекса по реакции:



Колориметрирование проводят либо по методу уравнивания, либо по методу стандартных серий.

К 100 мл исследуемой воды прибавляют 2—3 мл раствора сегнетовой соли и 1 мл реактива Несслера и через три минуты после взбалтывания колориметрируют. Раствор сегнетовой соли, т. е. смешанной виннокислой соли калия и натрия, прибавляется для связывания в комплексы имеющих в воде  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ , так как они мешают определению. Этот раствор готовится растворением 50 г кристаллической соли в 100 мл горячей воды. Профильтрованный раствор для предохранения от плесени смешивается с 5 мл реактива Несслера. Через 2—3 дня эту жидкость декантируют или, лучше, профильтровывают через ватный фильтр.

Стандартный раствор готовят растворением 0,3147 г чистого высушенного при 100° хлористого аммония в 1000 мл воды. 50 мл этого раствора еще раз разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого разбавленного раствора содержит 0,005 мг аммиака.

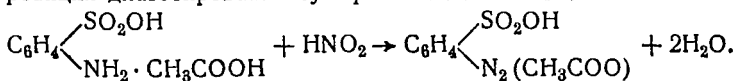
Для приготовления реактива Несслера 6 г хлорной ртути растворяют в 50 мл воды, не содержащей аммиака и нагретой до 80°, и приливают к раствору 7,4 г КJ в 50 мл воды. После охлаждения сливают раствор с осадка, промывают его несколько раз декантацией для отмывания адсорбированного иодида калия; затем для растворения иодной ртути и перевода ее в ртутноиодный комплекс прибавляют 5 г кристаллического КJ и небольшое количество воды, сливают раствор в колбу на 100 мл, прибавляют 20 г едкого натра, растворенного в небольшом количестве воды, и после охлаждения раствора разбавляют его до 100 мл. После того как муть осядет, просветлевший раствор сливают сифоном в склянку бурого стекла и хранят в темном месте.

Особенное внимание при определении аммиака должно быть обращено на достаточную чистоту воды, на которой готовятся реактивы. Для очистки обычной водопроводной воды от следов аммиака ее перегоняют с содой. Первая порция отгона при этом отбрасывается, а средняя фракция собирается как вода, свободная от аммиака.

## § 11. Определение азотистой кислоты

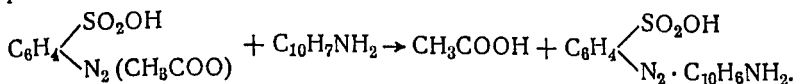
Определение азотистой кислоты основано на ряде реакций образования азокрасителей, при взаимодействии азотистой кислоты с первичным амином ароматического ряда с последующей реакцией взаимодействия с нафтиламином (реакция Грисса-Илосвая) или с нафтолом (реакции Аутенрита).

По первому способу колориметрическое определение азотистой кислоты основано на образовании красного красителя при взаимодействии азотистой кислоты с сульфаниловой кислотой и нафтиламином. При этом прежде всего в реакционной смеси в присутствии уксусной кислоты происходит реакция диазотирования сульфаниловой кислоты:



\* Или  $2\text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{KOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 5\text{KJ} + \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3$

Диазотированная сульфаниловая кислота вступает затем в реакцию с нафтиламином и образует красный азокраситель:



Для колориметрирования необходимы следующие реактивы: 1) раствор 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 мл разбавленной уксусной кислоты; 2) раствор α-нафтиламина в уксусной кислоте, полученный путем кипячения 0,1 г α-нафтиламина с 20 мл воды и последующим сливанием прозрачного раствора с грязно-синего осадка в 150 мл разбавленной уксусной кислоты. Перед колориметрированием первый и второй растворы смешивают; этот реактив, называемый реактивом Грисса-Илосвая, при хранении приходит в негодность вследствие поглощения из воздуха следов азотистой кислоты, а поэтому лучше пользоваться свежеприготовленным раствором реактива.

Стандартный раствор азотистой кислоты готовят раствором 0,1837 г чистого нитрита натрия в 1 л воды. 10 мл этого раствора разбавляют водой до 1 л и получают, таким образом, стандартный раствор, содержащий 0,001 мг  $\text{N}_2\text{O}_3$  в 1 мл.

При анализе к 50 мл исследуемого раствора прибавляют 5 мл реактива Грисса-Илосвая и разбавляют смесь водой до 100 мл. Стандартный раствор готовят смешиванием стандарта, взятого в количестве 1 мл с 5 мл реактива Грисса-Илосвая и последующим разбавлением до 100 мл. Этот способ позволяет определять азотистую кислоту уже при концентрации 0,000001 г в 1 л.

Второй способ основан на образовании красной окраски при взаимодействии азотистой кислоты с 1,4-нафтионовокислым натрием и α-нафтолом в присутствии аммиака. При этом, как и в предыдущем способе, сначала образуется диазосоединение — диазонафтионовая кислота, которая затем вступает в реакцию соединения с α-нафтолом с образованием азокрасителя:  $\text{HOSO}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{N}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ .

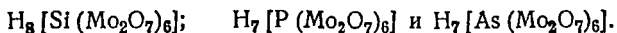
Для приготовления реактива 2 г чистого нафтионовокислого натрия и 1 г α-нафтола энергично взбалтывают с 200 мл воды, затем раствор фильтруют и фильтрат, который должен быть бесцветным, хранят в склянке темного стекла.

Стандартный раствор готовится по вышеописанному.

При определении содержания азотистой кислоты в воде 10 мл исследуемой воды смешивают с 0,5 мл вышеуказанного реактива и с 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь сильно взбалтывают, прибавляют 0,5 мл аммиака и вновь сильно взбалтывают. Полученный окрашенный в красный цвет раствор сравнивают затем с приготовленным в такой же последовательности стандартным раствором.

## § 12. Определение фосфорной и кремневой кислот

Фосфорная и кремневая кислоты (а также мышьяковая) образуют при взаимодействии их разбавленных растворов с раствором молибдата аммония интенсивно окрашенные в желтый цвет гетерополиоксиды, т. е. комплексные кислоты, представляющие собой сочетание двух различных слабых кислот, например, молибденовой и кремневой, молибденовой и фосфорной, молибденовой и мышьяковой:



В этих соединениях анион  $\text{Mo}_2\text{O}_7''$  заменяет анион кислорода соответствующих кислот —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_7\text{PO}_6$ ,  $\text{H}_7\text{AsO}_6$ , получаемых из обычных



кислот — кремневой, фосфорной и мышьяковой, присоединением молекул воды (например,  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_7\text{PO}_6$ ). Эти соединения находят непосредственное применение для колориметрического определения кремния и фосфора. В качестве устойчивого стандарта может служить раствор пикриновой кислоты или хромата калия, имеющий такую же желтую окраску.

В другом способе используют то, что в комплексных гетерополи-кислотах шестивалентный молибден значительно легче восстанавливается, чем в молибдате аммония, так как при образовании комплекса увеличивается окислительный потенциал молибдена.

Продукты восстановления комплексов имеют интенсивно синий цвет.

Восстановление посредством  $\text{SnCl}_2$  используется для количественного определения фосфорной кислоты.

### Определение $\text{PO}_4'''$

Так как  $\text{SiO}_2$  тоже реагирует с молибдатом, ее необходимо удалить путем перевода в нерастворимую форму; это достигается выпариванием с азотной кислотой плотн. 1,07, взятой в количестве 3 мл на 5 мл исследуемого раствора. Удаление кремневой кислоты переводом ее в нерастворимую форму путем кипячения с соляной кислотой производить нельзя, так как образующиеся при этом в колориметрируемом растворе хлориды вредят последующей реакции. Выпаренный в фарфоровой чашке досуха с азотной кислотой осадок в несколько приемов малыми порциями воды выщелачивают для извлечения фосфорной кислоты, и объем фильтрата доводят до 40 мл. При фильтровании необходимо пользоваться беззольным фильтром, не содержащим в золе кремневой кислоты.

Полученным раствором, содержащим фосфорную кислоту и растворимые соли азотной кислоты, пользуются в дальнейшем для колориметрирования.

*Способ без восстановления комплекса.* Готовят прежде всего стандартный раствор фосфата. Для этого 0,3771 г чистого  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды, свободной от кремневой кислоты. Раствор содержит 0,1 мг  $\text{PO}_4'''$  в 1 мл. Затем смешивают 10 мл стандарта с 70 мл воды, 10 мл азотной кислоты плотн. 1,07 и 8 мл раствора молибденовокислого аммония и доводят объем смеси водой до 100 мл. Через 30 минут раствором можно пользоваться для колориметрирования. Раствор молибденовокислого аммония готовится растворением 50 г молибдата аммония в свободной от кремневой кислоты воде, отфильтровыванием от нерастворившейся части и разбавлением до 1 л. Колориметрируемый стандартный раствор содержит 0,01 мг  $\text{PO}_4'''$  в 1 мл.

Для приготовления к колориметрированию исследуемого раствора 40 мл раствора, содержащего фосфорную кислоту и освобожденного по вышеописанному методу от кремневой кислоты, смешивают с 5 мл азотной кислоты

плотн. 1,07 и 4 мл раствора молибденовокислого аммония и доводят объем чистой водой до 50 мл, а затем колориметрируют.

Для приготовления устойчивого стандартного раствора можно взять вместо указанного выше раствора раствор  $K_2CrO_4$  (0,53 г/100 мл). 1 мл этого раствора соответствует по окраске приблизительно 2 мг  $P_2O_5$ .

*Способ с восстановлением комплекса.* Для определения по этому способу готовят молибденовый раствор, раствор хлористого олова и стандартный раствор, содержащий 0,01 мг  $PO_4^{3-}$  в 1 мл.

Молибденовый раствор готовят смешиванием равных объемов 10%-ного раствора молибденовокислого аммония и концентрированной серной кислоты. 1%-ный раствор хлористого олова готовят каждый раз свежий. В качестве стандартного раствора можно пользоваться описанным выше стандартным фосфатным раствором.

При колориметрировании 90 мл исследуемого раствора, содержащего 0,01—0,04 мг  $P_2O_5$ , смешивают с 1,5 мл молибденового раствора и 0,75 мл свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят водой до 100 мл и энергично взбалтывают. Как только будет достигнут максимум окраски (реакция протекает не мгновенно), сравнивают в колориметре этот раствор со стандартным, приготовленным из исходного стандартного раствора смешиванием его с такими же объемами растворов молибденовокислого аммония и хлористого олова и последующим разбавлением до известного объема.

Реакции мешает присутствие фтора, который задерживает процесс восстановления, преуменьшая истинное содержание фосфорной кислоты; кремневая кислота, так же как и при первом способе, дает преувеличенные результаты. Однако вредное влияние фтора можно парализовать добавкой борной кислоты. Необходимое для этой цели количество борной кислоты весьма значительно: на 1 моль фтора должно быть прибавлено 25 молей борной кислоты.

Никакие вещества, устраняющие реакцию с кремневой кислотой, до сих пор не известны. Поэтому приходится всегда предварительно удалять кремневую кислоту по вышеописанному способу и особенно внимательно относиться к чистоте воды, применяемой для приготовления реактивов и для разбавления стандартного и исследуемого растворов. Во избежание попадания кремневой кислоты, вследствие выщелачивания стекла сосудов, в которых хранят реактивы для колориметрирования фосфорной кислоты, последние должны быть парафинированы.

### О п р е д е л е н и е $SiO_2$

Реактивы: 1) 30 г молибдата аммония, 200 мл разбавленной 1 : 1 HCl и 400 мл воды; 2) стандартный раствор 0,53 г  $K_2CrO_4$  в 100 мл воды, 1 мл этого раствора соответствует 1 мг  $SiO_2$ .

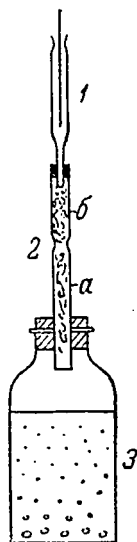
При определении к 50 мл исследуемого раствора прибавляют 5 мл молибдата, взбалтывают и оставляют стоять не более 20 мин. Сравнивают по методу колориметрического титрования, приливая стандартный раствор к смеси 50 мл воды и 5 мл солянокислого раствора молибдата аммония до тех пор, пока окраска обоих растворов не сравняется.

### § 13. Определение мышьяка

Определение мышьяка основано на восстановлении его водородом до газообразного мышьяковистого водорода ( $AsH_3$ ), который, действуя на бумажку, пропитанную раствором сулемы, вызывает появление желто-коричневого пятна. Сравнивая это пятно с серией пятен, полученных в аналогичных условиях при действии  $AsH_3$  из растворов,

в которых содержание мышьяка известно, определяют количество последнего в исследуемом веществе. На рис. 74 показан применяемый для этого прибор.

Определение производят следующим образом. В сосуд 3 наливают 50 мл дистиллированной воды, 2—3 капли 10%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$ , 1 мл испытуемого раствора и 4 мл химически чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем, бросив в сосуд несколько кусочков гранулированного свободного от мышьяка цинка, закрывают сосуд пробкой со специальной насадкой, подготовленной заранее.



Выделяющийся мышьяковистый водород, проходя через насадку 2, вначале попадает на слой бумажек (а) и слой ваты (б), пропитанных 3%-ным раствором уксуснокислого свинца и затем высушенных, а отсюда в верхнюю насадку 1, где помещена бумажка, пропитанная раствором сулемы и тоже высушенная. Под действием проходящего  $\text{AsH}_3$  она окрашивается в светло-желтый до буро-коричневого цвет с интенсивностью, зависящей от содержания мышьяка в исследуемом растворе.

Через 1,5 часа сулемовую бумажку вынимают, погружают в расплавленный парафин и сравнивают со шкалой стандартов.

Рис. 74. Прибор для определения мышьяка.

Стандартные бумажки готовят в таких же условиях с различными количествами раствора, в котором содержание мышьяка точно известно: сперва растворяют 1,32 г химически чистого  $\text{As}_2\text{O}_3$  в 25 мл 25%-ной  $\text{NaOH}$ , нейтрализуют кислотой, прибавляют избыток в 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотн. 1,84 и разбавляют до литра. Затем 10 мл этого раствора еще раз разбавляют до литра. 1 мл полученного раствора соответствует 10γ As.

### Глава III

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

### § 1. Общие сведения

Колориметрическое определение pH основано на том, что от этой величины зависит окраска индикаторов. Так, например, фенолфталеин в интервале значений pH от 8 до 10 постепенно меняет свою окраску, становясь из бесцветного малиново-красным.

Для колориметрического определения pH в качестве стандартных растворов с определенным значением pH применяются так называемые

буферные смеси, состоящие обычно из смеси слабой кислоты с ее солью (например,  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ). Такие смеси почти не меняют своего pH при разбавлении или при прибавлении различных реактивов, в том числе и небольших количеств кислот или щелочей. Устойчивость pH характеризуется так называемой буферной емкостью раствора, т. е. величиной изменения pH при изменении концентрации кислоты или щелочи (см. стр. 276 и 286).

Нейтральная вода имеет наименее устойчивый водородный показатель: достаточно небольшого количества любой, даже очень слабой кислоты, чтобы pH резко изменился: например, дистиллированная вода, содержащая небольшое количество  $\text{CO}_2$ , уже имеет pH около 5.

Рассмотрим пример буферного действия раствора уксусная кислота — уксуснокислый натрий. Если эти вещества взять в молекулярном отношении 2 : 3, смесь имеет pH около 5. Если к такому раствору прибавить воды, то уменьшение концентрации  $\text{H}^+$ , благодаря разбавлению, компенсируется появлением новых ионов  $\text{H}^+$  вследствие увеличения диссоциации.

При добавлении небольшого количества  $\text{HCl}$  концентрация  $\text{H}^+$  также почти не меняется, потому что добавляемые ионы  $\text{H}^+$  связываются с  $\text{CH}_3\text{COO}'$ . Аналогичным действием обладают и другие смеси слабых кислот с их солями.

Меняя соотношение между концентрацией кислоты и концентрацией соли, можно получить буферные растворы, имеющие различные, точно известные pH, стойкие к внешним воздействиям. pH таких растворов вычисляется по простой формуле:

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}]} = K \cdot \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Например, если концентрация свободной кислоты равна концентрации ее соли ( $C_{\text{кислоты}} = C_{\text{соли}}$ ), то концентрация водородных ионов равна константе диссоциации кислоты; для смеси равных концентраций (2-мол/л)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :

$$[\text{H}^+] = K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ и } \text{pH} = 4,75.$$

Константы диссоциации наиболее употребительных слабых кислот приведены на стр. 625.

Буферным действием обладают и соли многоосновных кислот. Таковы, например, соли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и др.

В различных справочниках имеются таблицы экспериментально установленных pH для некоторых буферных смесей.\*

Буферные растворы не только сами имеют устойчивый и определенный pH, но могут служить для установления такового и в других

\* 1. Справочник химика, т. III, стр. 525, Госхимиздат, 1952.

2. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы для химиков, стр. 181. Госхимиздат, 1947.

растворах. Для этого нужно лишь прилить к последним буферный раствор в количестве, достаточном для получения определенного и устойчивого pH. После смешения следует проверить величину pH.

## § 2. Индикаторные методы определения pH

На основании различного действия ионов  $H^+$  и  $OH^-$  различной концентрации на красящие вещества, при одновременной количественной проверке концентраций этих ионов электрометрическим путем, были составлены шкалы индикаторов, с помощью которых можно быстро определять pH в различных жидкостях.

Обычно при колориметрическом определении pH необходимо предварительно сделать пробу для грубой установки pH в исследуемом растворе. Для этого можно пользоваться, например, набором индикаторов (см. табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

| Индикатор                      | Концентрация и растворитель | Интервал перехода (pH) | Окраска до и после интервала |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|
| Тропеолин 0 . . . . .          | 0,1% в воде                 | 11,0—13,0              | Желтая — оранжево-коричневая |
| Ализариновый желтый . . . . .  | То же                       | 10,1—12,1              | Желтая — лиловая             |
| Фенолфталеин . . . . .         | 1,0% в спирте *             | 8,2—10,0               | Бесцветная — пурпурная       |
| Нафтолфталеин . . . . .        | 0,5% " *                    | 7,3—8,7                | Желто-розовая — сине-зеленая |
| Нейтральный красный . . . . .  | 0,1% " *                    | 6,8—8,0                | Красная — желтая             |
| Метиловый красный . . . . .    | 0,2% " *                    | 4,4—6,2                | " "                          |
| Метиловый оранжевый . . . . .  | 0,1% в воде                 | 3,1—4,4                | " "                          |
| Конго красный . . . . .        | То же                       | 3,0—5,2                | Сине-фиолетовая — красная    |
| Метиловый фиолетовый . . . . . | "                           | 2,0—2,5                | Синяя — фиолетовая           |
| Метиловый фиолетовый . . . . . | "                           | 1,0—1,5                | Зеленая — синяя              |
| Метиловый фиолетовый . . . . . | "                           | 0,0—0,5                | Желтая — зеленая             |

Следующие примеры указывают, как можно грубо установить pH исследуемой жидкости.

**Пример 1.** В исследуемую жидкость погружают листочки красной и синей лакмусовой бумаги. Красная бумажка синее, следовательно, раствор щелочной. Тогда наливают немного исследуемой жидкости в пробирку и прибавляют к ней несколько капель фенолфталеина. Раствор остается бесцветным. Значит, pH будет меньше 8,5. Теперь с помощью отдельных проб с нейтральным красным и нафтолфталеином узнают, находится ли pH исследуемой жидкости между 6,8 и 8 или между 7,3 и 8,7. Если нейтральный красный дает чисто желтую окраску, pH находится вблизи 8,0.

**Пример 2.** Раствор окрашивает лакмус в синий цвет. С фенолфталеином отдельная проба дает пурпурную окраску, т. е. pH раствора больше 10.

\* В 60%-ном спирте.

Следующая проба с ализариновым желтым дает чисто желтую окраску, т. е. pH исследуемого раствора равно 10,0—10,1.

Пример 3. Исследуемая жидкость окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет. Отдельная проба окрашивается метиловым красным в красный цвет, т. е. pH меньше 4,4. Дальнейшая проба с метилоранжевым дает промежуточную окраску. Таким образом, pH исследуемой жидкости — около 3,5.

Более удобным является применение смесей индикаторов, например так называемых универсальных индикаторов. Такие смешанные индикаторы имеют не один, а несколько переходов окрасок в различных, обычно достаточно узких интервалах pH. Таким образом, вместо нескольких проб с различными индикаторами можно определить pH сразу по окраске одного такого смешанного индикатора. К таким универсальным индикаторам относится, например, индикатор МБФ. Он представляет собой смесь следующих растворов: 1 объем 0,02%-ного фенолового красного, 2 объема 0,02%-ного метилового красного, 4 объема 0,04%-ного бромтилового синего (все эти индикаторы берут в виде их монокальциевых солей). Интервал действия этого смешанного индикатора от 4 до 8 единиц pH с точностью 0,2 pH.

Для ориентировочного измерения водородных показателей с помощью индикаторов можно применять, кроме растворов, индикаторные бумажки, пленки и т. п. Такие индикаторные бумажки выпускаются, например, лабораторией Латвийского отделения Всесоюзного химического общества.

Более точное измерение pH производится сравнением окраски индикатора в данном растворе с окраской, наблюдаемой в стандартно-буферном растворе.

Приводим метод определения pH с серией индикаторов нитрофенолового ряда.

Употребляемые при этом методе растворы однообразно окрашенных индикаторов хорошо устойчивы. Благодаря этому не требуется изготовления каждый раз свежих индикаторных растворов, а их можно заранее приготовить и хранить в запаянных сосудах. Прежде всего готовят следующие основные растворы:

- I. *м*-Нитрофенол . . . . . 0,300 г в 100 мл H<sub>2</sub>O.
- II. *п*-Нитрофенол . . . . . 0,100 г в 100 мл H<sub>2</sub>O.
- III.  $\gamma$ -Динитрофенол . . . . . 0,100 г в 400 мл H<sub>2</sub>O.
- IV.  $\alpha$ -Динитрофенол . . . . . 0,100 г в 200 мл H<sub>2</sub>O.

Затем смешивают разные количества (*v* мл) этих растворов с (10—*v*) мл воды и 7 мл 0,1%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В зависимости от количества индикаторных растворов (*v* мл) получим следующие четыре серии (для четырех индикаторов) окрашенных растворов, соответствующих различным pH.

|                  |      |     |     |     |      |      |      |      |      |
|------------------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| I. <i>v</i> мл   | 5,2  | 4,2 | 3,0 | 2,3 | 1,5  | 1,0  | 0,66 | 0,43 | 0,27 |
| pH               | 8,4  | 8,2 | 8,0 | 7,8 | 7,6  | 7,4  | 7,2  | 7,0  | 6,8  |
| II. <i>v</i> мл  | 4,05 | 3,0 | 2,0 | 1,4 | 0,94 | 0,63 | 0,40 | 0,25 | 0,16 |
| pH               | 7,0  | 6,8 | 6,6 | 6,4 | 6,2  | 6,0  | 5,8  | 5,6  | 5,4  |
| III. <i>v</i> мл | 6,6  | 5,5 | 4,5 | 3,4 | 2,4  | 1,65 | 1,1  | 0,74 | —    |
| pH               | 5,4  | 5,2 | 5,0 | 4,8 | 4,6  | 4,4  | 4,2  | 4,0  | —    |
| IV. <i>v</i> мл  | 6,7  | 5,7 | 4,6 | 3,4 | 2,5  | 1,74 | 1,2  | 0,78 | 0,51 |
| pH               | 4,4  | 4,2 | 4,0 | 3,8 | 3,6  | 3,4  | 3,2  | 3,0  | 2,8  |

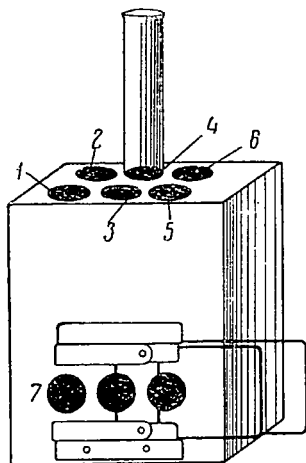


Рис. 75. Компаратор.

Полученные различно окрашенные стандартные растворы в запаянных пробирках располагаются последовательно в пробирочных стойках и хранятся защищенными от света в ящике, который в нерабочее время должен быть наглухо закрыт.

Для определения рН 6 мл исследуемого раствора смешивают в пробирке с 1 мл неразведенного раствора соответствующего нитрофенола и, сравнивая окраску полученного раствора с окраской стандартных растворов, находят, какому рН она соответствует.

Для сравнения окрасок применяют различные приборы, из которых наиболее простым является компаратор, показанный на рис. 75.

Назначение вертикальных отверстий в нем следующее:

3 — для пробирки исследуемого раствора с индикатором,

4 — для пробирки с водой,

1 и 5 — для пробирок с исследуемым раствором и с водой вместо индикатора,

2 и 6 — для пробирок стандартного раствора различных окрасок.

Окраски растворов в трех парах пробирок сравниваются друг с другом через горизонтальные отверстия 7 компаратора.

## Б. НЕФЕЛОМЕТРИЯ

*Нефелометрией* называется метод количественного определения вещества по степени мутности, вызываемой нерастворимым взвешенным и мелкораздробленным веществом. Этим методом принципиально можно определять любые вещества, образующие те или иные осадки.

Степень мутности исследуемого раствора определяется сравнением с мутностью стандартного раствора. Этот метод анализа, как и колориметрия, пригоден при малых концентрациях определяемого вещества.

При нефелометрических определениях необходимо соблюдать ряд условий. Прежде всего, нефелометрируемые растворы должны содержать частицы, по возможности, одной и той же степени дисперсности. Получаемые при нефелометрировании мути должны быть стойкими в течение достаточного промежутка времени, чтобы можно было успеть произвести измерение. Если концентрация мути высока, то обычно муть весьма непрочна, и быстро происходит осаждение; наоборот, если концентрация мути ничтожна, — эффект преломления световых лучей и светорассеяния настолько ничтожны, что трудно заметить разницу в степенях мутности. Достаточная концентрация определяемого вещества до нефелометрирования должна предварительно устанавливаться отдельными качественными пробами. Необходимо также, чтобы условия получения мути в обоих сравниваемых растворах (скорость приливания реактивов, время стояния, температура растворов, их концентрации и т. п.) были одинаковы.

В зависимости от степени раздробленности (дисперсности) взвешенного в растворе вещества явление мутности вызывается различными оптическими причинами. Если степень дисперсности такова, что отдельные крупинки взвешенного вещества имеют размеры большие, чем длина волны видимой части спектра, то мутность является следствием отражения световых лучей. Если же эти крупинки имеют размеры порядка коллоидных частичек, приближающиеся к величинам длины световых волн и меньше, то видимая мутность является следствием светорассеяния.

Величина светорассеяния зависит от целого ряда факторов. Она может быть выражена следующей формулой:

$$I = \frac{9 \cdot n \cdot \pi^2 \cdot v^2 \cdot A^2}{\lambda^4 x^2} \cdot \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - 2n_0^2} \right).$$



Таким образом, величина светорассеяния  $I$  пропорциональна числу частичек  $n$ , квадрату амплитуды  $A$  падающего света и квадрату объема частиц  $v$  и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны светового луча  $\lambda$  и квадрату расстояния  $x$  от источника освещения. Одновременно с этим величина светорассеяния зависит от величин показателей преломления  $n_1$  среды (растворителя) и взвешенных частиц —  $n_{10}$ .

Если имеются две мутные среды с частицами одинаковой формы и одинаковых размеров, но различной концентрации, то яркость рассеянного света будет пропорциональна концентрации.

Таким образом, сравнивая степени мутности двух жидкостей, к ним можно приложить основной колориметрический закон Бера и, следовательно, установив степень мутности исследуемой жидкости по сравнению с мутностью стандартной, определять содержание муты.

Если высота стандартного раствора при данной степени мутности и концентрации  $C_1$  равна  $h_1$ , а при одинаковой степени мутности высота исследуемой жидкости была  $h_2$ , то на основании простого колориметрического закона и здесь произведение из концентрации муты в первом растворе  $C_1$  на высоту  $h_1$  будет равно произведению из концентрации муты во втором растворе  $C_2$  на высоту столба второго раствора  $h_2$ :

$$C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2.$$

Сравнивая мутные растворы надо располагать по отношению к источнику света (к окну) таким образом, чтобы прямая, соединяющая источник света с раствором, была перпендикулярна к линии, соединяющей глаз и раствор.

Сравнивать растворы можно в простых пробирках. Простейшим способом является определение толщины слоя, при котором перестанет быть видимым что-нибудь написанное на бумаге; эта толщина обратно пропорциональна степени мутности, т. е. концентрации определяемого вещества.

В качестве простейшего нефелометра могут служить обычные колориметрические цилиндры.

По другому простому способу нефелометрического определения сравнивают муть исследуемой жидкости с мутью, получаемой в другом цилиндре путем взаимодействия исходных веществ, прибавляемых в виде сильно разбавленных растворов. В момент достижения одинаковой мутности в исследуемом и стандартном растворах концентрации взвешенных фаз равны.

Однако, так же, как и при колориметрии, такая упрощенная нефелометрия не дает точных результатов, и поэтому, в случае ответственных анализов и необходимости получения точных результатов, прибегают к более усовершенствованным нефелометрам, напоминающим по своей конструкции колориметры погружения (Дюбоска).

Главное отличие нефелометра от колориметра состоит в осветительном приспособлении. В то время, как в колориметре наблюдение производится при прохождении световых лучей через всю толщу исследуемого столба жидкости снизу, — в нефелометре освещение производится не снизу, а сбоку, и в глаз наблюдателя попадает только отраженный или рассеянный свет. Можно воспользоваться в качестве нефелометра и обычным колориметром погружения; необходимо лишь источник света расположить так, чтобы свет шел не вдоль оси стаканчика, а поперек. \*

В специальных нефелометрах сила света, проходящего через раствор, изменяется специальной диафрагмой. Меняя высоту световой щели, освещающей сбоку мутные стандартную и исследуемые жидкости, подгоняют величины этих щелей таким образом, чтобы степень мутности в обоих жидкостях была бы одинакова. Получив одинаковые степени мутности

\* „Заводская Лаборатория“, 14, 6, 758 и 1, 17 (1948).

производят отсчеты на линейках (с нониусами) у кремальер, раздвигающих щели нефелометра, и производят расчет концентрации муты в исследуемой жидкости по приведенной выше колориметрической расчетной формуле.

Обычно хорошие результаты получаются для неокрашенных мутей. Если же муть имеет окраску, то для получения благоприятных результатов необходимо на пути световых лучей, освещающих щель нефелометра, поставить компенсирующий светофильтр. Таким светофильтром может служить стеклянная кювета с плоскопараллельными стенками, заполненная жидкостью одинакового цвета с исследуемой мутью; при этом можно пользоваться такими же растворами, какие находятся в цилиндрах нефелометра. При нефелометрировании необходимо соблюдать такие же предосторожности, какие указывались для колориметрирования (см. стр. 477—481).

Удобно для нефелометрии применять фотонепелометр, где измерение степени мутности производится фотоэлементами. К таким приборам относится фотонепелометр — колориметр ФНК-51 ГИФТИ (см. стр. 492). При измерении свет проходит через два сравниваемых раствора (из которых один мутный) на два фотоэлемента; разница фототоков компенсируется на потенциометре, по отсчетам на котором определяют степень мутности раствора, аналогично тому, как это делают в колориметрии.

### *В. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ \**

За последнее время спектральный анализ получил широкое распространение, особенно в металлургии. Это связано с высокой чувствительностью метода, его быстротой и универсальностью.

Чувствительность спектрального анализа достигает для большинства элементов  $10^{-5}$ — $10^{-4}\%$ , причем качественное и количественное определения элемента можно провести в течение нескольких минут, ограничиваясь чрезвычайно малым количеством анализируемого вещества.

По точности спектральный анализ при малых концентрациях превосходит химические методы, при больших — уступает им. При средних содержаниях элемента от нескольких десятых до нескольких процентов точность при благоприятных условиях — около 5%.

С помощью спектрального анализа можно определять все известные металлы. Он широко применяется при анализе черных металлов, алюминия, магния, легких и цветных сплавов. Определение неметаллов также возможно, но пока применяется редко. Анализ возможен без разрушения металла, непосредственно на готовом изделии и даже на отдельных точках изделия (локальный анализ). Благодаря некоторой сложности приборов и методов работы обучение спектральному анализу отнимает не мало времени.

Свет, излучаемый раскаленной нитью электролампы, вольтовой дугой, пламенем свечи и другими раскаленными добела твердыми и жидкими телами, дает спектр, который представляет сплошную полосу, состоящую из всех цветов, непрерывно переходящих друг в друга. Раскаленный же пар или газ дает линейчатый спектр. Каждый элемент дает свой особенный линейчатый спектр; например, спектр натрия состоит из желтых линий, спектр водорода,

\* Характеристика спектрального анализа дается лишь в общих чертах. Подробнее ознакомиться можно по книге С. Л. М а н д е л ь ш т а м а, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.

в основном, из оранжевых, зеленых и голубых линий. Это так называемый линейчатый спектр испускания (эмиссионный). \* Такие спектры используют как для качественного, так и для количественного спектрального анализа.

Расположение линий спектра зависит от элемента и связано со структурой электронных оболочек его атомов. Линии располагаются вдоль спектра

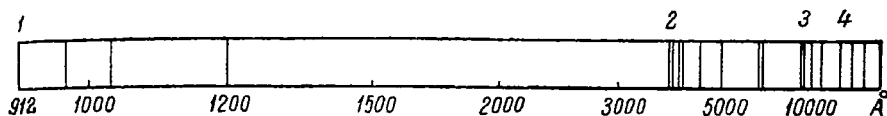


Рис. 76. Спектр водорода.

сериями. Например, для водорода (рис. 76) имеются 4 серии (начала их обозначены цифрами 1—4).

Сходные элементы имеют сходные серии линий.

В раскаленном веществе в возбужденных атомах электроны внешней орбиты, так называемые оптические, переходят из одного состояния в другое, с более высоким уровнем энергии. Каждая линия спектра соответствует переходу электрона с одного (возбужденного) уровня энергии на другой — более низкий уровень. Интенсивность спектральной линии, характеризующая энергию вызывающей ее световой волны, связана с концентрацией элемента. Зависимость между ними выражается уравнением, аналогичным уравнению, применяемому в колориметрии:

$$I = a \cdot C^b,$$

где  $C$  — концентрация элемента,  $a$  — некоторая постоянная, объединяющая свойства линии, скорость диффузии и т. п.

Постоянная  $b$  указывает наклон кривой, выражающей данное уравнение; она связана с температурой и характеризует самопоглощение излучения.

Получение удовлетворительного источника возбуждения спектра — наиболее трудная сторона спектрального количественного анализа, так как интенсивность источника возбуждения очень сильно влияет на интенсивность линий. В качестве источников возбуждения применяют пламя горелки, электрическую дугу, электрическую искру (так называемый конденсированный электрический разряд с применением повышающего трансформатора на 15 000 в). Электрическая искра особенно удобна для количественного анализа металлов. При этом электроды делают из анализируемого металла, либо в качестве одного из электродов используют даже готовое изделие. Для специальных целей применяют и другие источники света (например, для газов — газоразрядные вакуумные трубки, для галоидов — низковольтные искры, для органических препаратов — высокочастотные искры).

Спектральные аппараты в основном имеют призмное устройство (см. рис. 77). Свет от источника попадает на щель 1, затем через объектив 2, призму 3 и объектив камеры 4 — на экран или фотопластинку 5. По способу

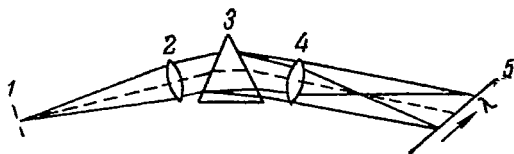


Рис. 77. Оптическая схема однопризменного спектрального аппарата.

\* Спектр поглощения получается при рассматривании сквозь пары элементов света от вольтовой дуги, электролампы и т. п. Он представляет собой сплошной спектр с темными полосами в местах, соответствующих линейчатому спектру.

наблюдения спектральные аппараты разделяются на два типа: *спектрографы*, в которых спектр снимается на фотопластинку, а затем рассматривается через лупу или микроскоп, и *спектроскопы*, где спектр рассматривается визуально через окуляр. Существуют специальные спектральные приборы, в которых выделяется какая-либо определенная часть спектра. Для специальных целей, например для быстрой визуальной маркировки металла, применяют так называемый *стилоскоп*, а для количественного визуального анализа металла — так называемые *стилометры* с приспособлением для измерения интенсивных линий, например посредством поляризационного фотометра.

При *качественном спектральном анализе* признаком наличия того или иного элемента в анализируемой пробе является присутствие в спектре линий этого элемента. При этом из многих линий спектра выбирают несколько наиболее чувствительных, наиболее характерных для данного элемента линий, не совпадающих с линиями других элементов. Для большинства элементов наиболее удобные линии лежат в ультрафиолетовой части спектра.

Измерение длин волн ориентировочного характера производят непосредственно по шкале на спектрографе; точное измерение производят на измерительном микроскопе или проекторе путем сопоставления положения определяемой линии с положением линий известных длин волн. В качестве универсального спектра сравнения обычно рядом со спектром пробы снимают спектр железа, который имеет большое количество линий для сравнения; кроме того снимают еще спектр самих электродов.

При *количественном спектральном анализе* определение элементов основано на измерении интенсивности характерных линий спектра, при этом различают *полуколичественный* и *количественный* анализ в зависимости от точности анализа.

### Полуколичественный анализ

Метод спектров сравнения заключается в том, что сравнивают интенсивность линий спектра анализируемой пробы с той же линией на нескольких спектрах серии стандартных образцов с различным содержанием определяемого элемента.

Метод гомологических пар заключается в том, что интенсивность линии определяемого элемента сравнивается в том же спектре с интенсивностью линий основного элемента данного вещества. Например, при определении меди в алюминиевом сплаве надо установить, какие линии меди и алюминия имеют одинаковую интенсивность. При различном содержании меди в сплаве будут иметь одинаковую интенсивность не одни и те же пары линий меди и алюминия, а различные. Так, при 0,01% Cu одинаковую интенсивность будут иметь линии меди 3247 и алюминия 3612, а при 0,1% меди соответственно — 3274 и 3050. Каждая такая пара спектральных линий называется гомологической парой.

Рассматривая спектрограмму или сам спектр, устанавливают, для какой пары из указанных в таблице гомологических пар имеется равенство интенсивностей линий обоих элементов, и по таблице определяют соответствующее содержание анализируемого вещества.

Особенно широкое распространение получил такой визуальный анализ для определения марки стали, алюминиевых сплавов, латуни, бронзы и др. Сравнение спектральных линий производится в стилоскопе, и определение марки отнимает около одной минуты.

### Количественный анализ

Количественный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий связана с концентрацией элемента в его парах, а следовательно и в пробе. Абсолютная интенсивность линий зависит от многих условий (от

условий возбуждения спектра, скорости испарения пробы, от спектрального аппарата, фотопластинки и т. п.), поэтому в основе количественного анализа лежат приемы, основанные на измерении не абсолютной, а относительной интенсивности линий анализируемого элемента по отношению к интенсивности линий элемента сравнения. В качестве элемента сравнения выбирают обычно основной элемент пробы либо какой-нибудь дополнительный элемент специально вводимый в анализируемую пробу.

Измерение интенсивности линий может быть проведено тремя методами: фотографическим (измеряется интенсивность почернения фотопластинки), визуальным и фотоэлектрическим. Первый метод наиболее распространен, так как он наиболее точен, позволяет использовать ультрафиолетовую часть спектра и допускает массовые анализы. Визуальный метод пригоден для быстрых (экспрессных) анализов. Фотоэлектрический метод основан на измерении интенсивности линий с помощью фотоэлементов и пока еще мало распространен.

Переход от интенсивности линий к концентрации совершается на основании градуировочной кривой, которая находится экспериментально измерением интенсивности линий эталонных образцов.

Для измерения выбирают линии, интенсивность которых возможно сильнее зависит от концентрации элемента. Сравнимые линии должны быть гомологичны и одинаково зависеть от условий возбуждения спектра.

При визуальном методе анализа сравниваемые спектры располагаются так, чтобы обе сравниваемые линии были одна продолжением другой, и затем ослабляют интенсивность более яркой до уравнивания ее с другой. Для ослабления линий используют, например, поляризацию света (как в поляриметре). Степень необходимого ослабления является мерой относительной интенсивности сравниваемой линии.

При фотографическом методе интенсивность почернения фотопленки измеряется по величине экспозиции при фотосъемке спектра.

Для фотоэлектрического сравнения линий применяют микрофотометры и снимают одновременно три эталона.

---

## V. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

### Глава I

#### ТЕОРИЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

##### § 1. Общие сведения

В настоящее время газовый анализ является одним из наиболее важных отделов количественного анализа. Значительное развитие тех отделов химической промышленности, в которых газообразное вещество является начальным, промежуточным или конечным продуктом производства, сделало неизбежным введение методов газового анализа в обиход заводских лабораторий. Кроме того, рациональное использование топлива в паросиловом и в печном хозяйствах, требующее постоянного контроля состава дымовых и печных газов, и, наконец, необходимость обнаружения и определения различных ядовитых примесей в воздухе промышленных предприятий делают газовый анализ исключительно важным разделом количественного анализа.

Методика газового анализа своеобразна и сильно отличается от методики весового и объемного анализов, так как газообразное вещество вследствие особенностей своего агрегатного состояния требует экспериментальных навыков в обращении с особой аппаратурой, применяемой при анализе.

Различают два основных вида газового анализа — *газовый анализ* в собственном смысле слова, когда исследованию подвергается смесь газов, и *газообъемный (газоволюмометрический) анализ*, когда анализу подвергается твердое вещество или жидкость путем измерения объема газа, выделяемого при реакции.

Кроме того к газовому анализу можно отнести анализ газов, проводимый весовым, объемным и другими методами анализа, т. е. так называемый *комбинированный газовый анализ*.

#### Газовый анализ

Газовый анализ осуществляется двумя методами: 1) анализируемая часть поглощается раствором какого-нибудь поглотителя (*абсорбция*) или поверхностью твердого поглотителя (*адсорбция*); в обоих случаях уменьшение объема газа непосредственно равно объему искомой составной части; 2) анализируемая часть газа подвергается какому-нибудь химическому взаимодействию с другим газом; в этом случае объем определяемого газа не равен уменьшению объема газовой смеси после реакции, а вычисляется на основании уравнения реакции; в основном — это способы сжигания определяемой части газа.

Примером абсорбционного анализа газов является определение углекислоты в топочных газах, при котором о количестве углекислоты судят по уменьшению объема взятой пробы газа, после встряхивания ее с концентрированным раствором КОН, жадно поглощающим из газообразной смеси только углекислоту.

Примером адсорбционного анализа газов является способ определения водорода в смеси с недействительными газами (азотом, благородными газами и т. д.) при пропускании исследуемой смеси через губчатый палладий; последний адсорбирует из анализируемой смеси только водород.

Примером второго метода анализа газов — по химической реакции между компонентами газовой смеси, сопровождающейся изменением ее объема, может служить определение водорода путем сжигания его за счет кислорода, добавляемого при анализе к смеси в достаточном избытке. Происходящее при этом уменьшение объема газовой смеси позволяет рассчитать определяемое количество водорода.

В некоторых случаях используют комплексный метод, представляющий комбинацию указанных выше методов. Комплексным методом анализа газов является, например, определение метана сжиганием. При этом одновременно используются химическое взаимодействие между компонентами газовой смеси — метаном и кислородом — и абсорбция при следующем поглощении углекислоты раствором КОН.

### Газообъемный анализ

Совершенно иначе проводится газообъемный анализ. В этом случае анализируемое вещество по своему агрегатному состоянию является твердым или жидким, но определяемый компонент всегда путем химической реакции выделяется в газообразном состоянии в виде индивидуального соединения или простого вещества. На основании измерения объема выделенного при реакции газа судят о количестве определяемого компонента. Примером газообъемного анализа могут служить, например, определение углекислоты в карбонатах путем вытеснения углекислого газа при взаимодействии карбоната с кислотой или определение азотной кислоты в нитратах выделением газообразной окиси азота из навески нитрата при взаимодействии ее с концентрированной серной кислотой в присутствии металлической ртути и т. д.

### Комбинированный газовый анализ

Как уже указывалось, в некоторых случаях методы собственно газового анализа комбинируются с методами объемного анализа, электроанализа и весового анализа. При этом определяемый компонент или смесь компонентов анализируемой смеси сначала подвергается поглощению раствором, содержащим избыток поглотительного вещества,



а затем титрованием, электроосаждением и т. д. определяют избыток неиспользованного поглотителя или поглощенное определяемое вещество. Таким образом определяют, например, содержание незначительных количеств реакционноспособных газов и паров в воздухе. Так как содержание примесей в воздухе незначительно, для анализа необходимо брать очень большие количества воздуха, измеряемые не 100 мл, как в обычном газовом анализе, а литрами или даже кубическими метрами; для измерения таких объемов применяются особые приборы.

Примером такого анализа может служить определение  $\text{SO}_2$  в воздухе. Значительный объем воздуха пропускается через титрованный раствор иода в иодистом калии, который окисляет сернистый газ до серной кислоты. Последующим титрованием определяют израсходованное на окисление сернистого газа количество иода и расчетом находят концентрацию сернистого газа в воздухе.

Другим примером такого комбинированного способа газового анализа может служить метод определения в газовой смеси этилена и бензола, когда бромной водой определенного титра поглощают одновременно оба эти вещества. Этилен при этом бромруется по месту двойной связи и прочно удерживает в образовавшемся дибромэтane два атома брома на молекулу этилена, тогда как бензол образует при этом только молекулярное соединение, в котором бром может быть легко оттитрован иодометрически. Таким образом, оттитровывая (после поглощения этилена и паров бензола титрованным раствором бромной воды) избыток элементарного брома, вычисляют сначала объемное количество этилена, а затем бензола, как разность между всем поглощенным объемом газа и объемом этилена (стр. 555).

## § 2. Основные положения и газовые законы

Состав газовой смеси можно выразить различно: а) в объемных процентах; б) в весовых процентах; в) в граммах или молях на литр или на куб. метр.

Последним способом обозначения пользуются, когда количество составной части очень мало. В тех случаях, когда посторонняя примесь в воздухе представляет собой газообразное или парообразное вещество (например, сернистый газ, сероводород, синильная кислота, фосген и т. д.), концентрации этих веществ можно выражать как в граммах, так и в молях на литр или на 1 м<sup>3</sup>. Если же определяемая примесь представляет собой твердое или капельножидкое вещество (например, различного рода пыли, дымы, туманы — свинцовая пыль, дым мышьяковых отравляющих веществ, туман серной кислоты), концентрация этих примесей удобнее всего выражать только в весовых единицах.

При газовом анализе необходимо производить измерение объемов газов, и в этом имеется некоторая аналогия с объемным анализом.

Однако, ряд обстоятельств делает необходимым существование весьма резкого отличия между измерительными методами объемного и газового анализов. Это отличие состоит в различном отношении объемов жидкостей и газов к изменениям температуры и давления. В то время как при обычных объемноаналитических определениях редко приходится принимать во внимание возможное изменение объемов, а соответственно и титров растворов под влиянием изменения температуры и давления, — при анализе газов приходится считаться в первую очередь с большим влиянием этих факторов на изменение объемов газов.

Как известно, в основу современного представления о молекулярном строении газообразного вещества положены основные газовые законы — Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, которые могут быть суммированы в одном общем математическом выражении, известном под названием уравнения Клапейрона:

$$P \cdot V = R \cdot T.$$

В этом уравнении  $P$  — давление газа,  $V$  — объем газа,  $T$  — температура в градусах абсолютной шкалы,  $R$  — газовая постоянная, которая может быть выражена через величины объема, давления и температуры газа при нормальных условиях, т. е.:

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{273}.$$

Пользуясь уравнением Клапейрона, можно объемы газов приводить к нормальным условиям, в зависимости от температуры и давления, путем вычисления. Так:

$$P \cdot V = \frac{P_0 \cdot V_0}{273} T,$$

откуда

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot 273}{P_0 \cdot T}.$$

Как видно, объем газа в сильной степени зависит от давления ( $P$ ) и от температуры ( $T$ ). Однако, так как эти изменения при обычном газовом анализе одинаково распространяются как на всю газовую смесь, так и на ее отдельные компоненты, то процентное содержание последних с изменением температуры и давления не меняется.

Таким образом, при анализе газа, основанном только на измерении объемов газов, можно не определять, при каком давлении и какой температуре производится анализ. Необходимо только, чтобы измерение как всего газа, так и его составных частей производилось при одной и той же температуре и при одинаковом давлении. Обычно все измерения производят при температуре и давлении атмосферного воздуха в данный момент.

Определение объема составной части газа по изменению объема в результате химической реакции основано на законе объемных

отношений Гей-Люссака (1808): «объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объему получаемых газообразных продуктов как простые числа». Эти простые числа являются коэффициентами уравнения реакции.

В процессе газового анализа при сжигании обычно получают  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В остающемся после сжигания газе объем воды принимается за нуль, так как водяной пар превращается в жидкость, а в газе остается только то его количество, которое отвечает упругости водяного пара при данной температуре (ср. стр. 523). В результате сжигания происходит сокращение объема газовой смеси. Разница между начальным объемом газа и объемом оставшегося после сжигания газа называется *сжатием*. Для сжигания к анализируемому газу добавляют избыток воздуха (или кислорода). Величина сжатия не зависит от объема взятого воздуха: избыточный кислород остается с газами, не вступившими в реакцию.

Примеры: 1) В реакции  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  1 объем метана, взаимодействуя с 2 объемами кислорода, дает 1 объем углекислого газа. Таким образом, на каждый объем метана приходится сжатие на два объема ( $1 + 2 - 1 = 2$ ).

2) Для реакции  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  2 объема этана, реагируя с 7 объемами кислорода, дают 4 объема углекислого газа, и сжатие в этом случае равно:  $2 + 7 - 4 = 5$ , что соответствует 2,5 объемам на 1 объем этана.

3) В реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  2 объема водорода реагируют с 1 объемом кислорода, и никакого газа в результате не получается. Таким образом сжатие равно  $2 + 1 = 3$  объемам или  $\frac{3}{2} = 1,5$  объемам на каждый объем водорода.

Величина сжатия, отнесенная к единице объема сгорающего газа, называется *коэффициентом сжатия* этого газа. Для метана этот коэффициент равен 2, для этана — 2,5, для водорода — 1,5.

При сжигании смеси газов сжатие равно сумме сжатий для отдельных компонентов смеси. Так при сжигании 100 мл смеси, содержащей 32%  $\text{CH}_4$  и 68%  $\text{H}_2$ , сжатие равно  $32 \cdot 2 + 68 \cdot 1,5 = 166$  мл.

При газообъемном анализе процентное содержание составной части твердого или жидкого вещества определяется по количеству выделенного газа, причем объем газа пересчитывают на его вес. Для этого используют зависимость, выраженную законом Авогадро-Жерара, по которому грамм-молекула любого газообразного вещества при нормальных условиях занимает объем в 22,41 л. В этом случае необходимо измерить температуру и давление газа в условиях анализа и потом привести измеренный объем к нормальным условиям.

Например, при разложении 0,6825 г селитры было получено 114 мл  $\text{NO}$  при  $16^\circ$  и 773 мм рт. ст. По уравнению Клапейрона

$$V_0 = 114 \cdot \frac{773 \cdot 273}{760(273 + 16)} = 109,5 \text{ мл.}$$

Грамм-молекула NO весит 30 г, занимает объем 22,41 л и соответствует  $\frac{108}{2} = 54$  г  $N_2O_5$ ; следовательно

$$\begin{array}{ccc} 54 \text{ г } N_2O_5 & \text{соответствуют} & 22410 \text{ мл NO,} \\ x \text{ г } N_2O_5 & & 109,5 \text{ г NO.} \end{array}$$

Определив отсюда  $x = 0,2641$ , находят процент  $N_2O_5$ :

$$\frac{0,2641}{0,6825} \cdot 100 = 38,7\%.$$

В тех случаях, когда измерение газа производится над водой, при точном анализе надо учитывать, что небольшое количество паров воды занимает некоторый объем. Эта поправка на упругость водяного пара вводится в качестве вычитаемого числа из значения давления газа в условиях эксперимента, при температуре опыта.

$$(P_1 - w) \cdot V = RT,$$

$$V_0 = \frac{(P_1 - w) \cdot V \cdot 273}{P_0 \cdot T},$$

где  $P_1$  — измеренное давление газа (атмосферное давление);  $P_0 = 760$  мм рт. ст.;  $w$  — упругость паров воды при температуре опыта.

Значение этой поправки берется из таблицы упругостей водяного пара для различных температур.\*

| Температура, °C                  | 5   | 10  | 15   | 20   | 25   | 30   |
|----------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Упругость паров воды, мм рт. ст. | 6,5 | 9,2 | 12,8 | 17,5 | 23,8 | 31,8 |

Применение расчета подобного типа рассмотрим на следующем экспериментальном примере.

При анализе цинковой пыли в так называемом азотометре из навески 0,2245 г цинковой пыли было получено 69,7 мл водорода при температуре внутри прибора 19° и при атмосферном давлении 759 мм. По таблице находим, что при 19° упругость водяного пара равна 16 мм. Подставляя экспериментальные данные в формулу Клапейрона с поправкой на упругость водяного пара, получаем:

$$V_0 = \frac{(759 - 16) \cdot 69,7 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 19)}.$$

Из полученного объема водорода, приведенного к нормальным условиям, рассчитываем эквивалентное количество цинка, на основании закона Авогадро-Жерара. Из уравнения реакции 1 г мол водорода (22410 мл) соответствует 1 г ат цинка (65,38 г).

\* См. 1. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков. Из табл. 13 (стр. 141). Госхимиздат, 1947.

2. Справочник химика, т. I, стр. 727. Госхимиздат, 1951.

Следовательно количество цинка, соответствующее объему  $V_0$

$$x = \frac{V_0 \cdot 65,38}{22410} \text{ г.}$$

Затем, пересчитывая полученное весовое количество цинка в проценты по навеске исследуемой цинковой пыли ( $p^0/\text{г}$ ), получаем:

$$p = \frac{x \cdot 100}{0,2245} = \frac{V_0 \cdot 65,38 \cdot 100}{22410 \cdot 0,2245} = \frac{(759 - 16) \cdot 69,7 \cdot 273 \cdot 65,38 \cdot 100}{760 \cdot (273 + 19) \cdot 22410 \cdot 0,2245} = 82,8\%.$$

При газовом анализе следует иметь в виду растворимость газов в воде, применяемой в качестве затворной жидкости в газовых приборах.

Например, в 100 мл воды при 20° растворяется следующее количество газов\*:

| газ | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CO  | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | NO  |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----|
| мл  | 1,5            | 3,6            | 87,8            | 2,3 | 3,3             | 4,7                           | 103,0                         | 1,8            | 4,7 |

Вследствие значительной растворимости большинства газов в воде и значительной зависимости растворимости отдельных компонентов смеси газов от их парциальной упругости, ошибки, происходящие при анализах смеси в приборах, в которых затворной жидкостью является чистая вода, иногда достигают значительной величины.

Для уменьшения величины этих ошибок рекомендуется пользоваться в газовых аппаратах в качестве затворной жидкости не чистой водой, а растворами некоторых солей — насыщенным на холоду раствором поваренной соли или, еще лучше, сернокислого натрия. Последний характеризуется значительно меньшим поглощением различных газов и поэтому более удобен в практике газового анализа. Применяют также другие жидкости (керосин, серную кислоту).

## Глава II

### ПРИБОРЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

#### § 1. Приборы для отбора проб газа

Для забора проб газа могут служить различные герметически закрываемые сосуды, обычно снабженные кранами. Предварительно из таких сосудов удаляют воздух либо выкачиванием его посредством

\* См. Справочник химика, т. III, стр. 210. Госхимиздат, 1952.

хорошего насоса, либо заполнением сосуда водой. Можно также удалить воздух, промывая сосуд анализируемым газом.

При отборе средней пробы газа следует учитывать, что состав газа в каком-либо химическом процессе, например при горении топлива в топке парового котла, меняется во времени. В подобных случаях отбор пробы производят в течение длительного промежутка, и таким образом получают среднюю пробу за данный период.

На рис. 78—81 показаны различные типы сосудов для отбора проб газа. Пипетка для пробы газа (рис. 78) представляет собою стеклянный сосуд определенной емкости с двумя кранами, соединенными резиновой трубкой с уравнивательной склянкой. Пипетку заполняют водой, а затем при взятии пробы опускают вниз сообщающуюся с пипеткой склянку и открывают кран; тогда вода, протекая из пипетки в эту склянку, засасывает газ в пипетку через верхний кран. Обычно такого рода пипетки градуируют на общий их объем.

В тех случаях, когда нельзя пользоваться в качестве затворной жидкости водой, ртутью и т. п. (например, при заборе пробы газа для анализа на содержание хлора), уравнивательную часть пипетки исключают из прибора и забор пробы газа производят просасыванием газа через пипетку до полного вытеснения всего воздуха, содержащегося в пипетке, исследуемым газом. В лаборатории просасывание газа можно производить с помощью водоструйных насосов, а в заводском цехе, на улице, на полигоне и т. п. с помощью резиновой груши, велосипедного насоса и т. п. Для исследования взятой таким образом пробы газа необходимо вытеснить ее из пипетки воздухом, просасываемым с помощью водоструйного насоса. К одному из кранов пипетки присоединяют промывной сосуд с раствором, поглощающим определяемый компонент анализируемого газа; открывают второй кран и просасывают воздух так, что он сначала проходит через пипетку, а затем через промывной сосуд.

Для забора проб реакционноспособных газов вместо пипеток пользуются чаще всего обыкновенными реактивными склянками из толстого стекла, емкостью на 2 л, снабженными стеклянным краном, вставленным в резиновую пробку, плотно закрывающую склянку. Для забора пробы газа из помещения (например, при анализе воздуха в фабричном цехе) можно пользоваться такой склянкой, предварительно эвакуированной с помощью хорошего водоструйного или, еще лучше, масляного насоса. При заборе пробы кран осторожно открывают, и подлежащий исследованию воздух устремляется в склянку и заполняет ее. Для анализа взятая таким образом проба газа вытесняется из склянки воздухом, протягиваемым с помощью водоструйного

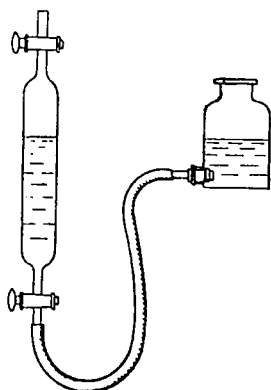


Рис. 78. Пипетка для пробы газа.

насоса через растворы поглотителей для определяемых компонентов газа.

Сравнительно большие объемы газов отбирают в обычные стеклянные газометры (рис. 79). При закрытом кране 1 вода, выпускаемая через трубку 3, засасывает газ в газометр через кран 2. При анализе газ выталкивается из газометра через кран 2 водой, наливаемой через воронку 5 и трубку 4.

Часто для забора проб применяют так называемые аспираторы. На рис. 80 показан упрощенный аспиратор, состоящий из двух стеклянных бутылей. Для забора пробы газа один из сообщающихся сосудов опускается ниже другого: вследствие разницы уровней вода, наполняющая вышестоящий сосуд, переливается в нижний сосуд, засасывая газ.

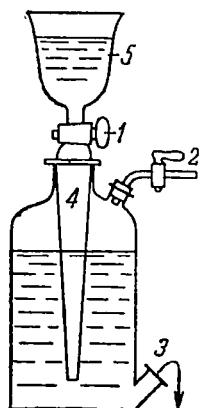


Рис. 79. Стеклянный газометр.

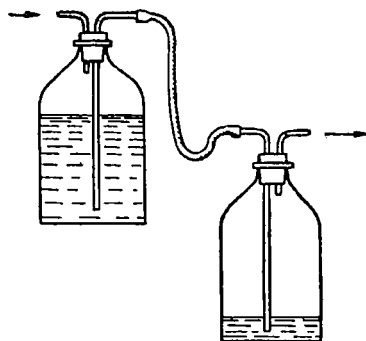


Рис. 80. Стеклянный аспиратор.

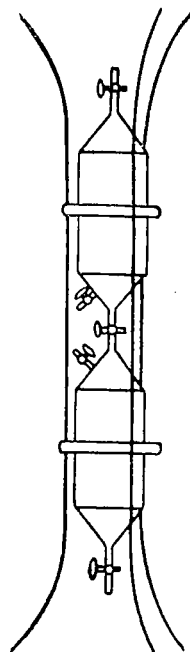


Рис. 81. Аспиратор металлический.

Более совершенна система металлических аспираторов, представляющая собою два цилиндра из оцинкованного железа, соединенных латунной трубкой с краном (см. рис. 81). При заборе пробы газа верхний сосуд предварительно заполняется водой, и верхнее отверстие его присоединяется к сосуду или помещению, из которого забирается проба. Затем, открыв верхний кран, заполняют верхний цилиндр газом, засасывая его водой, выливающейся в нижний цилиндр. Аспираторы особенно удобны для отбора средней пробы за длительный промежуток времени.

Для просасывания газа через поглотители могут служить приборы для отбора пробы газа — газометры, аспираторы, а также и другие приборы, построенные по типу сообщающихся сосудов. Иногда, как уже упоминалось, пользуются водоструйными насосами.



## § 2. Приборы для измерения объемов газов

### Газовые бюретки

Измерение небольших объемов газов производят в газовых бюретках.

Газовые бюретки бывают разнообразными по устройству. Наибольшим распространением пользуется бюретка Гемпеля (рис. 82а), которая представляет собой два стеклянных сообщающихся сосуда

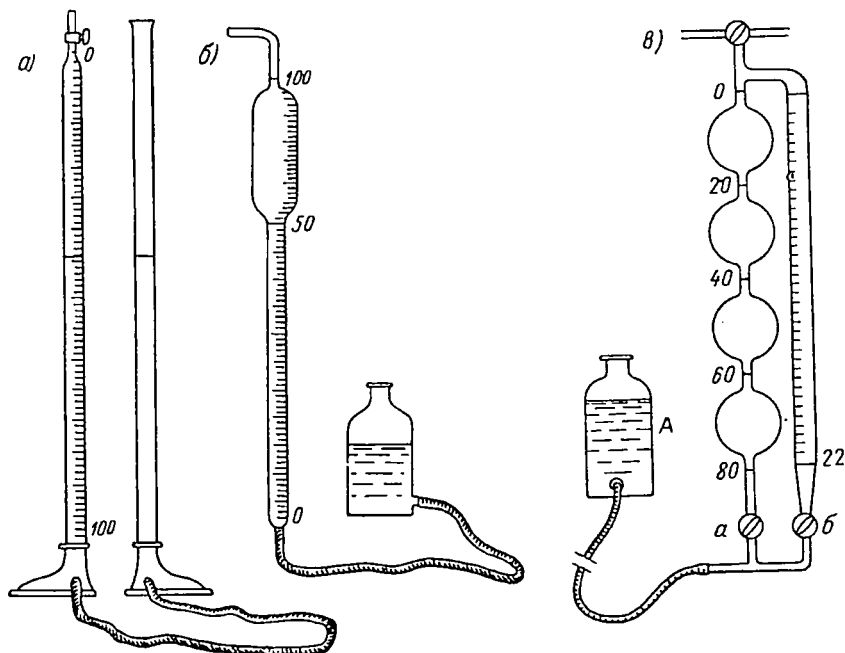


Рис. 82. Газовые бюретки.

а — Гемпеля; б — Орса; в — двухколенная ВТИ.

(трубки), соединенные резиновой трубкой. Один из них служит в качестве измеряющей части и представляет собой собственно бюретку, калиброванную с точностью до 0,2—0,1 мл емкостью на 100 мл, снабженную наверху краном. Вторая трубка служит уравнительным сосудом.

Вместо этой трубки можно взять уравнительную склянку, как это показано на рис. 82б.

В зависимости от необходимости, в качестве затворной жидкости в бюретку берут воду, солевой раствор, ртуть или другие жидкости. Для забора пробы газа надо соединить верхний отросток крана бюретки с сосудом (например, с газометром или аспиратором), из которого производится забор пробы, и, опустив уравнительную трубку,

открыть верхний кран бюретки. Тотчас же в нее поступает газ. Как только наберется достаточное количество газа, — закрывают верхний кран. Затем подводят уровни воды в измерительной и уравнильной трубках до одной высоты и измеряют точный объем газа.

Если необходимо забранный газ удалить из бюретки или перевести его в другой сосуд, поступают следующим образом. Верхний отросток измерительной трубки соединяют с сосудом, в который надлежит перевести газ; затем поднимают кверху уравнильную трубку и, осторожно приоткрыв кран, выдавливают газ из бюретки.

Иногда для забора пробы в бюретку пользуются дополнительным трехходовым краном внизу бюретки. На отросток его надевают резиновую трубку, соединенную с газометром, аспиратором или другим хранилищем газа. Уравнильную трубку, заполненную водой, опускают настолько, чтобы при открытом верхнем кране измерительной трубки последняя была бы заполнена не водой, а воздухом. Затем поворотом нижнего трехходового крана разъединяют уравнильную трубку и бюретку и пускают из газометра, аспиратора и т. п. достаточно быструю струю газа при открытом верхнем кране измерительной бюретки. Когда весь воздух из нее будет вытеснен забираемой порцией газа, закрывают сначала верхний кран и затем поворотом нижнего трехходового крана отъединяют газометр и присоединяют уравнильную трубку, заполненную водой. Избыток забранной порции газа выдавливается с помощью поднятой кверху уравнильной трубки при слегка открытом верхнем кране измерительной трубки.

При употреблении в качестве затворной жидкости воды или водного раствора соли, всякий раз при заборе пробы газа или выпуске части его необходимо дать некоторое время для стекания части затворной жидкости, смачивающей стенки измерительной трубки. Обычно вполне достаточно, после предварительного уравнивания менисков в бюретке и уравнильной трубке, выждать две минуты.

Необходимо следить за тем, чтобы стеклянные шлифы измерительной трубки всегда были в достаточной степени смазаны вазелином, а в случае попадания щелочного раствора в кран последний был бы хорошо промыт водой и наново смазан вазелином.

Отмывать трубки от загрязнений следует хромовой смесью. Для этого прежде всего необходимо вынуть шлифованные краны, чтобы они не разбились, и снять соединительную резину. Измерительную и уравнильную трубки лучше оставлять с хромовой смесью на ночь. На следующий день хромовую смесь удаляют, трубки промывают несколько раз дистиллированной водой. Когда в качестве затворной жидкости пользуются ртутью, то, после промывания, измерительную и уравнильную трубки тщательно просушивают продуванием с помощью водоструйного насоса сухим воздухом, лишенным пыли. Соединительную резиновую трубку промывают 10%-ным раствором соды, затем продолжительно струей воды из водопровода и, под конец, дистиллированной водой, а затем сушат сухим чистым и холодным воздухом, продуваемым в течение долгого промежутка времени.

Газовые бюретки для специальных целей имеют особую форму. Так для анализа топочных газов, где содержание углекислого газа, кислорода и окиси углерода в сумме составляет не более 21%, нижнюю часть бюретки делают более узкой, т. е. более точной по сравнению с верхней, в которой измерения не производятся (рис. 82, б).

Двухколенная бюретка ВТИ (Всесоюзного теплотехнического института) изображена на рис. 82, в. Общий объем бюретки равен 100 мл. Левое колено состоит из 4 шариков по 20 мл, правое — узкая трубка на 20 мл (или с запасом — 22 мл) с делениями до 0,05 мл. С такой точностью можно измерять любой объем газа в пределах до 100 мл. Для этого пользуются кранами а и б внизу бюретки, закрывая и открывая тот или иной кран и поднимая или опуская уравнительную склянку А, можно часть газа измерять левым коленом, а остальную часть правым (например, для объема газа 42,75 мл левым коленом бюретки измеряют 40,00 мл, а правым 2,75 мл).

Анализ газов сравнительно легко может быть проведен и со значительно меньшими объемами его. Так в 1868 г. К. А. Тимирязев, исследуя воздушное питание листьев растений, применил прибор, позволяющий производить анализ 0,01 мл газа и тем самым положил начало микрогазовому анализу.

Следует отметить, что взять среднюю пробу газа для микроанализа принципиально легче, чем взять для той же цели среднюю пробу твердого вещества, вследствие высокой однородности газов.

Полумикроанализ газов можно проводить со значительно меньшими объемами газов, чем обычно (в 10—20 раз). Например, для полумикроанализа сложных газов типа светильного газа Р. К. Гольцем предложены приборы для объема анализируемого газа ~ 5 мл\*.

Бюретка для этой цели изображена на рис. 83.

Верхняя часть бюретки имеет объем 5 мл и служит для взятия пробы газа, средняя — 10 мл и нижняя — 6 мл служат для разбавления газа воздухом перед его сжиганием. При полумикрогазовом анализе необходимо обращать внимание на устранение всех вредных пространств, занятых воздухом, чтобы анализируемый газ не смешивался с ним. Поэтому в верхней части бюретки над краном приде-

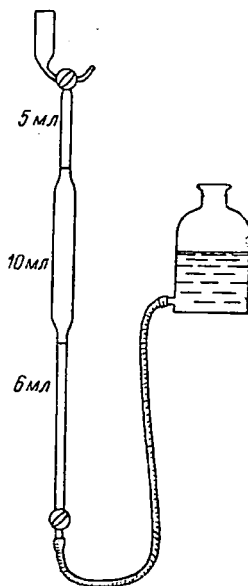


Рис. 83. Бюретка для полумикрогазового анализа.

\* „Заводская лаборатория“, 5 1079, (1939) и 6 410, (1940).

лана специальная вороночка для заполнения крана и трубки над ним водой (или каким-нибудь раствором), и таким образом для вытеснения воздуха из них.

### Калиброванные газометры

Для определения небольших концентраций газов (например, вредных примесей в воздухе) 100 мл газовой смеси слишком мало: например в 100 мл воздуха содержится всего лишь 0,03 мл  $\text{CO}_2$ , весящих 0,06 мг.

При таких анализах приходится брать несколько литров или даже кубических метров газа, и тогда измерение объемов производится в калиброванных газометрах или аспираторах.

Чаще всего пользуются обыкновенными стеклянными газометрами (рис. 79), емкостью от 4 до 25 л, которые предварительно калибруются наливанием или выливанием отмеренных мерным цилиндром объемов воды. Деления наносятся для небольших газометров через 200 мл; больших же — через 1 л. Бумажные полоски, наклеиваемые при калибровке на соответствующих уровнях воды в газометре, дают возможность забирать в газометр или выпускать из него необходимое количество газа. При работе с калиброванными газометрами необходимо обращать внимание на то, чтобы в трубке 4 воронки газометра не оставалось пузырьков воздуха или какого-либо другого газа и чтобы воронка была заполнена затворной жидкостью. В качестве затворных жидкостей для газометров применяются: вода, солевой раствор, керосин, серная кислота.

Можно также пользоваться предварительно прокалброванным аспиратором.

### Газовые часы

Для измерения больших объемов газа в динамических условиях, т. е. при прохождении газа с определенной скоростью в течение некоторого промежутка времени, например одного часа, пользуются газовыми часами и реометрами.

Газовые часы (рис. 84), в зависимости от объемов газа, подлежащих измерению, бывают самых разнообразных величин. Однако, в газоаналитической практике обычно пользуются газовыми часами сравнительно небольших размеров, так как скорости газовых потоков редко превосходят 30 л в минуту. Главная рабочая часть газовых часов, находящаяся внутри металлического кожуха, представляет собой металлический барабан, разделенный на несколько отдельных одинаковых камер. Под напором проходящего потока газа камеры последовательно заполняются, и барабан совершает вращательное движение. Камеры барабана погружены в жидкость, которая регулирует последовательность заполнения газом и опоражнивания отдельных камер. В качестве жидкости употребляется вода, глицерин или этиленгликоль.

Вращение барабана под влиянием потока газа фиксируется с помощью стрелки, вращающейся по циферблату. На самом малом размере лабораторных газовых часов полный оборот стрелки соответствует 1 л газа, на циферблате указаны доли литра.

На средних по размеру газовых часах полный оборот стрелки равен объему газа в 3 л, а добавочные малые стрелки отмеривают десятки и сотни литров.

Газовые часы требуют тщательного присмотра и аккуратного обращения. Незначительное повреждение барабана, грязь, попадающая в резервуар вместе с жидким наполнителем, вызывают полное искажение показаний газовых часов, и потому время от времени необходимо производить их проверку. Для этого впускной кран газовых часов соединяется с калиброванным газометром или аспиратором, и через часы с заметной скоростью продавливается точно измеренный объем воздуха. Если газовые часы исправны, то не должно быть расхождения в показаниях часов и аспиратора или газометра. В противном случае необходимо провести тщательную чистку и промывку резервуара водой.

При анализе ничтожных количеств вредных примесей в газах газовыми часами можно пользоваться, предварительно пропуская анализируемый газ через сосуд с поглотителем, а затем через часы. Однако, в тех случаях, когда присутствующие в воздухе примеси являются реакционноспособными веществами, могущими реагировать с материалом барабана и жидкостью-наполнителем, пользоваться часами нельзя, и они заменяются более просто сконструированными приборами — реометрами.

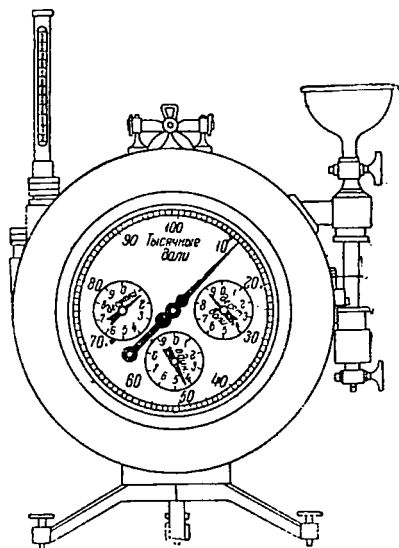


Рис. 84. Газовые часы.

### Реометры

Реометр (рис. 85) — весьма распространенный в лабораториях прибор — служит для измерения скорости газового потока.

Принцип действия реометра состоит в следующем. Газ пропускают через капиллярную трубку 1; вследствие большого сопротивления узкого канала трубки, в этой трубке происходит падение давления газа. Разница давлений до и после сопротивления измеряется U-образной трубкой 2, наполненной какой-нибудь жидкостью, по разности

уровней в обоих коленах трубки. Чем больше разность этих уровней, тем больше скорость газового потока.

Определив при анализе скорость пропускания анализируемого газа в литрах в минуту и умножив на затраченное время, получают объем прошедшего газа.

Реометр, снабженный серией различных по диаметру капилляров, которые прикрепляются к манометрической трубке реометра двумя кусочками резиновой трубки, может служить для измерения газовых потоков различного порядка — от 0,1 мл до 100 л в минуту.

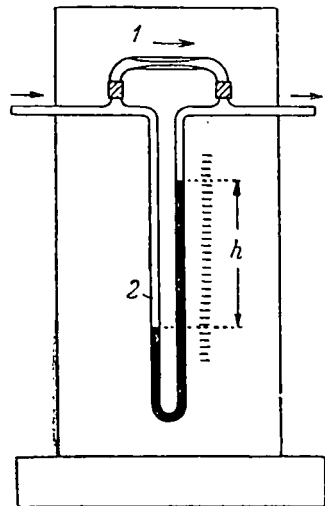


Рис. 85. Реометр.

Вместо капилляров иногда применяют трубки со стеклянными диафрагмами. В качестве затворной жидкости в реометрах применяют, в зависимости от обстоятельств, воду, керосин, серную кислоту и ртуть. При одной и той же скорости газовой струи различные жидкости, в зависимости от их плотности, поднимаются на различную высоту. Наивысший подъем будет у жидкости с наименьшей плотностью (в данном случае у керосина) и наименьший подъем — у жидкости с наибольшей плотностью (у ртути). В большинстве случаев обходятся водой, которую для удобства отсчета подкрашивают метиленовой синей.

Каждый реометр должен быть предварительно прокальброван. Для этого пользуются прибором (рис. 86), состоящим из регулятора давления 4 и измерительной склянки 2. Между регулятором давления и измерительной склянкой включают калибруемый реометр 3. Между измерительной склянкой и реометром имеется трехходовой кран 7, которым до начала калибровки реометр соединен с атмосферой. В качестве измерительного сосуда применяют обычную лабораторную склянку для дистиллированной воды с нижним тубусом, емкостью на 12—18 л. Эта измерительная склянка предварительно калибруется (путем отливания заполняющей ее воды в мерный цилиндр) на части, соответствующие 200 мл. Отметки уровней, соответствующих этим дифференциальным объемам, делаются на полосках бумаги, прикрепляемых к наружной поверхности измерительной склянки.

Стеклянный тройник 6, оканчивающийся в измерительной склянке непосредственно под пробкой, соединен слева с открытым манометрическим коленом, заполненным водой. С помощью водоструйного насоса через кран 9 пускают ток воздуха с такой скоростью, чтобы избыток воздуха выходил из регулятора давления пузырьками. Путем поднятия уравнивающей трубки 5 регулятора давления устанавливают

желаемую разность уровней жидкости в трубке реометра и, соединив с помощью крана 7 реометр с измерительным сосудом 2, открывают кран 8 измерительного сосуда и впускают в систему количество воздуха, точно равное количеству вытекающей жидкости, о чем судят по постоянству уровня в манометре 1.

Измеряя объем воды, вытекающей из измерительного сосуда в определенные промежутки времени, по показаниям бумажных полосок на стенке измерительного сосуда и по секундомеру рассчитывают количество воздуха, проходящее через реометр в минуту, и карандашом фиксируют уровень подъема измерительной жидкости в колене

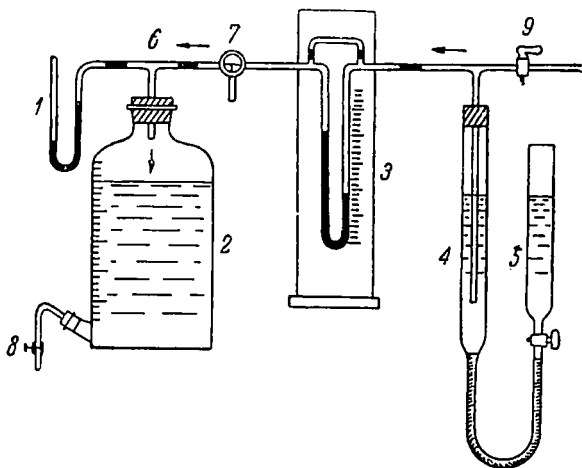


Рис. 86. Калибровка реометра.

реометра на миллиметровой бумажке, укрепленной сзади манометрической трубки реометра (на деревянном штативе). Путем многократного изменения скоростей тока воздуха получают ряд точек, соответствующих определенным скоростям воздуха. Для определения промежуточных скоростей полученные данные наносят на миллиметровую бумагу, отмечая по оси  $X$  высоты поднятия жидкости в колене реометра, а по оси  $Y$  — объемные скорости в миллилитрах или в литрах в минуту. С помощью составленного таким образом графика приблизительно измеряют и все промежуточные скорости.

### § 3. Сосуды с поглотителями

Для поглощения газов применяются растворы или твердые вещества, помещаемые в специальные сосуды — газовые пипетки, склянки различных типов, U-образные трубки и т. п.

Газовые пипетки являются важнейшей вспомогательной аппаратурой газового анализа. Наибольшим распространением в настоящее



время пользуются газовые пипетки Гемпеля. В зависимости от назначения существуют простые и сложные пипетки.

Простая пипетка Гемпеля, как можно видеть из рис. 87 (I), имеет вид двухшарикового сосуда, в который наливают жидкость-поглотитель. Количество жидкости-поглотителя, наливаемой в пипетку, не должно превышать объем одного шарика с соединительной частью. Ниже расположенный шарик пипетки Гемпеля снабжен капиллярной трубкой, через которую в пипетку вводится из газовой бюретки отмеренный объем анализируемого газа. Анализируемый газ заполняет нижний шарик пипетки, вытесняя поглотительную жидкость в верхний шарик.

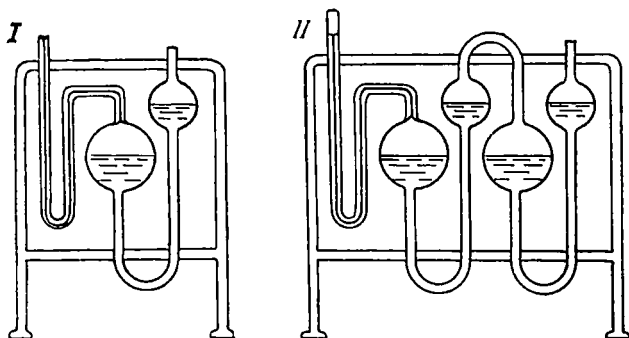


Рис. 87. Газовая пипетка.

I — простая; II — сложная.

Для ускорения поглощения определяемого компонента анализируемого газа осторожно (рукою) взбалтывают содержимое пипетки, не отнимая ее от бюретки. При таком встряхивании жидкость приходит в тесное соприкосновение с газом и поглощение анализируемой части быстро заканчивается. После поглощения оставшийся непоглощенным объем газа вновь переводится в бюретку для измерения.

Простую шарикообразную пипетку применяют в том случае, если при анализе газа пользуются раствором едкой щелочи или водой. В тех случаях, когда поглощение газа производится твердым поглотителем, в нижней части пипетки должен быть тубус с пробкой. Через этот тубус пипетка заполняется твердым поглотителем. Такая пипетка употребляется, например, для желтого фосфора при анализе на кислород.

В тех случаях, когда жидкость-поглотитель способна реагировать с газами атмосферы или содержит легко летучую составную часть, пользуются сложными четырехшариковыми пипетками (рис. 87, II), которые представляют собой две простые (двухшариковые) пипетки, соединенные последовательно друг с другом. Такие сложные пипетки применяются при анализе газов для поглотителей: бромной воды, щелочного раствора пирогаллола, полухлористой меди, раствора гидросульфита натрия, раствора железного купороса и т. д. В четырех-

шариковых пипетках два задних шарика заполняются предохранительной затворной жидкостью, которая не допускает проникновения атмосферного воздуха к рабочему раствору-поглотителю, находящемуся в первых двух шариках, или не дает возможности распространяться ядовитым и зловонным парам поглотителя. В качестве затворной жидкости в пипетку с бромной водой берут воду, в пипетку с пирогаллолом или гидросульфитом натрия — эти же растворы, в пипетку с полухлористой медью — раствор полухлористой меди или воду.

В приборах для анализа топочных газов применяют цилиндрические пипетки с краном, наполненные для увеличения поверхности поглощения стеклянными трубками (см. рис. 88, а).

В другой форме таких пипеток сообщающиеся сосуды расположены не рядом, а один под другим (см. рис. 88, б) или один в другом. Емкость каждого из сообщающихся сосудов должна быть несколько больше емкости бюретки. Таким образом объем каждого сообщающегося сосуда пипетки при макроанализе должен быть около 120—150 мл, а при полумикроанализе — около 6—7 мл.

При определении малых концентраций составную часть после поглощения взвешивают или титруют. При взвешивании составной части для ее поглощения применяют, например, небольшие U-образные трубки. Если составная часть после поглощения должна быть оттитрована, то поглотительные сосуды должны быть удобны для титрования.

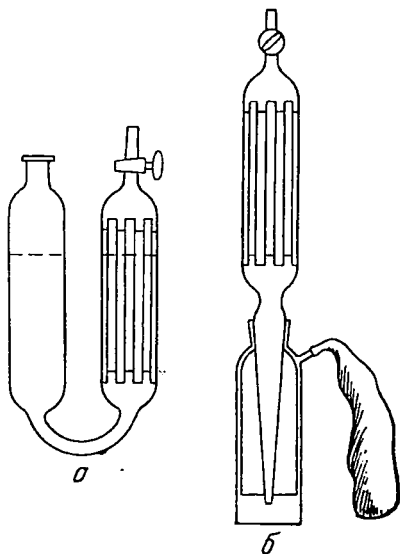


Рис. 88. Газовые пипетки (специальные).

#### § 4. Приборы для сжигания газов

Сжигание газов производится: либо электрической искрой во взрывных пипетках, либо в пипетках с проволочкой, накаливаемой электрическим током, либо в платиновых капиллярных трубках, накаливаемых горелкой, или же в стеклянных трубках с катализатором, ускоряющим сгорание и таким образом понижающим величину необходимого нагрева.

*Взрывная пипетка* (рис. 89) представляет собой простую газовую пипетку, разделенную на отдельные шарообразные сосуды, которые соединены между собой резиновой трубкой. В реакционный сосуд впаяны две платиновые проволоочки, находящиеся внутри него на

близком друг от друга расстоянии. Эти проволоочки соединяют с клеммами катушки Румкорфа и затем при анализе пускают в ход катушку. Образующиеся искры зажигают внутри сосуда гремучую смесь, отчего происходит взрывное сгорание. В качестве затворной жидкости во взрывной пипетке всегда употребляется ртуть.

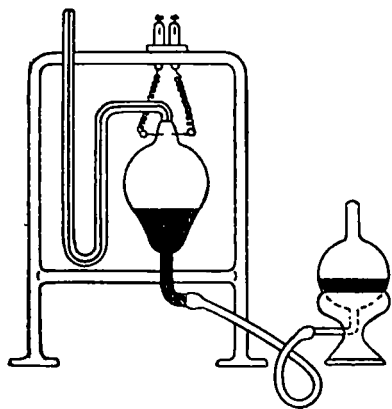


Рис. 89. Взрывная пипетка.

Несчастные случаи, происходящие при пользовании взрывной пипеткой, часто заставляют отказываться от нее и прибегать к другим, менее опасным способам окисления компонентов анализируемого газа.

*Пипетки с накаливаемой спиралью.* В таких пипетках внутри находится спираль из платиновой

проволочки, имеющая снаружи пипетки контакты. При пропускании через эту проволочку электрического тока она накаливается докрасна и на ее поверхности происходит сгорание газа.

Форма таких пипеток бывает различной: либо шарообразной, либо цилиндрической; сообщающиеся сосуды расположены либо рядом друг с другом, либо один под другим. Например, в приборе ВТИ для анализа светильного газа (стр. 544) цилиндрические сосуды пипетки расположены один под другим (рис. 90) и притом верхний сосуд, в котором производится сжигание метана, охлаждается снаружи проточной водой, для чего служит второй наружный сосуд, окружающий пипетку и имеющий две трубки для подвода и отвода холодной воды.

*Стеклянный капилляр с палладинированным асбестом* представлен на рис. 91. Наполнение его палладинированным асбестом производят до сгибания колен капиллярной трубки.

Палладинированный асбест готовят следующим образом. Тонковолокнистый асбест пропитывается 10%-ным раствором хлористого палладия в 2 н. HCl и затем высушивается на водяной бане. Сухой и окрашенный в буро-красный цвет асбест помещается затем в широкую стеклянную трубку, через которую пропускается струя электролитического водорода.

Уже на холоду, а значительно быстрее при нагревании, происходит восстановление палладия до металлического. Процесс восстановления

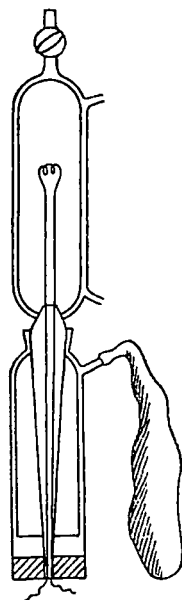


Рис. 90. Пипетка для сжигания газа с накаливаемой спиралью.

заканчивают в тот момент, когда из реакционной трубки прекратится выделение хлористого водорода.

Приготовленный таким образом палладинированный асбест помещают в небольшое расширение в середине отрезка стеклянной термо-

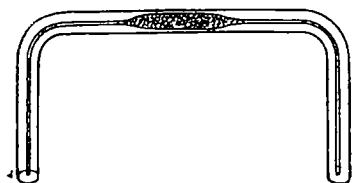


Рис. 91. Капилляр с палладинированным асбестом.

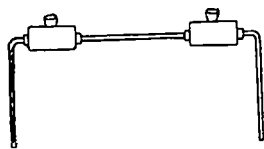


Рис. 92. Платиновый капилляр.

метрической или толстостенной капиллярной трубки с внешним диаметром в 3—4,5 мм и длиной 12 см и затем на огне сгибают ее концы под прямым углом в одну сторону (см. рис. 91), оставляя на среднюю, несогнутую часть около 5—6 см.

Для сжигания водорода трубки из кварцевого стекла вместо палладинированного асбеста наполняют окисью меди. В этом случае при нагревании трубки происходит сжигание водорода или СО за счет кислорода окиси меди. (Например при 280—300° сжигается лишь СО, при 300—350° сжигается водород; метан при этом не сгорает). Для нагрева трубки удобнее применять специальный электрический нагреватель, отрегулированный на требующуюся температуру (см. рис. 96 стр. 544).

Вместо капиллярной трубки с палладинированным асбестом для целей сжигания горючих газов при газовом анализе иногда пользуются более прочным по конструкции платиновым капилляром. Последний представляет собой тонкую платиновую трубочку, наружный диаметр которой около 2 мм (рис. 92). По концам платиновой капиллярной трубки имеются медные муфты — холодильники, заполняемые перед анализом холодной водой и служащие для охлаждения загнутых в одну сторону под прямыми углами концов капилляра, присоединяемых к газовой измерительной аппаратуре.

Как при работе со стеклянным капилляром с палладинированным асбестом, так и при работе с платиновым капилляром необходимо обогреть горелкой. Эта операция должна производиться особенно осторожно при работе со стеклянным капилляром, так как при очень сильном перегреве извне и весьма энергичной каталитической реакции

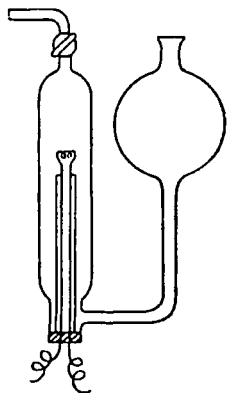


Рис. 93. Пипетка для сжигания газа при полумикроанализе.

на слое палладинированного асбеста внутри происходит столь сильное повышение температуры, что трубка капилляра размягчается и деформируется, а зачастую и лопается.

Для полумикрогазового анализа для сжигания водорода предложена пипетка с погружаемым в воду катализатором — губчатой платиной, нанесенной на поверхность платиновой проволоки (рис. 93).<sup>\*</sup> Проволочка накаливается до желаемой температуры электрическим током через реостат, позволяющий регулировать эту температуру. Это позволяет производить раздельное сжигание водорода и метана.

## § 5. Аппараты для газового анализа

В связи с громадным значением, которое, особенно в последнее время, приобрели в промышленности газообразные вещества, в методике газового анализа применяются различные аппараты, из которых наибольшее распространение как в заводском контроле, так и в лабораторной практике, имеют: аппарат для анализа топочных газов (аппарат Орса) и аппарат для анализа светильного газа (аппарат Гемпеля, аппарат ВТИ и др.). Эти аппараты требуют при работе с ними, во-первых, предварительного отбора пробы, во-вторых, постоянного персонального участия экспериментатора, который должен при анализе газа производить соответствующие манипуляции, связанные с переводом исследуемого объема газа из измерительной части прибора в поглотительную и обратно. Поэтому эта система статического газового анализа не позволяет при контроле производства иметь динамическую картину изменения состава газа в работающей установке, печи и т. п.

В последние годы с целью улучшения методов газового анализа в промышленности, особенно для автоматизации процесса анализа газов, были введены различного рода автоматические газоанализаторы, позволяющие производить анализ газов независимо от обязательного присутствия экспериментатора и в динамических условиях. Самозаписывающие приспособления этих автоматов вычерчивают кривую, характеризующую состав исследуемого газа относительно некоторых его компонентов во времени. Однако, часто эти автоматические газоанализаторы, весьма сложные по своей конструкции, не удовлетворяют ни требованиям производства, ни требованиям исследовательских лабораторий, а потому для решения сложных газовых анализов или в сомнительных случаях всегда обращаются к неавтоматизированным газоанализаторам, т. е. к аппаратам: ВТИ, Гемпеля, Орса.

### Аппарат Гемпеля

Аппарат Гемпеля (рис. 94) применяется для анализа различных газовых смесей. Он весьма прост, и только в случае сложной газовой смеси работа с ним связана с усложненными операциями,

<sup>\*</sup> См. журн. „Заводская лаборатория“, IX, стр. 410, (1940).

закрывающимися главным образом в том, что при последовательном определении нескольких составных частей газа последовательно сменяются пипетки с разными поглотителями. Однако, большая простота аппарата делает его незаменимым как при ответственных заводских анализах, так и в исследовательской работе.

Отдельные части аппарата Гемпеля состоят из уже упомянутых (§ 2 и 3) измерительной бюретки с уравнивающей трубкой на 100 мл и набора газовых пипеток как простых, так и сложных.

Измерительная бюретка служит для забора пробы анализируемого газа и для измерения остаточного, непоглощенного газа в пипетках.

Когда проба анализируемого газа набрана в бюретку в количестве 100 мл при атмосферном давлении, приступают к анализу.

Анализ основан на том, что при взаимодействии газовой смеси с тем или иным поглотителем в пипетке поглощается какой-либо один газ, входящий в состав смеси. По уменьшению объема смеси определяют количество поглощенной составной части.

Для того, чтобы произвести поглощение определяемого компонента газа, весь взятый для анализа объем газа переводят из бюретки в пипетку с раствором поглотителя с помощью соединительного мостика — капилляра *K*, сделанного из кусочка стеклянной капиллярной трубки. Как показано на рис. 94, этот капилляр *K* соединяется с пипеткой и верхним краном бюретки отрезками толстостенной резиновой трубки. Особенно важно при присоединении капилляра к бюретке соответствие диаметров стеклянного капилляра, конца стеклянного крана бюретки и капиллярной трубки пипетки. Несоблюдение этого правила часто влечет за собой неправильный результат анализа, вследствие утечки части анализируемого газа через плохо пригнанную резиновую трубку у более узкого по диаметру конца составленных встык стеклянных трубок. Соединение капилляра с бюреткой и пипеткой резиновой трубкой необходимо производить весьма осторожно, не нажимая сильно на концы трубок, особенно капилляра пипетки, так как они хрупки и часто ломаются. Если резиновая трубка

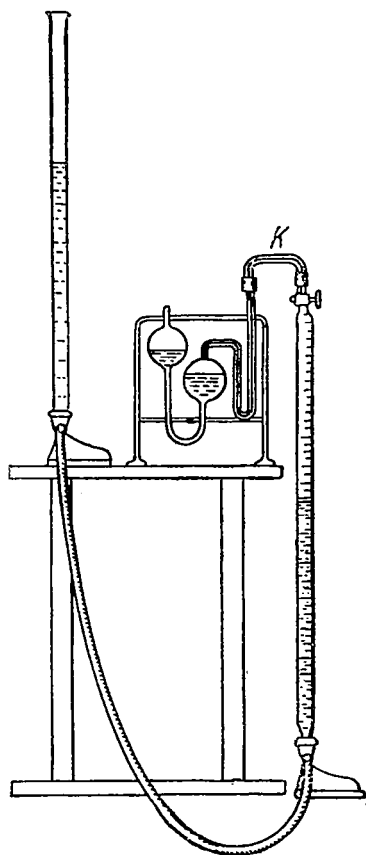


Рис. 94. Аппарат Гемпеля.

надевается на концы стеклянных трубок с трудом, рекомендуется смочить их слабым раствором аммиака, или денатурированным спиртом, или просто водой и только после этого вводить концы бюретки и пипетки в резиновую трубку легким скользящим нажимом. Кроме того, при собирании такой установки необходимо, чтобы не было значительных натяжений, особенно в части пипеточного капилляра. Для этого пипетка устанавливается на подставке или укрепляется в зажиме штатива на такой высоте, чтобы верхний конец стеклянного крана бюретки и конец капиллярной трубки пипетки находились бы на одинаковом уровне и расстояние между ними точно равнялось длине горизонтальной части стеклянного соединительного капилляра. При некотором навыке эти условия установки прибора достигаются сравнительно легко и быстро. Тем не менее даже опытному аналитику следует обращать на это внимание, так как часто неаккуратностью сборки можно испортить весьма ответственный анализ.

В момент присоединения пипетки, содержащей жидкий поглотительный раствор, главная масса раствора должна заполнять ближайший шарик пипетки и входить в капиллярную трубку пипетки. Уровень поглотительной жидкости в капилляре пипетки должен оканчиваться на определенной высоте, соответствующей какой-нибудь пометке на листе бумаги, прикрепленной сзади капилляра на штативе пипетки. В момент присоединения капилляра к соединительной трубке, особенно, если последняя была уже соединена с бюреткой, происходит выдавливание части раствора из капилляра пипетки внутрь шара. В этом случае уровень поглотительного раствора в капилляре пипетки можно вернуть к первоначальной установке путем осторожного оттягивания от тела капилляра двумя пальцами правой руки соединительной резиновой трубки, давая этим возможность проникнуть сжатому в капилляре воздуху наружу через образующуюся щель и таким образом вернуть уровень к старому положению. С момента начала присоединения пипетки, заряженной поглотительным раствором, в системе для анализа прежде всего должен быть удален затворный зажим, изолирующий заднее отверстие верхнего шарика пипетки (пока пипетка не находится в работе) от окружающего воздуха, чтобы при последующем переводе газа из бюретки в пипетку последний мог проходить совершенно свободно без избыточного сопротивления слоя воздуха, находящегося в пипетке и создающего при закрытом зажиме давление.

Часто для увеличения точности газового анализа, чтобы избежать разбавления исследуемого газа воздухом, содержащимся в капиллярах, рекомендуется заполнять капилляр пипетки поглощающим раствором полностью до выхода, а капилляр и открытый конец верхнего стеклянного крана бюретки заполнять затворной жидкостью. Однако, при достаточно тонких капиллярах, соединяющих конец крана бюретки и пипетку, можно пренебречь этой предосторожностью, тем более, что она часто является причиной сильного загрязнения затворной



жидкости, содержащейся в бюретке, вследствие попадания в бюретку поглощающего раствора при обратном втягивании газа из пипетки в бюретку для отсчета оставшегося непоглощенным объема газа.

Заполнение капилляра пипетки и крана растворами особенно необходимо делать при полумикрогазовом анализе, так как объем воздуха в капиллярах (вредный объем) составляет уже значительный процент от объема 5 мл бюретки. Для этой цели такая бюретка имеет трехходовой кран и вороночку (см. стр. 529).

### Аппарат Орса

Для специальных целей удобно соединять несколько пипеток и бюретку в единый аппарат. Из аппаратов такого рода наибольшим распространением пользуется аппарат Орса (рис. 95), где бюретка, связанная с уравнивающей склянкой в одном штативе, соединена

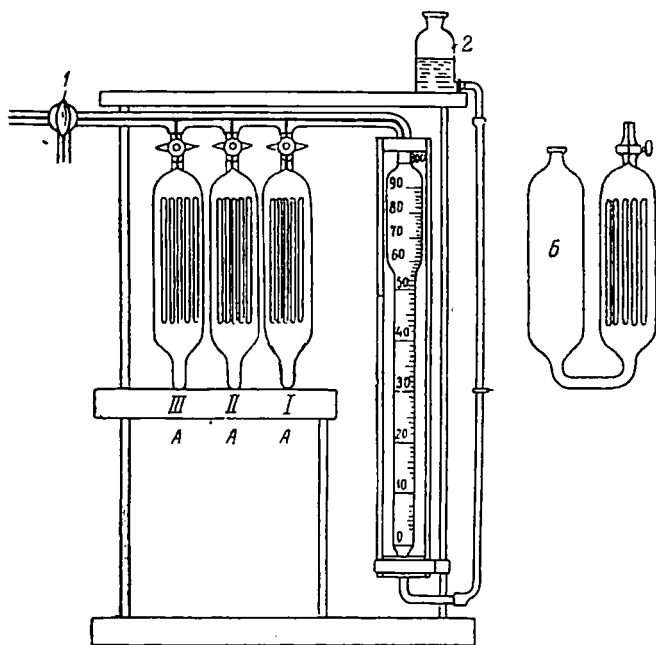


Рис. 95. Аппарат Орса.

с тремя пипетками для поглощения углекислого газа, кислорода и окиси углерода. Соединение бюретки и пипеток достигается посредством специальной «гребенки», состоящей из стеклянной капиллярной трубки с тремя обычными кранами и одним трехходовым. Таким образом при работе с прибором Орса не надо, как в аппарате Гемпеля, отъединять и присоединять пипетки.

Аппарат Орса представляет собою наиболее простой, компактный, но недостаточно точный прибор. Он находит применение главным образом при анализе топочных газов, когда для контроля правильности сжигания топлива приходится определять содержание углекислоты, кислорода и окиси углерода в газовой смеси. В деревянном ящике (штативе), закрываемом спереди и сзади выдвижными дверцами, укреплены в стационарном состоянии три поглотительных сосуда, измерительная бюретка, окруженная кожухом-термостатом, заполненным водой, соединительная гребенка с тремя притертыми кранами и трехходовой кран 1 для впуска и выпуска анализируемого газа. Измерительная бюретка емкостью в 100 мл соединена резиновой трубкой с уравнилельной склянкой 2. Соединением между поглотительными сосудами и кранами гребенки служат кусочки резиновой трубки хорошего качества, надеваемые по возможности на соединенные встык стеклянные отростки. Такой же кусочек резиновой трубки, надетый встык, соединяет измерительную бюретку с гребенкой.

Особое внимание обращается на достаточно плотное соединение отдельных стеклянных частей аппарата, потому что свежая резина даже хорошего качества не является абсолютно непроницаемой для газов. Поэтому соединением встык добиваются возможно большей изоляции анализируемого газа от соприкосновения его с резиной.

Поглотительные сосуды (пипетки) аппарата Орса представляют собой сдвоенные цилиндры, соединенные парно стеклянным переключателем. В переднюю часть (А) поглотительного сосуда помещен пучок стеклянных трубок для увеличения полезной поверхности соприкосновения анализируемого газа со смачивающими стенку трубок и сосуда поглотительным раствором. В верхней суженной части она соединена с гребенкой резиновой трубкой и имеет выгравированную полоску-метку, служащую для установки уровня поглотительной жидкости. Задняя часть (Б) поглотительного сосуда, являющаяся запасным резервуаром для перекачиваемой поглотительной жидкости при заполнении передней его части анализируемым газом, в верхней суженной в горле части закрывается резиновой пробкой с вставленным в нее согнутым под прямым углом отрезком стеклянной трубки, на который надевается мешочек из резины, являющийся запасным предохранительным резервуаром для той части воздуха, которая заполняет верхнюю часть задней половины поглотительного сосуда; благодаря этому атмосферный воздух не проникает к поглотительному раствору во время работы аппарата, не изменяет его поглотительной способности, что, например, могло бы иметь место особенно для раствора пирогаллола, поглощающего кислород. Все шлифы кранов должны быть хорошо смазаны вазелином или смесью вазелина с ланолином.

Зарядка аппарата Орса производится следующим образом. Прежде всего поглотительные сосуды заполняют поглотительными растворами, наливаемыми в таком количестве, чтобы они занимали при одинаковом уровне растворов в передней и задней половинах поглотитель-

ного сосуда около половины объема. В первый сосуд наливают раствор КОН, во второй сосуд — щелочной раствор пирогаллола и в третий сосуд — аммиачный раствор полухлористой меди. Затем надевают сзади поглотительных сосудов резиновые мешочки-предохранители и закрывают краны, сообщающие поглотительные сосуды с гребенкой. Налив в уравнительную склянку дистиллированной воды, открывают трехходовой кран для сообщения измерительной бюретки с атмосферой и осторожным поднятием уравнительной склянки вводят воду в измерительную бюретку до верхней нулевой метки, выше расширения.\* Закрывают трехходовой кран до полной изоляции прибора от атмосферы и, опустив уравнительную склянку, осторожным приоткрыванием стеклянного крана первого поглотительного сосуда с КОН поднимают раствор КОН до верхней метки между резиновой трубкой и поглотительным сосудом. Как только уровень раствора КОН дойдет до этой метки, немедленно закрывают кран поглотительного сосуда, открывают в атмосферу трехходовой кран и эту же операцию наполнения измерительной бюретки и подъема раствора в поглотительном сосуде проделывают со вторым и, наконец, с третьим сосудом. Когда, таким образом, все поглотительные сосуды заполнены до меток растворами-поглотителями, проверяют исправность их зарядки; для этого наблюдают в течение 5 минут, не происходит ли самопроизвольное снижение уровня раствора в поглотительном сосуде. Если это будет иметь место, то несомненно прибор не в исправности. Необходимо проверить герметичность соединительной трубки этого сосуда и смазку соответствующего стеклянного крана. Очень часто неисправность зависит от того, что диаметры узкого верхнего конца поглотительного сосуда и соединенного с ним встык резиновой трубкой конца крана гребенки неодинаковы. На таком приборе очень трудно достигнуть полной герметичности. Заряженный и проверенный на герметичность прибор Орса может затем служить для анализа газа.

### Газоанализатор системы ВТИ

Для полного анализа сложных газовых смесей, и в частности для анализа светильного газа, предложен газоанализатор системы Всесоюзного теплотехнического института ВТИ (рис. 96). Газоанализатор ВТИ состоит из 7 пипеток с поглотительными растворами 1—7, капилляра из кварцевого стекла, наполненного окисью меди, нагреваемого небольшой электрической печью 8, пипетки для сжигания метана 9, двойной измерительной бюретки 10 с уравнительной склянкой 11.

Все части прибора соединены стеклянной гребенкой и сообщаются друг с другом через стеклянные краны: семь обычных (двух-

\* Подробнее о приемах обращения с приборами и особенно о пользовании трехходовым краном сказано далее (стр. 564). Следует особое внимание обратить на п. 2.

ходовых) кранов для пипеток, два трехходовых крана *в* и *г* для капилляра с окисью меди, трехходовой кран *а* для отбора пробы газа и трехходовой кран *б* для бюретки.

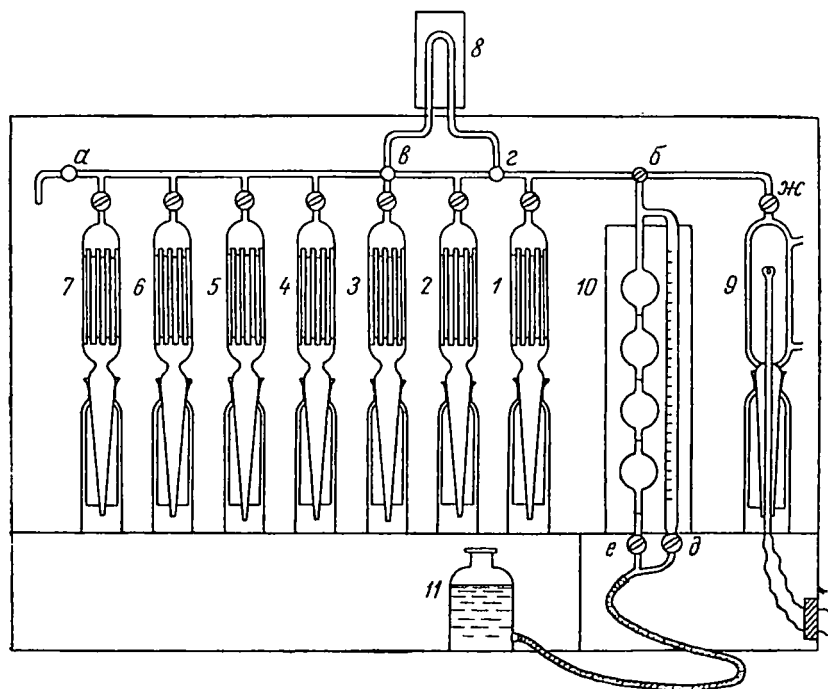


Рис. 96. Газоанализатор ВТИ.\*

Пипетки для растворов имеют форму, изображенную на рис. 96 и заполнены обычно следующими растворами:

- 1 — 30% раствор КОН (для поглощения  $\text{CO}_2$ );
- 2 — 20% раствор КВг, насыщенный жидким бромом, для поглощения непредельных углеводородов;
- 3 — вода;
- 4 — 11% раствор пирогаллола и 19% раствор КОН для поглощения кислорода;
- 5 и 6 — аммиачный раствор  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  для поглощения СО (эти пипетки вместо насадки из стеклянных трубок имеют приспособление для барбатирования газа через раствор);

\* А. Я. Авербух (Л.Т.И.) предложил некоторые изменения конструкции прибора ВТИ: во-первых, сосуды пипеток расположены не друг над другом, а один внутри другого, во-вторых, для большей безопасности работы, сжигание  $\text{CH}_4$  производят не в пипетке 9 (которая исключается из прибора), а в капилляре 8 при  $900^\circ$  (без добавки воздуха).

7—10%-ный раствор серной кислоты для поглощения паров аммиака, остающихся в газовой смеси после поглощения  $\text{CO}$ .

Капилляр с окисью меди 8, служащий для сжигания водорода, нагревается до 300—350° специальной электропечью, надеваемой на трубку сверху.

Пипетка со спиралью 9 (см. стр. 536) служит для сжигания метана. Спираль накаливается электрическим током при напряжении 6 вольт. Затворный сосуд этой пипетки заполнен водой.

Двуколенная измерительная бюретка 10 (см. стр. 529) позволяет измерять газ с точностью до 0,05 мл. Сообщающийся сосуд 11 наполняют водой или, лучше, затворной жидкостью, меньше растворяющей газы, чем вода (см. стр. 527).

Кран *a* служит для отбора пробы газа; кран *b* — для переключения бюретки от левой части прибора с поглотительными пипетками 1—7 к правой, т. е. к пипетке 9 для сжигания метана и для предварительного разбавления газа воздухом перед этим сжиганием.

Трехходовые краны *в* и *г* служат для соединения бюретки с капилляром для сжигания водорода 8, наполненным окисью меди.

Краны *e* и *д* позволяют соединять либо правое, либо левое колено бюретки с сообщающимся сосудом 11, что позволяет переводить измеряемый газ из одного колена в другое.

Все краны должны быть хорошо смазаны, и прибор должен быть проверен на герметичность так же, как и прибор Орса (см. стр. 543).

### Аппараты для определения малых концентраций газов

Для определения малых концентраций газов, например вредных примесей (хлора, синильной кислоты и др.) в воздухе, применяют

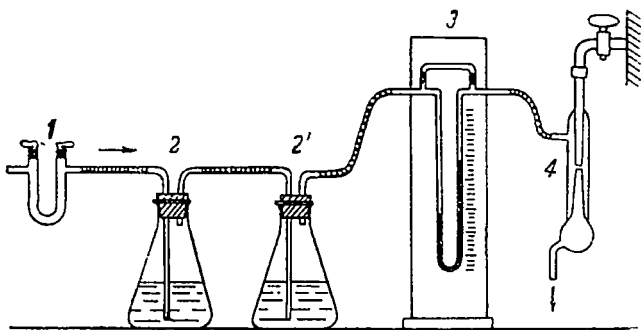


Рис. 97. Аппарат для определения малых концентраций газов.

приборы, приспособленные для просасывания большого объема газа через поглотители (рис. 97).

Посредством водоструйного насоса 4 воздух просасывается через вату (для удержания пыли) в U-образной трубке 1 и затем — через

сосуды с веществом, поглощающим определяемый газ. На рис. 97 показаны конические колбы 2 и 2' с титрованным раствором; вместо них применяют специальные сосуды (например, склянки Дрекслея); для поглощения твердым поглотителем применяют маленькие U-образные трубки. Количество прошедшего воздуха измеряется либо реометром 3 по скорости и времени, либо газовыми часами. Скорость газового потока можно регулировать, помещая между 3 и 4 специальное приспособление — регулятор давления, как на рис. 86 (4 и 5). Количество вредной примеси определяется затем в сосуде 2 — титрованием или, если поглощающее вещество находится в U-образной трубке, — взвешиванием.

### Аппараты для газообъемных определений

Для газообъемных определений применяют различные специальные приборы. Обычно такие приборы в основном состоят из измерительной бюретки (с уравнильным сосудом), в которой измеряется объем газа, получаемого при разложении анализируемого вещества. Разложение навески этого вещества производится либо отдельно, как, например, при анализе карбонатов (стр. 574) или при определении углерода в стали (стр. 578), либо непосредственно в бюретке, как это делается, например, при анализе нитратов в нитрометре (стр. 578).

### Автоматические газоанализаторы

Для технического анализа топочных газов в теплотехнике часто пользуются автоматическими и самозаписывающими газоанализаторами, которые наносят кривую процентного содержания компонентов газа во времени. Большой интерес представляют электрические газоанализаторы для определения углекислоты, окиси углерода, водорода, смеси окиси углерода и водорода, сернистого газа и др.

Принцип действия электрического газоанализатора для определения углекислоты, содержащейся в топочных газах, основан на измерении теплопроводности этих газов. Теплопроводность углекислого газа сильно отличается от теплопроводности других газов, входящих в состав топочного газа. Измеряя теплопроводность топочного газа, легко определить в нем содержание углекислоты. Это производится следующим способом.

Две одинаковые металлические проволоки нагреваются с помощью электрического тока до одинаковой температуры, затем одну проволоку помещают в атмосферу одного газа (например, воздуха), а другую — в атмосферу другого газа (топочного). Вследствие различных теплопроводностей этих газов температура проволоки будет меняться различно. Так как с изменением температуры металлической проволоки будет соответственно изменяться сопротивление, то, измеряя

изменение сопротивления проволок, можно определить изменение теплоемкости окружающей газовой среды и тем самым процентное содержание углекислого газа.

Измерение сопротивления проволок производят обычным способом с помощью мостика Уитстона. Поэтому основное в аппарате для электроаналитического определения углекислого газа — две проволоочки, заключенные в отдельные камеры. Через одну камеру пропускают струю воздуха, а через другую — топочный газ. Проволочки эти могут быть включены в мостик Уитстона, снабженный точным гальванометром. Точность показания такого электрического газоанализатора около 0,5%, что является вполне достаточным для большинства теплотехнических анализов.

Принцип действия газоанализатора для определения СО и водорода основан на дожигании этих газов при соприкосновении с накаливаемой до определенной температуры проволокой из платины. Сгорание газа повышает температуру проволоки. Пропорционально повышению температуры происходит повышение сопротивления проволоки. Измерение сопротивления проволоки производится с помощью мостика Уитстона. Повышение температуры проволоки, происходящее при сгорании СО или водорода, пропорционально концентрации горючих газов. Измерительные камеры около проволок сконструированы таким образом, что теплопроводность наполняющих камеры газов почти не влияет на температуру проволоки. Так же, как в описанном выше определителе углекислого газа, здесь процентные содержания окиси углерода и водорода непосредственно отсчитываются на гальванометре.

Приспособление самопишущего прибора к гальванометру дает возможность пользоваться электрическими газоанализаторами как самозаписывающими автоматами.

Наряду с электрическими газоанализаторами-автоматами для определения содержания СО в воздухе пользуются автоматом, работа которого основана на термическом эффекте, происходящем при сгорании СО в присутствии кислорода на катализаторе гопкалите; последний представляет собой смесь активной двуокиси марганца с окисью меди в отношении 6:4. В этом приборе анализируемый газ проходит через слой гопкалита, в котором помещены теплые спай большого количества последовательно соединенных термоэлементов. Выделяющееся при катализе тепло создает электродвижущую силу, измеряемую гальванометром, стрелка которого указывает процентное содержание окиси углерода. Так как в присутствии водяного пара гопкалит отравляется и перестает работать, то анализируемый газ предварительно проходит через систему осушительных приборов с хлористым кальцием. Прибор рассчитан на определенную скорость проходящей струи анализируемого газа; поэтому перед входом в анализатор газ проходит через буферное приспособление, в котором избыточное количество его отводится прочь.



## Глава III

## МЕТОДИКА ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

## § 1. Совместимые и несовместимые в смесях газы

При газоаналитических работах, особенно в случае сложных смесей, всегда необходимо считаться с совместимостью или несовместимостью газов в смесях. Совместимыми компонентами газовой смеси являются, например, компоненты воздуха — азот, кислород, углекислый газ и недействительные газы; компоненты водяного газа — окись углерода, водород и углекислый газ тоже совместимы. Точно так же совместимы компоненты светильного газа — метан, этилен, водород, ацетилен, пары бензола. Эти компоненты совместимы, потому что при обыкновенных условиях температуры и давления они не реагируют друг с другом. Такие смеси совместимых газов весьма постоянны при хранении.

Под несовместимыми в смесях газами понимают такие компоненты газовой смеси, которые могут химически взаимодействовать друг с другом при обычных условиях. Например, смеси, содержащие хлор и ацетилен, хлор и этилен, аммиак и хлор, аммиак и хлористый водород, окись азота и кислород и т. п., не могут существовать, так как компоненты их легко вступают друг с другом во взаимодействие, образуя новые соединения.

Часто совместимые в темноте газы легко реагируют при освещении и становятся несовместимыми. Примером такой смеси может служить смесь водорода с хлором, хлора с окисью углерода, хлора с углеводородами. Иногда присутствие водяных паров делает отдельные компоненты газов несовместимыми друг с другом (например, окись азота с хлором или сероводород с сернистым газом).

Несовместимы также водород с хлором и окислами хлора при освещении; кислород с окисью азота (при всех условиях), а также с сероводородом, селеноводородом и теллуrowодородом во влажной атмосфере; хлор с окисью углерода, аммиаком, углеводородами при освещении; хлористый водород с аммиаком; аммиак с галоидоводородами, галоидами и окислами хлора во всех условиях.

При анализе сложной газовой смеси всегда необходимо принимать во внимание возможность несовместимости газов, так как это избавляет от излишней работы и позволяет находить объяснение наличию в смеси неожиданных компонентов.

## § 2. Методы определения

При определении компонентов газовой смеси в зависимости от их свойств применяются, как уже указывалось, методы: абсорбционный, адсорбционный, сжигания (каталитический или взрывания), глубокого охлаждения и последующего фракционирования.

*Абсорбционный метод* применяется для анализа простых газовых смесей (например, топочного газа, светильного газа и т. п.). Таким методом определяют: углекислый газ (поглощением раствором щелочи), кислород (раствором пирогаллола), окись углерода (раствором полухлористой меди), непредельные углеводороды (раствором брома).

*Адсорбционный метод* применяется при анализе сложных углеводородных смесей, содержащих несколько компонентов с одинаковыми химическими свойствами, но отличающихся друг от друга молекулярными весами и точками кипения. В качестве адсорбента при этом применяется активный уголь, который обладает избирательной (селективной) способностью адсорбировать из смеси компоненты с большим молекулярным весом. Метод этот применяется при анализе смеси недействительных газов атмосферы, природного газа, сложных углеводородных смесей крекинга и т. п.

*Метод сжигания* (с применением катализатора, или над раскаленной проволокой, или взрыванием) применяется главным образом тогда, когда абсорбционный метод неприменим или дает неудовлетворительные результаты. Таким методом определяют водород, метан, окись углерода и т. п.

*Метод глубокого охлаждения и фракционированной перегонки* применяется как при анализе недействительных газов, так и при анализе сложных углеводородных смесей. При этом его часто комбинируют с адсорбционным методом.

### § 3. Определение углекислого газа

При обычных газовых анализах, когда в смеси присутствует достаточное количество углекислого газа (выше 1%), определение его производится абсорбционным способом. В качестве поглощающего вещества пользуются раствором едкого кали.

Для этой цели растворяют 1 вес. ч. КОН в 2 вес. ч. воды, 1 объем такого раствора поглощает 40 объемов углекислого газа. При поглощении происходит образование углекислого калия:



Едкое кали не рекомендуется заменять едким натром, так как при насыщении последнего углекислым газом образуется малорастворимая в поглощающем растворе сода, выкристаллизовывающаяся из раствора и забивающая узкие трубки поглотительной пипетки. Для определения углекислого газа пользуются раствором едкого кали как в аппаратах Орса, так и в пипетках Гемпеля.

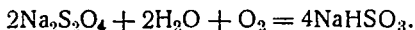
В тех случаях, когда содержание углекислого газа в смеси невелико (менее 1%), применять аппарат Орса или Гемпеля и пользоваться поглотителем с КОН нельзя, так как точность становится недостаточной. В этом случае более приемлем метод титрования, состоящий в том, что отмеренный объем газа пропускается через известный объем

раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  определенного титра. Гидрат окиси бария связывает  $\text{CO}_2$  в нерастворимую углекислую соль,  $\text{BaCO}_3$ , а непрореагировавший избыток  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  оттитровывается раствором щавелевой или лимонной кислоты в присутствии фенолфталеина.

#### § 4. Определение кислорода

Определение кислорода производится чаще всего поглощением его раствором пирогаллола в присутствии едкого кали. Для этой цели готовится отдельно раствор 40 г пирогаллола в 200 мл воды и 120 г едкого кали в 80 мл воды. Перед заполнением пипетки (или лучше в самой пипетке) смешивают растворы, исходя из расчета, что на 5 мл раствора пирогаллола необходимо прибавить 30 мл раствора КОН. Такой свежеприготовленный раствор очень легко поглощает кислород при 15—20°. Однако, при низких температурах скорость поглощения весьма незначительна. 1 мл такого раствора может поглотить 8 мл кислорода.

Другим весьма удобным реагентом для поглощения кислорода является раствор гидросернистокислого натрия (гидросульфит). \* Последний готовят растворением 50 г гидросульфита в 250 мл воды и полученный раствор смешивают с 40 мл раствора КОН, приготовленного растворением 50 г КОН в 70 мл воды. 1 г гидросульфита натрия поглощает 64 мл кислорода.



При применении пирогаллолового или гидросульфитного поглотителей необходимо, чтобы из газовой смеси были предварительно удалены углекислый газ и кислые пары ( $\text{HCl}$  и др.), так как они прекрасно абсорбируются этими щелочными поглотителями.

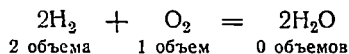
Третий метод поглощения кислорода при анализе состоит в применении в качестве поглотителя желтого фосфора, который легко связывает кислород с образованием фосфористой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . При этом предварительно газовую смесь необходимо полностью освободить от жирных углеводородов, так как в их присутствии фосфор перестает поглощать кислород. Желтый фосфор самовоспламеняется на воздухе, поэтому его надо хранить всегда под водой. Пипетка с фосфором также заполняется водой, которая предохраняет его от окисления и к тому же является затворной жидкостью для анализируемого газа. При наполнении пипетки фосфором надо соблюдать осторожность: он очень ядовит и самовоспламеняется на воздухе.

Поглощение кислорода фосфором при комнатной температуре происходит довольно быстро, но при низких температурах оно не заканчивается в течение многих часов. Пипетка с фосфором должна быть

\* Гидросульфит — важный восстановитель в технике крашения — получается действием цинка на  $\text{NaHSO}_3$ ; в сухом состоянии он устойчив, а водные растворы хорошо поглощают кислород.

покрыта слоем черного лака или закрыта черной бумагой, так как на свету фосфор заметно переходит в красную малоактивную модификацию. При анализе с помощью фосфорной пипетки необходимо также принимать во внимание, что поглощение кислорода происходит только при содержании его в газовых смесях не меньше 0,1% и не больше 60%. В случае большего содержания кислорода требуется предварительное разбавление анализируемого газа азотом. Необходимо, чтобы в воде, покрывающей фосфор, не содержалась щелочь.

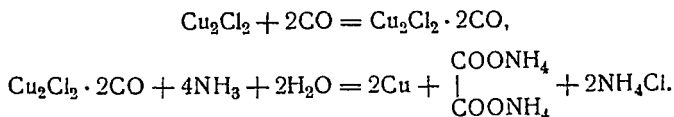
Из других реже применяемых способов определения кислорода необходимо указать на поглощение кислорода раствором хлористого хрома ( $\text{CrCl}_2$ ),\* аммиачным раствором закиси меди: можно также применять взрывной или каталитический способы. В последних случаях перед взрывом или пропуском анализируемого газа к нему прибавляют водород. О количестве кислорода в анализируемом газе судят по уменьшению объема. По уравнению:



при соединении двух объемов водорода с одним объемом кислорода получается 0 объемов воды, и  $\frac{1}{2}$  уменьшения объема приходится на долю кислорода.

## § 5. Определение окиси углерода

При значительном содержании окиси углерода в газовой смеси определение чаще всего производится абсорбционным методом с помощью аммиачного раствора полухлористой меди ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ). Необходимый раствор готовят растворением 200 г полухлористой меди\*\* в растворе 250 г хлористого аммония в 750 мл воды и к полученной смеси прибавляют 25%-ный аммиак до полного растворения полухлористой меди (приблизительно 500 мл). Для предупреждения окисления раствора кислородом воздуха при хранении в него помещают медные спирали или фольгу таким образом, чтобы медь частично выступала из раствора. Приготовленный таким образом раствор полухлористой меди поглощает 16 объемов СО на 1 объем раствора. Поглощение СО происходит по схеме:



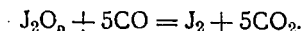
\*  $\text{CrCl}_2$  получается действием цинка на  $\text{CrCl}_3$ . См. журнал „Заводская лаборатория“, 9, 1129 (1947).

\*\* Полезно полухлористую медь предварительно промыть горячей дымящей соляной кислотой, а затем хорошо отмыть соляную кислоту холодной водой.

Необходимо принять во внимание, что раствор полухлористой меди хорошо поглощает, наряду с окисью углерода, кислород, ацетилен, этилен, ряд непредельных углеводородов, а поэтому они должны быть удалены из смеси до поглощения СО.

Этим поглощающим раствором пользуются при определении СО в топочном и в светильном газе.

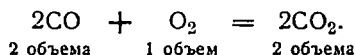
Однако, часто, особенно при малом содержании СО в газовых смесях, пользуются и другими методами определения. Очень удобно при этом пользоваться окислением окиси углерода в углекислый газ пятиокисью иода по реакции:



Образовавшаяся углекислота поглощается затем раствором едкой щелочи или баритовой водой, и СО определяется титрованием неизрасходованной щелочи.

Можно также вести окисление СО за счет примешиваемого кислорода на специальном катализаторе — гопкалите.\*) Полученный углекислый газ поглощается титрованным раствором баритовой воды, и по обратному титрованию неизрасходованной щелочи рассчитывается содержание СО.

Наконец, иногда при анализе производят непосредственное окисление СО путем сжигания над катализатором или посредством взрыва. При этом происходит сжатие по реакции:



Сжатие, происходящее при сгорании СО, равно половине объема окиси углерода.

## § 6. Определение водорода

Определение водорода в газовой смеси можно производить двумя способами — способом сжигания и абсорбционным.

Сжигание водорода можно производить либо за счет кислорода воздуха, либо за счет кислорода окиси меди.

В первом случае сжигание водорода при работе с аппаратом Гемпеля проводят или в присутствии катализатора — палладинированного асбеста, или в платиновом капилляре.

Так как по ходу анализа определение водорода приходится производить после поглощения кислорода и окиси углерода, то к анализируемой смеси необходимо перед сжиганием прибавить достаточное количество воздуха. Поэтому в случае предполагаемого значительного количества водорода в анализируемой смеси приходится часть остаточного газа, содержащего водород, из пипетки выпускать, оставляя лишь небольшое количество (например, из 75 мл оставить

\* Гопкалит состоит из окислов марганца, свинца, меди, кобальта и др.

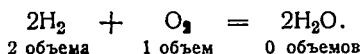
20 мл). К отмеренному остатку газа, содержащему водород, прибавляют с помощью засасывания воздух до объема в 100 мл и затем приступают к сжиганию.

Сжигание производят в стеклянном капилляре с палладинированным асбестом при слабом нагревании бунзеновской горелкой. Обогревание производят весьма осторожно, так как при сгорании водорода за счет кислорода воздуха выделяется значительное количество тепла, а неосторожным нагреванием, как уже указывалось, можно расплавить капилляр.

При сжигании в платиновом капилляре нагревание бунзеновской горелкой производят докрасна.

В обоих случаях стеклянный или платиновый капилляр присоединяют к пипетке, содержащей воду, и к бюретке, содержащей исследуемую водородную смесь. Открыв слегка кран бюретки и приподняв уравнительную трубку, осторожно и медленно переводят анализируемый газ через нагреваемый капилляр в пипетку. Как только весь водород будет собран в пипетку, не прерывая опыта, опускают уравнительную трубку бюретки и, продолжая осторожно нагревать капилляр, переводят оставшийся газ из пипетки обратно в бюретку. Обычно одного такого пропускания анализируемой смеси, содержащей водород, бывает достаточно для полного сжигания водорода. Однако, для большей уверенности после измерения полученного остаточного объема газа эту операцию сжигания повторяют еще раз для дожигания следов несгоревшего водорода.

Расчет анализа ведут по уравнению:



Таким образом, 2 объема водорода и 1 объем кислорода при соединении образуют 0 объемов водяного пара, т. е.  $\frac{2}{3}$  общего сжатия приходится на долю водорода.

Пусть, например, после удаления из газовой смеси углекислого газа, непредельных углеводородов, кислорода и окиси углерода осталось 67 мл газа. Затем часть оставшегося газа была удалена из бюретки, так что в бюретке оставалось 20 мл газа. К 20 мл газа было прибавлено воздуха до 100 мл, и полученная смесь была подвергнута сжиганию в капилляре. После сжигания осталось 87 мл газа, т. е. произошло уменьшение объема на 13 мл. Треть этого объема приходится на долю кислорода и две трети — на долю водорода. Тогда водорода в исследуемых 20 мл содержится:

$$13 \cdot \frac{2}{3} = 8,66 \text{ мл},$$

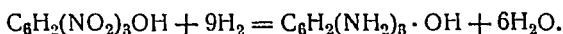
а во всем, взятом для анализа, газе:

$$\frac{8,66 \cdot 67}{20} = 29,01 \text{ мл водорода.}$$

Принцип применения пипетки для взвешивания при определении водорода был уже описан выше.

Сжигание водорода на окиси меди производится так же, как и сжигание окиси углерода; в этом случае добавлять к газовой смеси воздуха не требуется, так как кислород берется непосредственно из окиси меди. Сжигание производится при температуре 300—350°; метан при этом не сгорает. Уменьшение объема непосредственно показывает содержание водорода в газе.

Из абсорбционных методов определения водорода значительный интерес представляет способ поглощения водорода коллоидным раствором палладия. При изготовлении коллоидного раствора палладия в качестве защитного коллоида к раствору прибавляют натриевую соль протальбиновой кислоты,\* а в качестве поглотителя — пикриновую кислоту. Для этого 2 г коллоидного палладия и 5 г пикриновой кислоты, нейтрализованной 22 мл раствора едкого натра, разбавляют водой до 100 мл. Эти 100 мл раствора палладия и пикриновой кислоты способны поглотить 4 л водорода. Поглощение происходит с заметной скоростью и заканчивается в 15—20 минут. При поглощении водорода таким раствором происходит восстановление пикриновой кислоты (тринитрофенола) до триаминофенола по уравнению



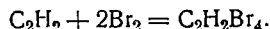
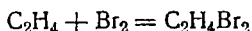
При работе по этому способу так же, как и при применении сжигания, из анализируемого газа необходимо предварительно удалить углекислый газ, кислород, тяжелые углеводороды и окись углерода. При расчете анализа по абсорбционному способу уменьшение объема после поглощения равно содержанию водорода в исследуемом объеме газа, как это и можно видеть по приведенному уравнению.

## § 7. Определение непредельных (тяжелых) углеводородов

При определении содержания непредельных углеводородов в газовой смеси пользуются абсорбционным методом. В качестве поглощающих растворов применяют бромную воду, концентрированную серную кислоту или олеум, т. е. серную кислоту, содержащую избыток серного ангидрида.

Бромом и олеумом поглощаются многие, так называемые, тяжелые углеводороды, имеющиеся в светильном газе. К числу тяжелых углеводородов относят углеводороды этиленового и ацетиленового ряда, а также бензол, толуол и другие ароматические углеводороды.

При поглощении этилена или ацетилена бромной водой происходит присоединение брома по месту двойной или тройной связи и образование соответствующих дибромэтана и тетрабромэтана по реакциям:



С бензолом в этих условиях бромная вода в реакцию не вступает, но он просто растворяется в ней. Поэтому, если приходится анали-

\* Протальбиновая кислота получается из альбумина действием едкой щелочи, а затем уксусной кислоты.



зировать смесь, содержащую наряду с этиленом или ацетиленом бензол, последний легко определить, если для поглощения пользоваться титрованным раствором бромной воды. Зная, какое количество брома содержится во взятом в пипетку объеме бромной воды и происшедшее при поглощении изменение объема анализируемого газа, путем иодометрического титрования в содержимом пипетки определяют бром, не связанный при поглощении этиленом или ацетиленом. При этом титруется весь бром, не вступивший в реакцию с углеводородами, обладающими двойной или тройной связью. Вычитая от начального количества брома количество титруемого после поглощения, находят количество брома, связанного с этиленом или ацетиленом. На основании вышеприведенных реакций бромирования рассчитывают, какому количеству поглощенного этилена или ацетилена соответствует израсходованное количество брома, и, отняв высчитанный объем этилена или ацетилена от объема поглощенного бромной водой газа, получают объем поглощенного бензола. Например, пусть из 100 мл смеси этилена и бензола было поглощено бромной водой 47 мл, а при оттитровывании избытка брома в поглотительной пипетке выяснилось, что в реакцию вошло количество брома, эквивалентное 42 мл этилена. Тогда на долю бензола в поглощенном объеме газа приходится 5 мл.

При поглощении углеводородов бромной водой для ускорения процесса поглощения необходимо слегка встряхивать пипетку с поглощаемым газом, переведенным из бюретки. После этого газ вновь переводят в пипетку, объем его измеряют и вторично переводят в пипетку с бромной водой. Если бромная вода была свежеприготовленной, то бывает достаточно двукратного поглощения.

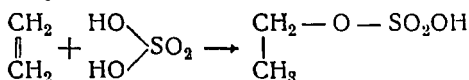
Переведенный в бюретку, после поглощения тяжелых углеводородов, газ обычно окрашен в бурый цвет от паров брома, увлеченных из пипетки. Поэтому отмеренный объем не будет соответствовать истинному объему газа, оставшемуся после поглощения тяжелых углеводородов: он будет всегда несколько больше истинного объема. Для очистки оставшегося газа от паров брома необходимо произвести промывку газа в пипетке с водой или, лучше, со щелочью. Для этого газ переводят в пипетку со щелочью, где его взбалтывают до исчезновения бурой окраски паров брома. После этого переведенный в бюретку газ совершенно свободен от паров брома, и уменьшение объема газа следует отнести за счет поглощения тяжелых углеводородов.

Применяемая для поглощения тяжелых углеводородов бромная вода должна заключать достаточное количество брома. Лучше всего пользоваться насыщенной бромом водой. Такая насыщенная бромом вода должна содержать некоторый избыток нерастворенного брома, находящегося на дне склянки. При налипании бромной воды в пипетку, обычно четырехшариковую, рекомендуется в соединительное колено пипетки пустить несколько капель брома; это обеспечивает хорошую работу поглотительного раствора на несколько анализов. Желтый цвет бромной воды вместо бурого свидетельствует о том, что в со-

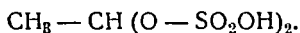
единительном колене вместо брома накопилось желтое маслянистое вещество (дибромиды и тетрабромиды непредельных углеводородов), и бромную воду необходимо заменить свежей. Поглощение тяжелых углеводородов бромной водой удобно тем, что оно совершается очень быстро, чего нельзя сказать о другом методе определения их с помощью концентрированной серной кислоты (плотн. 1,84) или дымящей серной кислоты (олеума).

Поглощение тяжелых углеводородов серной кислотой или олеумом производят в специальной пипетке, имеющей в верхней части основного шарика небольшое шарообразное расширение, заполненное стеклянными бусами. Бусы увеличивают поверхность поглощения и, следовательно, обеспечивают более тесное соприкосновение анализируемого газа с кислотой.

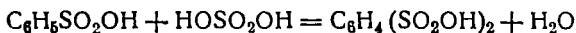
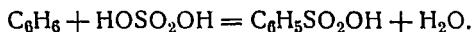
При поглощении непредельных углеводородов серной кислотой происходит образование серновинных кислот:



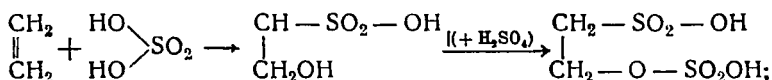
аналогично ацетилен дает:



Пары же бензола при этом сульфурются с образованием сульфокислот:



Если для поглощения применяется олеум, то реакция с непредельными углеводородами идет иначе; например, при действии олеума на этилен образуется этионовая кислота:



ацетилен образует при этом  $\text{O} = \text{CH} - \text{CH}(\text{SO}_2\text{OH})_2$ . Однако, поглощение тяжелых углеводородов олеумом проходит по сравнению с поглощением их бромной водой значительно медленнее, особенно при малых концентрациях углеводородов в смеси.

В высшей степени неприятная и опасная работа с серной кислотой и особенно с олеумом, могущая вызвать при поломке пипетки ожоги рук и порчу предметов, на которые попадают капли олеума, заставляет прибегать к этому поглотителю в весьма редких случаях.

Так как при работе с олеумом в остаточный, после поглощения тяжелых углеводородов, газ попадает некоторое количество кислого дыма, состоящего из мелких капель серной кислоты, необходимо перед окончательным расчетом оставшегося объема произвести, как и при поглощении бромной водой, предварительную промывку газа раствором щелочи в специальной пипетке.

Для последовательного определения различных непредельных углеводородов применяют сперва 68<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для поглощения третичных углеводородов, затем 84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для поглощения вторичных углеводородов и, наконец, бромную воду для поглощения этилена.

Для поглощения этилена вместо серной кислоты применяют бромную воду, так как крепкая 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ная серная кислота частично поглощает предельные углеводороды (особенно бутан и пентан и пары бензина).

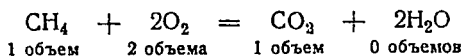
## § 8. Определение метана и прочих предельных углеводородов

Определение метана и прочих летучих предельных углеводородов усложняется тем, что не найден способ поглощения этих углеводородов каким-нибудь жидким поглотителем. Поэтому при анализе метана и прочих предельных углеводородов метод абсорбции не применяется. Единственным способом определения предельных углеводородов в газовой смеси является метод сжигания.

Сжигание метана и прочих предельных углеводородов можно производить либо в присутствии катализаторов — платинированного или палладинированного асбеста или окиси меди, либо в платиновом капилляре, либо путем взрывания смеси с кислородом или воздухом. Этими способами определяется только сумма объемов метана и его гомологов. Произвести раздельное, фракционированное сжигание, позволяющее отделить метан от пропана или бутанов, совершенно невозможно. Поэтому методом сжигания пользуются или при анализе смеси, содержащей чистый метан, или при определении суммы предельных углеводородов в газовой смеси.

Определение метана сжиганием производится так же, как и водорода. Однако, принимая во внимание большую трудность сжигания метана, необходимо нагревание стеклянного капилляра с катализатором или платинового капилляра вести при повышенной температуре. Как правило, определение метана производят после удаления из газовой смеси углекислого газа, кислорода, окиси углерода и водорода. Однако, в силу того, что при сжигании водорода частично происходит сгорание и метана, рекомендуется производить совместное сжигание водорода и метана и затем поглотить образовавшуюся из метана углекислоту. По этим двум измерениям, — по сжатию при сжигании и по объему  $\text{CO}_2$ , можно производить расчет для водорода и метана.

Если в смеси содержится только метан, а водород был предварительно удален, то при сгорании метана по реакции:



из трех объемов реагирующих газов получается один объем углекислого газа, т. е. сжатие равно  $3 - 1 = 2$  объемам (на 1 объем метана). Следовательно, объем метана будет соответствовать половине происшедшего сжатия. Таким образом, если при сжигании метана произошло сжатие на 10 мл, то объем метана составляет:

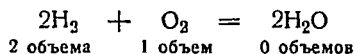
$$10 : 2 = 5 \text{ мл.}$$

Для проверки рекомендуется произвести поглощение углекислого газа щелочью. При этом уменьшение объема после поглощения щелочью будет равно объему метана. Обычно результаты обоих измерений (по сжатию и по поглощению) не совпадают, так как обра-

зующаяся при сжигании углекислота частично растворяется в воде пипетки и бюретки, а поэтому количество метана, полученное из расчета по уменьшению объема при сжигании, будет несколько больше, чем по поглощению полученной углекислоты щелочью.

Пусть при определении содержания водорода и метана при одновременном сжигании их, объем смеси, состоящей из водорода, метана и азота —  $V_1$ ; после разбавления воздухом при сжигании уменьшение объема равнялось  $V_2$ , а, при поглощении едким кали, образовавшейся от сгорания метана двуокиси углерода объем уменьшился на некоторый объем  $V_3$ ; объем метана в анализируемой смеси равен  $V_3$ . Объем водорода можно рассчитать, приняв во внимание, что объем метана соответствует половине сжатия, происшедшего при сгорании метана в двуокись углерода, т. е. величина сжатия при этом составляет  $2V_3$  (см. выше). Отсюда величина сжатия от сгорания водорода равна разности между общим сжатием и сжатием от сгорания метана, т. е.  $V_2 - 2V_3$ .

Чтобы перейти к объему водорода  $V_4$  в первоначальной газовой смеси, в соответствии с уравнением реакции сгорания водорода



необходимо эту разность умножить на  $\frac{2}{3}$ , т. е.

$$V_4 = \frac{2}{3}(V_2 - 2V_3).$$

Объем азота в первоначальном газе равен  $V_1 - V_3 - V_4$  (см. стр. 570).

При анализе смеси газов, содержащих несколько гомологов предельных углеводородов (например, метан, пропан и бутан), после предварительного удаления прочих компонентов смеси (углекислого газа, кислорода, окиси углерода, непредельных углеводородов и водорода) применяют специальные методы.

Для определения предельных углеводородов применяют глубокое охлаждение смеси с последующим фракционированием сжиженных газов (способ Подбильняка), или адсорбционный метод, основанный на поглощении высокомолекулярных примесей газа активным углем при пониженной температуре, или же метод избирательной адсорбции, с помощью которого удается в первую очередь выделить из смеси более высокомолекулярные компоненты (например, бутан и пропан).

Приборы, служащие для анализа углеводородных смесей по этим методам, в высшей степени сложны, и работа на них требует специальной и продолжительной предварительной тренировки.

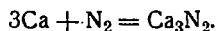
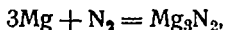
## § 9. Определение азота и других недеятельных газов

При обычных газовых анализах, когда анализируют топочные газы, газы крекинга, примеси в воздухе и пр., никогда не производят определения азота и тем более благородных газов. Обычно тот газовый остаток, который получается после определения главных компонентов

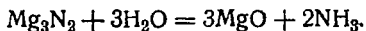
(углекислоты, кислорода, окиси углерода, углеводородов, водорода), считают за азот.

Однако, в последнее время в связи с большим значением, которое приобрели недеятельные газы атмосферы для высоковакуумной техники, для воздухоплавания и для ряда каталитических процессов, весьма важной является и методика анализа, связанная с определением азота и недеятельных газов в атмосферном воздухе и природном газе.

Как известно, к недеятельным газам атмосферы относятся следующие газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Если анализу подвергается газ, содержащий наряду с этими недеятельными газами обычные реакционноспособные газы (например, компоненты воздуха: углекислоту, кислород и азот), то при анализе такой смеси из нее в первую очередь удаляют эти реакционноспособные примеси одним из известных методов поглощения. В остатке после поглощения реакционноспособных газов окажется смесь азота с недеятельными газами. Из этой смеси прежде всего удаляют азот, так как последний все же относится к группе газов, способных вступать в некоторые реакции и образовывать химические соединения (например с некоторыми металлами). Для этого анализируемую смесь, состоящую из азота и недеятельных газов, несколько раз пропускают через трубку с нагретым металлическим магнием или кальцием (последний лучше). Накаленный магний и кальций связывают азот в виде нитридов кальция или магния, которые в условиях анализа представляют прочные соединения, разлагаемые только водой:



При взаимодействии с водой или парами воды они разрушаются и выделяют аммиак. Поэтому в качестве затворной жидкости в бюретке обычно берут ртуть, а не воду:



Отделив таким образом азот, в остатке получают только смесь недеятельных газов.

Для разделения смеси недеятельных газов, т. е. для разделения смеси гелия, неона, аргона и криптона, уже нет возможности пользоваться химическими реакциями, и поэтому прибегают к методу поглощения, основанному на адсорбции газов некоторыми высокопористыми твердыми телами — адсорбентами. В качестве адсорбента для этой цели наилучшим является так называемый активный уголь, — специальный сорт угля, приготовленный путем обугливания сложных органических веществ (например древесины) и подвергнутый затем специальной активирующей тепловой и химической обработке. Для газового анализа наилучшим считается активный уголь, приготовленный из скорлупы кокосового ореха, который способен хорошо поглощать

различные газы. Если его ввести в атмосферу, состоящую из смеси нескольких газов, то в первую очередь он поглотит те компоненты смеси, которые имеют более высокий молекулярный вес. Особенно увеличивается адсорбционная мощность активного угля, если его охлаждать до низкой температуры (например жидким воздухом). Если смесь недействительных газов, состоящая из гелия, неона, аргона, криптона и ксенона, привести в соприкосновение с активным углем в сосуде, охлаждаемом снаружи жидким воздухом, то активный уголь почти целиком поглотит наиболее тяжелые компоненты газовой смеси, т. е. аргон, криптон и ксенон, а гелий и неон останутся непоглощенными и могут быть собраны отдельно. Для определения отдельно гелия и неона находят плотность смеси и по полученному значению производят расчет содержания гелия и неона. Смесь тяжелых недействительных газов затем подвергается процессу десорбции из угля. Для этого, прекратив охлаждение адсорбционного сосуда жидким воздухом, осторожно откачивают в бюретку с ртутным затвором выделяющиеся из угля газы. Выделенная смесь аргона, криптона и ксенона для дальнейшего разделения должна быть подвергнута вновь вышеописанной адсорбционной обработке на меньшей порции активного угля. При этом из смеси поглощаются криптон и ксенон, а аргон остается непоглощенным. Таким путем определяется содержание аргона. Адсорбированная смесь криптона и ксенона десорбируется вышеописанному, и путем определения плотности этой смеси производится расчет содержания отдельных компонентов.

В тех случаях, когда нет необходимости производить столь точное фракционирование при определении отдельных компонентов смеси недействительных газов, можно более простым методом произвести удаление из анализируемой газовой смеси всех компонентов, кроме недействительных газов. Это опять-таки производится с помощью адсорбционного способа. Тот же самый активный уголь легко при охлаждении поглощает все компоненты исследуемой смеси, кроме недействительных газов, и этим методом пользуются для быстрого определения содержания гелия в природных газах.

## § 10. Определение содержания вредных примесей в воздухе

В связи с развитием химической и металлургической промышленности и применением химии в военном деле, особенно важным является знакомство с методами, позволяющими производить определение весьма небольших примесей посторонних газообразных и парообразных веществ в воздухе.

В то время как при анализе газов на содержание компонентов имеющих в смеси в значительном количестве, пользуются аппаратами типа Орса, Гемпеля и т. п., как указывалось, для анализа содержания примесей в газах эти методы заменяются другими, динамическими методами анализа газа. Анализируемая газовая смесь

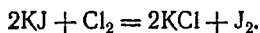
с определенной скоростью, измеряемой газовыми часами или реометром, пропускается через сосуды, содержащие растворы с реактивами, поглотителями той примеси, содержание которой определяется в воздухе (ср. стр. 545, рис. 97). При этом обращается особое внимание на то, чтобы анализируемый воздух, проходящий через сосуд с реактивом-поглотителем, находился бы в возможно более тесном соприкосновении с жидкостью-поглотителем. Это достигается в специально устроенных сосудах-поглотителях разбиванием струи газа путем продавливания через стеклянную фильтрующую пластинку; мельчайшие пузырьки газа при этом лучше успевают отдать примесь реагенту за время своего проскакивания через слой поглощающей жидкости. Иногда в сосуде с поглотителем устраивают сложные стеклянные перегородки, что удлиняет путь, проходимый пузырьком газа в жидком поглотителе и способствует полному поглощению примеси.

Для расчета содержания примеси в воздухе отмечают по реометру или газовым часам количество пропущенного через поглотитель газа и затем, обычно титрационным путем, определяют в растворе поглотителя количество реактива, пошедшего на связывание вредной примеси.

Из полученных значений затем вычисляют концентрацию вредной примеси.

### Хлор

Для качественного определения хлора в воздухе существует большое количество различных цветных реакций. Весьма простой является иодокрахмальная реакция. Она основана на вытеснении свободного иода хлором из раствора иодистого калия:



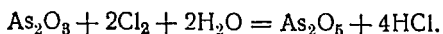
В присутствии крахмала даже незначительные количества иода образуют темносинее окрашивание.

Эту же реакцию дают различные окислители: бром, озон, двуокись азота и т. п. В качестве реагента пользуются иодокрахмальной бумажкой, т. е. фильтровальной бумажкой пропитанной смесью равных объемов 5%-ного водного раствора КJ и 0,2%-ного раствора крахмального клейстера. Эти бумажки, предварительно высушенные, хранятся в банке темного стекла с притертой пробкой. Такая бумажка на воздухе, содержащем хлор, синее.

Для количественного определения содержания хлора в воздухе лучше всего пользоваться мышьяковистым методом. Для этого воздух, исследуемый на содержание хлора, протягивается через две соединенные последовательно склянки с 0,002 н. раствором мышьяковистого ангидрида, приготовленным растворением 0,1 г белого мышьяка в небольшом объеме 20%-ного раствора КОН и нейтрализованным в присутствии фенолфталеина серной кислотой. К раствору после нейтра-



лизации прибавляют 5 г двухуглекислого натрия. Такой раствор разбавляют водой до 1 л. При взаимодействии с этим раствором мышьяковистой кислоты хлор поглощается по реакции:



Воздух пропускают в течение часа через склянки со скоростью 200 мл в минуту. По окончании пропускания содержимое обеих склянок смывают в коническую колбу и оттитровывают оставшийся избыток мышьяковистой кислоты 0,002 н. раствором иода. Расчеты количества хлора и концентрации его в воздухе производят по формулам:

$$\text{количество хлора} = \text{Cl} (v_1 \cdot N_1 - v_2 \cdot N_2) = a \text{ мг}$$

$$\text{концентрация хлора в воздухе} = \frac{a}{V} \text{ мг/л},$$

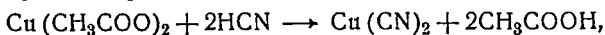
где  $v_1$  и  $N_1$  — объем и нормальность взятого раствора мышьяковистой кислоты,  $v_2$  и  $N_2$  — объем и нормальность раствора иода, пошедшего на обратное оттитровывание избытка мышьяковистой кислоты, Cl — атомный вес хлора и  $V$  — объем пропущенного воздуха в л.

### Синильная кислота

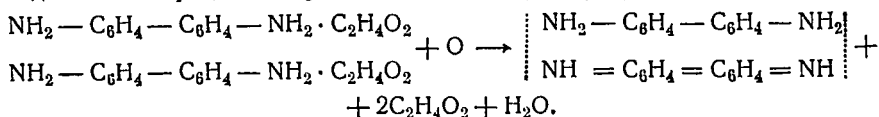
Для качественного определения синильной кислоты в воздухе лучше всего пользоваться бензидиновой реакцией, при которой двухвалентная медь в присутствии синильной кислоты окисляет бесцветный бензидин в соединение синего цвета.

Прежде всего готовят реактивную бумажку.

Реактив готовят растворением 10 мл 30%-ного раствора уксуснокислой меди и 50 мл насыщенного раствора уксуснокислого бензидина в 160 мл воды. Этим раствором пропитывают полоски фильтровальной бумаги. Особенно чувствительна не совсем досушенная бумажка. При концентрации синильной кислоты в воздухе не менее 7 мг/л бумажка окрашивается в синий цвет. Свободные галоиды оказывают на бумажку такое же действие. Окраска, происходящая при действии синильной кислоты на бумажку, обусловлена следующими реакциями:



и далее кислород действует на две молекулы уксуснокислого бензидина:



Количественное определение синильной кислоты в воздухе весьма просто можно вести по способу Либиха. Для этого через склянку, содержащую 1%-ный раствор KOH, пропускают ток анализируемого воздуха со скоростью 100 мл в минуту в течение 20—30 минут. По окончании опыта смывают содержимое склянок с KOH в коническую колбу, подкисляют раствор разбавленной азотной кислотой и титруют 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  (см. стр. 388).

## § 11. Систематический ход анализа газовых смесей

Как было уже указано выше, при анализе сложных газовых смесей приходится пользоваться в значительной степени абсорбционными способами, при которых анализируемая газовая смесь последовательно обрабатывается растворами различных поглотителей. В виду того, что некоторые из этих поглотительных растворов могут взаимодействовать не только с каким-нибудь одним компонентом газовой смеси, необходимо соблюдать строгую последовательность в обработке анализируемой газовой смеси различными поглотителями. Рассмотрим несколько примеров анализа сложной газовой смеси, на основании которых можно получить достаточное представление о систематическом ходе анализа газов.

### Анализ топочного газа

Если происходит достаточно полное сжигание топлива, то в топочном газе главными компонентами газовой смеси являются: углекислый газ, кислород, окись углерода и азот. При анализе этой смеси путем поглощения определяют три компонента: углекислый газ, кислород и окись углерода; азот же определяется по остатку.

Углекислый газ поглощается обычно концентрированным раствором щелочи. Все другие компоненты смеси с раствором щелочи не взаимодействуют. Поэтому щелочью углекислый газ может быть удален из анализируемой смеси в первую очередь.

Кислород может быть поглощен из смеси фосфором, гидросульфитом натрия, щелочным раствором пирогаллола, аммиачным раствором соли закиси меди. Если вести поглощение кислорода фосфором, то остальные компоненты этой смеси не поглощаются, и таким образом имеется возможность с помощью фосфорной пипетки произвести в первую очередь поглощение кислорода. Однако, известно, что в фосфорной пипетке наряду с палочками желтого фосфора содержится достаточное количество воды, предохраняющей фосфор от окисления его кислородом воздуха. Углекислый газ имеет заметную растворимость в воде, и поэтому, если сначала из газовой смеси удалять с помощью фосфорной пипетки кислород, одновременно водой поглотится некоторое количество углекислого газа и поэтому получено будет преувеличенное значение для кислорода и преуменьшенное для углекислого газа, если его определять после поглощения кислорода. При пользовании для поглощения кислорода щелочным раствором пирогаллола понятно, что углекислый газ не должен содержаться в анализируемой смеси, так как щелочь его жадно поглощает. То же самое относится и к щелочному раствору гидросульфита. Но окись углерода не взаимодействует ни с фосфором, ни с щелочным раствором пирогаллола и гидросульфита, а поэтому при пользовании этими кислородными поглотителями окись углерода должна определяться после поглощения углекислого газа и кислорода. Если для поглощения ки-

слорода пользоваться аммиачным раствором соли закиси меди, то необходимо принять во внимание, что с этим раствором могут вступать во взаимодействие и углекислый газ, образующий при этом карбонат аммония, и окись углерода, образующая комплексное соединение с солью закиси меди. Поэтому применить аммиачный раствор соли закиси меди для поглощения кислорода из анализируемой смеси можно только в том случае, если предварительно будут удалены углекислый газ и окись углерода. Однако, до сих пор еще нет достаточно удобного метода, позволяющего количественно удалять из газовой смеси, содержащей окись углерода вместе с кислородом,

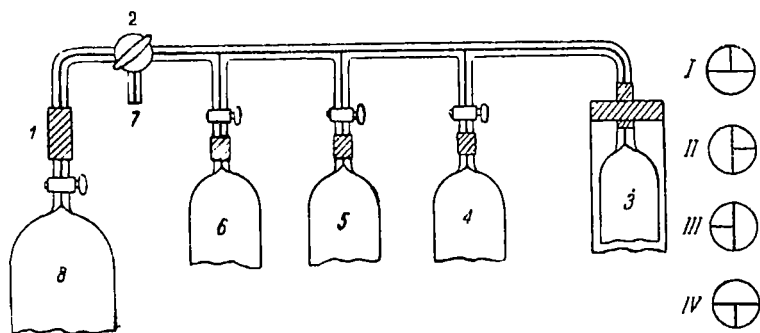


Рис. 98. Верхняя часть аппарата Орса — гребенка.

в первую очередь окись углерода; поэтому при анализе такой смеси нет возможности применять в качестве поглотителя кислорода аммиачный раствор соли закиси меди.

Наконец, для определения  $\text{CO}$  — последнего поглощаемого компонента топочного газа — применяют обычно аммиачный раствор соли закиси меди. Как было только что показано, этот реагент одинаково хорошо поглощает кислород, окись углерода и углекислый газ, а потому он может быть применен для поглощения окиси углерода только после поглощения углекислого газа и кислорода.

Таким образом, на основании всего изложенного при анализе топочного газа необходимо соблюдать строго определенную систему последовательности обработки анализируемой смеси.

Сначала поглощают углекислоту раствором щелочи, затем кислород — фосфором, щелочным раствором пирогаллола или щелочным раствором гидросульфита и, наконец, окись углерода — аммиачным раствором полухлористой меди. Непоглощенным остатком будет азот.

Анализ топочного газа ведут в аппарате Орса или в каком-нибудь другом аналогичном аппарате (см. стр. 541).

Порядок работы с прибором Орса следующий:

1. Прежде чем приступить к анализу газа, надо осмотреть прибор и особенно трехходовый кран 2 (рис. 98). Очень часто малоопытный экспериментатор путает направление поворотов крана и за-

бирает, вместо анализируемого газа, воздух. Для предупреждения этого надо детально ознакомиться с ходом каналов в кране (лучше всего на его ручке наклеить полоску бумаги с указанием направления каналов). При таком положении крана, как это показано кружком *I* на рис. 98, бюретка *З* соединена с трубкой *1*, при положении *II* бюретка *З* соединена с трубкой *7*, при положении *III* бюретка *З* и вся система аппарата изолирована от трубок *7* и *1*. Надо внимательно следить, чтобы кран *2* во время анализа не находился в положении *IV*, так как тогда одновременно открыты трубки *1* и *2* и в анализируемый газ попадает воздух.

2. Перемещение газа производят поднятием и опусканием уравнивательной склянки у бюретки *З* (см. рис. 98 и рис. 95, стр. 541). Вода в бюретке *З*, опускаясь или поднимаясь, производит засасывание или выталкивание газа. При этом надо следить, чтобы жидкость из пипеток *4*, *5*, *6* или бюретки *З* не переходила в гребенку, а тем более из одного сосуда в другой. Для регулирования надо придерживать пальцами соединительную резиновую трубку уравнивательной склянки и следить за поднимающимся уровнем жидкости. В любой момент, сжав резину, можно остановить движение жидкости.

3. Проверяют, стоят ли уровни растворов в пипетках *4*, *5*, *6* в капиллярах под кранами. В противном случае высасывают из этих сосудов воздух и тем самым поднимают в них уровень жидкости. Для этого опускают уравнивательную склянку бюретки *З* и, зажимая ее трубку, открывают кран пипетки. Затем, осторожно разжимая резиновую трубку и наблюдая как поднимается жидкость в пипетке, доводят уровень жидкости до крана. При этом надо следить за тем, чтобы жидкость заполняла сосуды, но не поднималась выше крана.

4. Для анализа производят забор пробы исследуемого газа через трубку *1*. Для этого прежде всего заполняют измерительную бюретку водой, выпуская воздух через трубку *7* (при положении крана *II*). Затем (при положении крана *III*) соединяют трубку *1* с анализируемым газом, например с газовой пипеткой *8*, короткой резиновой трубкой. Потом „промывают“ газом трубку между *8* и *1*, а также гребенку аппарата; для этого поставив кран *2* в положение *I* и опустив уравнивательную склянку, засасывают в аппарат 10—15 мл газа, а затем выпускают его на воздух, подняв уравнивательную склянку, при положении крана *II*. Повторяют промывание 2—3 раза. Если трубки для забора пробы длинные, например при взятии газа непосредственно из топки, то промывание делают еще несколько раз.

После промывания засасывают, при положении крана *I*, немного более 100 мл газа, затем, при положении крана *III*, сжимают газ до 100 мл; для этого поднимают уравнивательную склянку до тех пор, пока объем газа в бюретке *З* будет меньше 100 мл (97—94). При таком положении уровня воды в бюретке *З* сжимают пальцами соединительную трубку, затем ставят уравнивательную склянку на стол и, слегка разжимая пальцы, дают опуститься уровню воды в бюретке *З*

до 100 и наконец, не разжимая пальцев, приводят на мгновение кран в положение II: при этом излишек газа выходит на воздух и давление выравнивается до атмосферного и сразу возвращают кран в положение III. Для проверки выпускают трубку из рук и ставят уравнительную склянку таким образом, чтобы уровень воды в ней совпал с уровнем воды в бюретке 3, — этот уровень должен стоять на черте 100.

5. Оставив кран в положении III, подняв уравнительную склянку и открыв кран 4, переводят газ из бюретки 3 в поглотительную пипетку со щелочью.

6. Через 2—3 минуты, опустив уравнительную склянку, засасывают газ обратно в бюретку 3, внимательно следя за поднимающимся уровнем жидкости в пипетке 4 (ср. 2). Доведя уровни жидкости в пипетке 4 до капилляра, закрывают кран этой пипетки и производят отсчет. При этом уровни воды в бюретке и уравнительной склянке должны быть на одной высоте.

7. Повторяют операцию несколько раз до тех пор, пока не прекратится поглощение  $\text{CO}_2$ , после чего измеряют объем оставшегося газа.

8. Затем переходят к поглощению кислорода, пользуясь пипеткой и краном 5. При поглощении кислорода щелочным раствором пирогаллола приходится переводить газ из бюретки в пипетку и обратно медленнее и большее число раз, чем при поглощении углекислого газа  $\text{KOH}$ . Если пользуются не свежеприготовленным раствором пирогаллола, то необходимо до анализа определить его активность поглощением кислорода из отмеренной порции воздуха. Хороший щелочный раствор пирогаллола должен поглощать из 100 мл воздуха 20,9 мл кислорода в течение 5 минут.

После поглощения кислорода и записи поглощенного количества, остаточный газ переводят в третий сосуд 6 с аммиачным раствором полухлористой меди для поглощения окиси углерода. Перемещение анализируемого газа в пипетку для поглощения окиси углерода тоже необходимо производить раза три или четыре, пока не прекратится поглощение.

10. По окончании работ необходимо протереть все пришлифованные стеклянные краны и заново их смазать вазелином.

Точность, с которой можно определять количественное содержание анализируемых компонентов газовой смеси, достаточно удовлетворительна для технического анализа, но неприемлема при исследовательских работах.

## Анализ светильного газа

В состав светильного газа входят: водород, метан, окись углерода, углекислый газ и другие, так называемые, тяжелые углеводороды (гомологи этилена, бензол и т. п.), азот, кислород. Главными частями являются водород и углеводороды, небольшие коли-

чества окиси углерода и совсем мало углекислого газа, кислорода и азота, а именно: около 50%  $H_2$ , 30%  $CH_4$ , 4% других углеводородов, 9%  $CO$ , 2%  $CO_2$  и 4—5%  $N_2$  и  $O_2$ .

Определение кислорода и окиси углерода, а также и углекислоты производится по способам, применяемым при анализе топочных газов; определение водорода производится путем сжигания или взрывания; тяжелые углеводороды определяются путем поглощения бромной воды или дымящей серной кислотой и, наконец, метан — путем сжигания или взрывания, как и водород. Азот определяют по остатку (100% минус остальные газы).

Применяемый при анализе светильного газа метод сжигания или взрывания может, наряду с окислением водорода и метана, вызвать окисление окиси углерода, тяжелых углеводородов и потерю кислорода. Поэтому при анализе светильного газа нельзя производить сжигание водорода до удаления кислорода, окиси углерода и тяжелых углеводородов.

Поглощение тяжелых углеводородов бромной водой или дымящей серной кислотой должно производиться после поглощения углекислого газа, так как при этом одновременно может быть поглощена вся углекислота в виду того, что при работе с бромной и олеумной пипетками приходится производить отмывку паров брома или серной кислоты в щелочной пипетке. Особенно заметного действия на предельные углеводороды и водород, равно как и на окись углерода, эти поглотители тяжелых углеводородов не производят. Поэтому поглощение тяжелых углеводородов может быть произведено до поглощения окиси углерода и сжигания водорода и метана.

Поглотитель для окиси углерода — аммиачный раствор полухлористой меди, кроме поглощения окиси углерода, может связывать кислород, как это было указано выше, и некоторые тяжелые углеводороды (этилен, ацетилен). Поэтому при анализе смеси применение аммиачного раствора полухлористой меди для поглощения окиси углерода должно производиться после предварительного поглощения тяжелых углеводородов бромной водой или дымящей серной кислотой.

Таким образом, зная отношение применяемых поглотительных растворов к различным компонентам светильного газа, систематический ход анализа можно представить следующей схемой.

- 1) поглощение углекислого газа щелочью,
- 2) поглощение тяжелых углеводородов бромной водой или олеумом,
- 3) промывание газа в щелочной пипетке от паров брома или серной кислоты,
- 4) поглощение кислорода в пипетке с пирогаллолом или гидросульфитом натрия,
- 5) поглощение окиси углерода аммиачным раствором полухлористой меди,
- 6) промывание газа от газообразного аммиака в пипетке с водой,
- 7) отмеривание части газа и смешивание ее с порцией воздуха,

8) сжигание смеси водорода и метана,

9) поглощение образовавшегося углекислого газа щелочью: при совместном сжигании водорода и метана по одному измерению остатка газа после сжигания нельзя рассчитать количество метана и количество водорода, поэтому дополнительно определяют объем образовавшегося углекислого газа, поглощая его раствором щелочи.

Так как вода в некоторой степени поглощает углекислый газ, образующийся из метана, то при точном анализе измеряют объем газа не сразу после сжигания, а после поглощения углекислого газа щелочью. Но по одному этому измерению невозможно рассчитать количества метана и водорода, поэтому надо дополнительно определить раствором пирогаллола остаток кислорода (расход кислорода на сжигание равен разности введенного с воздухом и оставшегося кислорода).

Операция сжигания водорода и метана может быть произведена и раздельно: при нагревании не выше  $90-100^{\circ}$  над палладинированным асбестом сгорает только водород, а при более высокой температуре также и метан.

### *Анализ светильного газа аппаратом Гемпеля*

Анализ светильного газа производится набором приборов Гемпеля, состоящим из бюретки с напорным сосудом, пяти пипеток (с водой и растворами едкого кали, брома, пирогаллола и полухлористой меди), соединительного капилляра и капилляра с палладинированным асбестом или пипеткой для сжигания (см. стр. 538).

Промыв газом соединительную трубку, соединяют ее с бюреткой и, опустив напорный сосуд, забирают в бюретку, сперва немного больше 100 мл газа; затем при закрытом кране, поднимая и опуская напорный сосуд и зажимая резиновую соединительную трубку, доводят уровень до 100. Придерживая зажатую резиновую трубку, сжатый таким образом газ доводят до атмосферного давления, приоткрыв на мгновение кран; при этом лишний газ выходит под давлением на воздух (см. стр. 565, п. 4). Если бюретка имеет нижний трехходовой кран, то анализируемый газ продувается через заполненную воздухом бюретку снизу, при открытом верхнем кране.

Взяв таким образом 100 мл газа, соединяют с помощью соединительного капилляра бюретку с пипеткой. При этом необходимо соблюдать все указания, сделанные на стр. 539. Соединив бюретку с пипеткой, производят поглощение составных частей газа в указанной выше последовательности.

Прежде всего производят поглощение углекислого газа путем перевода анализируемой пробы из бюретки в простую газовую пипетку с раствором КОН (см. стр. 534). Содержимое пипетки для ускорения растворения углекислого газа осторожно взбалтывают, затем переводят оставшийся газ из пипетки в бюретку до метки в ка-



пиллярной трубке пипетки и (закрыв верхний кран бюретки) минуты через две производят отсчет.

Эту операцию повторяют еще раз. Если после второго поглощения объем газа не изменился, считают, что произошло полное поглощение углекислого газа, и приступают к поглощению следующего компонента смеси — неопредельных углеводов, предварительно записав показание бюретки.

Содержание неопредельных углеводов определяют поглощением бромной водой или крепкой серной кислотой в сложной (четырёх-шариковой) пипетке, в затворные шарики которой наливается вода. Поглощение неопредельных углеводов бромной водой происходит быстро и хорошо только в том случае, если она достаточно свежа, т. е. если она, наряду с растворенным бромом, сообщая ей темно-бурую окраску, содержит в колене пипетки еще небольшое количество нерастворенного брома (см. стр. 555). Поглощение неопредельных углеводов производится тоже два-три раза. Так как при поглощении в бюретку с газом попадает значительное количество паров брома (или кислых паров из олеума), необходимо до отсчета произвести удаление этих паров промыванием остаточного газа в простой пипетке с раствором КОН.

После поглощения неопредельных углеводов производят поглощение кислорода щелочным раствором пирогаллола или щелочным раствором гидросульфита натрия (см. стр. 550). Так как щелочные растворы пирогаллола и гидросульфита натрия весьма жадно поглощают кислород из воздуха и поэтому быстро теряют поглотительную способность, для этих поглотителей применяют также сложные четырёхшариковые пипетки, в заднем колене которых затворной жидкостью является или тот же поглотительный раствор или же какой-нибудь другой поглотитель кислорода.

Перемещение анализируемого газа из бюретки в кислородную пипетку производится тем же путем, как и в простую пипетку. Точно так же при этом необходимо встряхивать пипетку и производить по крайней мере дважды поглощение и измерение остаточного (после поглощения) газа.

Наконец, после поглощения кислорода производят поглощение окиси углерода с помощью аммиачного раствора полухлористой меди (см. стр. 551).

Для этого служит специальная сложная пипетка, имеющая в ближайшем к капилляру цилиндрическом резервуаре нижний тубус, закрываемый резиновой пробкой и служащий для помещения медной спирали; последняя сохраняет раствор от преждевременной порчи вследствие окисления за счет кислорода воздуха.

Поглощение окиси углерода происходит несколько медленнее, чем кислорода и углекислого газа, а потому необходимо обращать особое внимание на полноту поглощения, для чего продолжительным взбалтыванием дают анализируемому газу возможность находиться длительно в соприкосновении с раствором-поглотителем.

Так как в остаточном, после поглощения окиси углерода, газе, содержащем водород, метан и азот, может содержаться и некоторое количество аммиака, попавшего из пипетки с полухлористой медью, то для удаления аммиака перед определением водорода рекомендуется перевести остаточный газ в пипетку с водой.

Определение водорода производят сжиганием его в смеси с кислородом на катализаторе из палладинированного асбеста. Для этого прежде всего к оставшемуся в бюретке газу засасывают воздух. Если остаточного газа было больше 20 мл, надо выпустить часть его на воздух, записав предварительно объем остаточного газа. Оставив отмеренное количество газа в бюретке, засасывают воздух до 100 мл и приступают к сжиганию.

Для этого бюретку с помощью капилляра с палладинированным асбестом соединяют с простой пипеткой Гемпеля, содержащей воду. Чтобы произвести раздельное сжигание водорода и метана, сперва нагревают капилляр с асбестом на небольшом пламени газовой или спиртовой горелки (не выше 90—100°). Медленно открывают кран бюретки, переводят смесь из бюретки в пипетку путем подъема уравнительного сосуда; стараются сделать это в течение 4—5 минут. Затем, не закрывая крана, производят таким же образом, опуская уравнительный сосуд, перевод газа из пипетки в бюретку. Дают после закрытия крана постоять две минуты, делают отсчет и вторично производят перевод смеси из бюретки в пипетку и обратно. Таким образом производят полное сжигание водорода.

Измерив остаток газа производят сжигание метана, для чего капилляр нагревают сильнее, но не до размягчения стекла.

Водород и метан могут быть сожжены и совместно. Для этого либо нагревают катализатор более сильно, либо применяют специальные пипетки для сжигания (см. стр. 536).

*Расчет анализа светильного газа* (при применении совместного сжигания метана и водорода).

Предположим, что для анализа взято 100 мл газа. После поглощения  $O_2$  осталось 98 мл; значит содержание  $CO_2$   $100 - 98 = 2\%$ . После поглощения тяжелых углеводородов и промывания газа от паров брома объем уменьшился до 94,2 мл; следовательно тяжелых углеводородов в газе было  $98 - 94,2 = 3,8\%$ . После поглощения кислорода объем оказался равным 93,5 мл, следовательно процент кислорода  $94,2 - 93,5 = 0,7$ . После поглощения окиси углерода и промывания от аммиака объем газа сократился до 84,0, что отвечает содержанию  $CO$  в газе  $93,5 - 84,0 = 9,5\%$ .

Далее для анализа водорода и метана сжиганием газ был смешан с избытком воздуха, причем был взят не весь газовый остаток, а 14 мл его; этот объем был доведен воздухом до 95 мл. После совместного сжигания метана и водорода объем газа сократился до 71,3 мл, а после поглощения образовавшегося из метана углекислого газа — до 65,6 мл. Количество метана равно образовавшемуся  $CO_2$  (1 об.

$\text{CH}_4 \rightarrow 1 \text{ об. CO}_2$ ), т. е.  $71,3 - 65,6 = 5,7 \text{ мл}$ . Это количество метана было в 14 мл газового остатка; во всем газовом остатке (т. е. 84 мл) было:  $5,7 \cdot \frac{84}{14} = 34,2 \text{ мл}$ , т. е. светильный газ содержал 34,2% метана (84 мл газового остатка соответствовали 100 мл светильного газа).

Процент водорода вычисляется так: сжатие для метана по уравнению реакции равно удвоенному объему метана (см. стр. 522), т. е. равно  $2 \cdot 5,7 = 11,4$ , а так как общее сжатие равнялось  $95 - 71,3 = 23,7$ , то сжатие для водорода равно  $23,7 - 11,4 = 12,3$ . При сгорании одного объема водорода сжатие равно  $\frac{3}{2}$  объема. Поэтому объем водорода во взятых для сжатия 14 мл газа равен  $\frac{2}{3} \cdot 12,3 = 8,2 \text{ мл}$ , а содержание водорода соответственно равно  $8,2 \cdot \frac{84}{14} = 49,2\%$ .

Для проверки в газовом остатке был поглощен кислород, при этом объем газа сократился до 64,0, следовательно количество кислорода было:

$$65,6 - 64,0 = 1,6 \text{ мл.}$$

Так как было взято  $95 - 14 = 84 \text{ мл}$  воздуха, содержащего  $84 \cdot 0,21 = 17 \text{ мл}$  кислорода, и на метан ушло  $2 \cdot 5,7 = 11,4 \text{ мл}$ , а на водород  $\frac{1}{2} \cdot 8,2 = 4,1 \text{ мл}$ , то должно было остаться  $17 - 11,4 - 4,1 = 1,5 \text{ мл}$ , что практически совпадает с найденным 1,6 мл.

При анализе сложных смесей число измерений должно соответствовать числу компонентов. Так, например, для анализа газовой смеси, состоящей из 5 компонентов: метана, этана, водорода, кислорода и азота необходимо произвести 5 измерений, дающих 5 уравнений.

1. Если взято для анализа 100 мл газа, то сумма объемов метана, этана, водорода, кислорода и азота равна 100 мл; поэтому первое уравнение будет

$$V_{\text{CH}_4} + V_{\text{C}_2\text{H}_6} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} = 100 \text{ мл.}$$

2. Объем кислорода определяется непосредственно поглощением его раствором пирогаллола:  $V_{\text{O}_2} = a$ .

3. Третье уравнение связывает объемы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  со сжатием, измеренным после сжигания газа (см. стр. 522).

$$V_{\text{сжатия}} = 2 \cdot V_{\text{CH}_4} + 1,5V_{\text{H}_2} + 2,5V_{\text{C}_2\text{H}_6}.$$

4. Объем образовавшегося при сгорании метана и этана углекислого газа определяется из уравнения:

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CH}_4} + 2V_{\text{C}_2\text{H}_6}.$$

5. Расход кислорода при сжигании  $b$  (определялся из разности взятого для сжигания и оставшегося) связан с объемом  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{H}_2$  уравнением:

$$2V_{\text{CH}_4} + 3,5V_{\text{C}_2\text{H}_6} + 0,5V_{\text{H}_2} = b.$$

*Анализ светильного газа полумикрометодом*

Применение для анализа светильного газа полумикрометодом дает довольно хорошие результаты.

Приборы, применяемые для этого, так же как и прибор Гемпеля, состоят из бюретки, пипеток для поглощения и пипеток для сжигания газа (см. стр. 527, 534, 535). Все эти приборы рассчитаны на объем анализируемого газа в 5 мл, т. е. значительно меньше, чем приборы макроанализа, и поэтому удобнее в обращении.

При полумикроанализе необходимо в приборах устранять все вредные пространства с воздухом. Так при отборе пробы газа в бюретку необходимо удалить воздух из всех трубок, соединяющих анализируемый газ с бюреткой, в том числе и из крана бюретки. Для этого все трубки предварительно заполняют водой (или соответствующим раствором). Для заполнения крана бюретки служит воронка бюретки (рис. 83, стр. 529).

При замене одной газовой пипетки на другую необходимо следить за тем, чтобы не было потерь газа в соединительных трубках, а также, чтобы в анализируемый газ не попадал воздух. Для этого, например, когда переводят газ из пипетки в бюретку, уровень раствора пипетки доводят до нижнего края канала крана бюретки так, что небольшое количество раствора попадает даже в бюретку. Это не повредит дальнейшему анализу, но после анализа бюретка должна быть тщательно вымыта.

Применять при полумикроанализе капилляры с катализатором неудобно, значительно удобнее применять пипетки для сжигания с погружаемым в воду катализатором (см. стр. 538); регулируя температуру специальным реостатом, можно производить дробное сжигание водорода, а затем метана.

Форма бюретки для полумикроанализа позволяет добавлять воздух для сжигания, не выпуская из бюретки излишек газа, как это делается при макроанализе; таким образом точность измерений повышается.

*Анализ светильного газа аппаратом ВТИ*

Анализ светильного газа аппаратом ВТИ значительно удобнее, чем аппаратом Гемпеля, так как отдельные пипетки и бюретка заранее соединены друг с другом. Устройство аппарата описано ранее (стр. 543). Работа с ним аналогична работе аппаратом Орса. Поэтому необходимо предварительно внимательно прочитать соответствующие указания к этому аппарату (стр. 563—566).

Порядок работы с прибором ВТИ следующий:

1. Прежде чем приступить к анализу газа, необходимо осмотреть прибор и, особенно, краны *а*, *б*, *в*, *г*, *д* и *е* и составить схему включений их каналов (см. стр. 564, п. 1).

2. Проверить герметичность прибора, поднимая и опуская уравнительный сосуд 11, при открытых кранах *e* и *д* и следя за уровнем жидкости в бюретке (см. стр. 565, п. 2).

3. Проверить, стоят ли уровни растворов в пипетках 1—7 в капиллярах под кранами пипеток. В противном случае удалить газ из пипеток, как это делается в приборе Орса (см. стр. 565, п. 3).

4. Определить объем всех вредных пространств прибора (гребенки, соединительных трубок и т. п.).

В некоторых случаях рекомендуют заполнить перед анализом все вредные пространства азотом.

5. При отборе пробы газа через кран *a* предварительно „промыть“ вредные пространства анализируемым газом. Следить при этом, чтобы краны *a* и *б* не сообщались с наружным воздухом.

Проба газа измеряется как в правом колене бюретки (при открытом кране *e* и закрытом кране *д*), так и в левом (при открытом кране *д* и закрытом кране *e*); в обоих случаях уровень жидкости в склянке 11 должен подводиться к уровню жидкости в соответствующем колене бюретки.

В суммарный объем газа в обоих коленах бюретки вносят поправку на объем вредных пространств прибора.

6. Газ последовательно переводят из бюретки в пипетки 1—7.

В пипетке 1 поглощается  $\text{CO}_2$ , затем в пипетке 2 поглощаются тяжелые углеводороды. Перед измерением оставшегося объема необходимо поглотить из газа пары брома щелочью в пипетке 1. После поглощения  $\text{CO}$  растворами  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в пипетках 4 и 5 надо поглотить пары аммиака, попавшие в газ, серной кислотой в пипетке 7.

Затем, открыв кран пипетки 3, доводят температуру кварцевой трубки с окисью меди до  $300—350^\circ$ . Пользуясь кранами *в* и *г*, выпускают газ из бюретки в пипетку 3 и обратно. Это повторяют несколько раз. Окончательное измерение газа делают после охлаждения его. Сокращение объема газа равно объему водорода.

Для сжигания метана из газового остатка берут не более 20 мл (измерение производят в правом колене бюретки); лишний газ из левого плеча бюретки выпускают в сосуд 7 (с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), где хранят его для повторного определения метана. Пускают воду, охлаждающую пипетку для сжигания метана (см. рис. 90, стр. 536). В левое колено бюретки набирают 80 мл воздуха, и, затем, переводят весь газ из бюретки в сосуд для сжигания метана 9. Постепенно через реостат включают электрический ток для накала платиновой спирали пипетки до  $850—900^\circ$ . Переводят газ обратно в бюретку и измеряют его, а затем поглощают  $\text{CO}_2$  щелочью (в пипетке 1) и вновь измеряют газ.

Для повторного определения  $\text{CH}_4$  берут новую порцию газового остатка из пипетки 7 и вновь повторяют сжигание  $\text{CH}_4$  с воздухом.

Уменьшение объема газа при сжигании метана пересчитывают на метан во взятой части газового остатка, а затем пересчитывают на весь газовый остаток и, наконец, рассчитывают процент метана во всем газе (см. стр. 570).

## § 12. Примеры газообъемных определений

Анализы, основанные на измерении объема газа, выделенного из навески твердого или жидкого вещества, довольно разнообразны и требуют специальных приборов. Ниже приведены три примера такого анализа: 1) определение  $\text{CO}_2$  в карбонатах; 2) определение углерода в стали измерением объема  $\text{CO}_2$ , выделяемого при сжигании навески в струе кислорода; 3) определение процентного содержания селитры измерением объема  $\text{NO}$ , выделяемого при действии на селитру концентрированной серной кислоты и металлической ртути.

Среди методов определения  $\text{CO}_2$  в карбонатах наряду с газообъемным имеются два весовых метода этого анализа: косвенный и прямой; они, хотя и не относятся непосредственно к газообъемному анализу, однако рассматриваются здесь как наиболее точные методы определения  $\text{CO}_2$ , связанные с выделением составной части в виде газа.

### Определение $\text{CO}_2$ в карбонатах

#### Газообъемный метод

Навеску карбоната обрабатывают серной кислотой и объем выделенного  $\text{CO}_2$  измеряют в бюретке. Учитывая температуру и атмосферное давление, вычисляют вес  $\text{CO}_2$ .

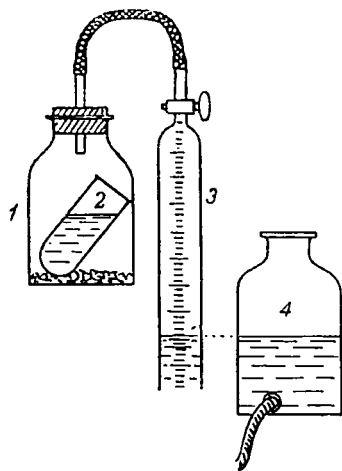


Рис. 99. Газообъемное определение  $\text{CO}_2$  в карбонате.

Затворной жидкостью в приборе может быть 1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — такой раствор меньше поглощает углекислого газа, чем вода. Еще лучше взять ртуть, но работать с ней труднее. Затворную жидкость заранее насыщают углекислым газом, оставляя ее в соприкосновении с этим газом в течение часа при обычном атмосферном давлении. Перед анализом бюретку заполняют затворной жидкостью до крана и кран закрывают.

Навеску карбоната, соответствующую 70—90 мл  $\text{CO}_2$  (например для  $\text{CaCO}_3$  0,3—0,4 г), помещают в сосуд 1 (рис. 99). В этот же сосуд осторожно вводят маленький стаканчик (пробирку) 2 с 3—4 мл 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сосуд закрывают пробкой и соединяют его с бюреткой 3.

Открыв кран и установив уравнительную склянку 4 так, чтобы жидкость в этой склянке и бюретке 3 была на одном уровне, определяют уровень жидкости в бюретке, который должен быть около нуля. Температура прибора должна установиться комнатная.

Осторожно наклоняя сосуд 1, выливают кислоту из стаканчика 2 на навеску карбоната. Выделяющийся углекислый газ (вместе с воз-

духом из сосуда 1) заполняет бюретку. Для полноты реакции полезно прогреть сосуд 1 горячей водой в течение 5 мин.

Дав остыть сосуду 1 до комнатной температуры (можно охладить его водой комнатной температуры, а затем вытереть), делают отсчет объема газа, приводя затворную жидкость в склянке 4 и в бюретке 3 к одному уровню.

Отсчет повторяют через 5 мин. Это делают несколько раз, пока объем  $\text{CO}_2$  не перестанет меняться.

$$\text{Процент } \text{CO}_2 = \frac{V \cdot (P - P_w) \cdot c \cdot 100}{760 \cdot n},$$

где  $V$  — объем  $\text{CO}_2$  (разница отсчетов до и после опыта) при данной температуре  $t$  и при атмосферном давлении  $P$ ,  $P_w$  — упругость паров воды над 1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c$  — вес 1 мл  $\text{CO}_2$  в миллиграммах;  $n$  — навеска в миллиграммах.

Значения  $P_w$  и  $c$  определяются при данной температуре из следующей таблицы:

| $t$   | 14    | 16    | 18    | 20    | 22    | 24    | 26    | 28    | 30    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P_w$ | 11,7  | 13,2  | 14,9  | 16,9  | 19,1  | 21,6  | 24,3  | 27,4  | 30    |
| $c$   | 1,880 | 1,867 | 1,855 | 1,842 | 1,830 | 1,817 | 1,805 | 1,793 | 1,781 |

Рассчитывать вес одного миллилитра  $\text{CO}_2$  из объема грамм-молекулы не следует, так как при комнатной температуре  $\text{CO}_2$  находится ниже критической температуры кипения и объем грамм-молекулы не равен 22,4 л, а изменяется при 15—30° от 23,5 до 25.

Газообъемный метод применяется для быстрого определения  $\text{CO}_2$  в карбонатах.

### Весовые методы

**Косвенный метод.** Этот метод основан на определении потери веса навески после выделения из нее углекислого газа при действии кислоты.

Прибор для этого определения показан на рис. 100. В трубках 1, 2, 3 находится осушающее вещество, например, перхлорат магния (и в крайнем случае гранулированный хлорид кальция, насыщенный угольной кислотой — см. стр. 123). Снизу и сверху осушающее вещество в этих трубках закрыто слоем ваты.

В колбочку 5 отвешивают 1,5 г измельченной пробы и смачивают ее несколькими каплями воды. Закрывают колбочку и наливают 10—12 мл (полуторный избыток) 4 н.  $\text{HCl}$  (лучше  $\text{HClO}_4$ ) в воронку 4 при закрытом кране 8. Закрывают резиновыми колпачками 6 и 7 отверстия трубок у сосудов 1 и 4 и оставляют на 15—30 минут, после чего, чтобы выравнить давление, на мгновение



приоткрывают колпачок трубки 1 и взвешивают весь прибор. Затем присоединяют трубки 2 и 3 к трубкам 1 и 4 и, открыв кран 8 приливают по каплям кислоту к навеске. Когда прекратится выделение  $\text{CO}_2$ , пропускают через прибор воздух (например, присоединив водоструйный насос к трубке 2, соединенной с трубкой 1), одновременно нагревая колбочку 5 до  $80-90^\circ$ .

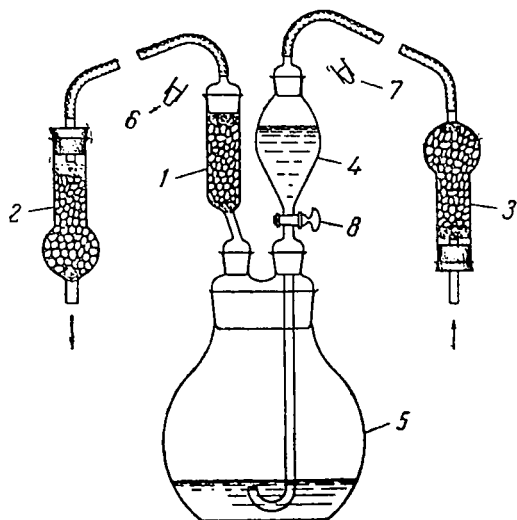


Рис. 100. Прибор для определения  $\text{CO}_2$  в карбонате по уменьшению веса.

Затем, продолжая пропускать воздух, дают прибору остыть. Вновь снимают трубки 2 и 3, заменяя их колпачками, и вновь взвешивают прибор. По уменьшению веса рассчитывают процент  $\text{CO}_2$ .

*Прямой метод* точнее других, но требует больших навыков в работе. Он основан на непосредственном взвешивании  $\text{CO}_2$ , выделяемого из карбоната при действии кислоты. Схема установки для такого определения изображена на рис. 101.

Навеску 1—1,5 г карбоната помещают в колбу 1, добавляют 50 мл воды и через воронку 2 медленно приливают 50 мл 6н. серной или соляной (1 : 1) кислоты. Затем колбу медленно нагревают до кипения и, открыв кран 2, отсасывают аспиратором 10 воздух через всю систему трубок. Газообразный  $\text{CO}_2$  освобождается от паров воды сперва в холодильнике 3, затем в промывалке 4 с концентрированной серной кислотой и, наконец, в U-образной трубке 6 с твердым осушающим веществом, не задерживающим  $\text{CO}_2$  (например перхлорат магния; если применять хлористый кальций, то его надо предварительно насытить углекислым газом). В трубке 5, содержащей пемзу, пропитанную раствором медного купороса и высушенную при  $150-180^\circ$ , происходит поглощение следов  $\text{H}_2\text{S}$  и паров воды. Поглощение  $\text{CO}_2$  происходит в заранее взвешенных трубках 7 и 8, заполненных на две трети веществом, поглощающим  $\text{CO}_2$  (натронной известью или аскаритом \*), и на одну треть осушающим веществом.

\* Аскарит — твердое вещество для поглощения  $\text{CO}_2$  готовится следующим образом. Сперва приготавливают раствор из 1 вес. ч. едкого натра на 1 вес. ч. воды. Затем к полученному раствору прибавляют 2,6 вес. ч. порошкообразного едкого натра и асбеста, пока последний не перестанет смачиваться. Массу высушивают 4 часа при  $150-180^\circ$ , прибавляя, если нужно, еще асбеста, и дробят на мелкие кусочки.

Трубка 9 (такая же, как 5 и 6) является предохранительной от внешнего воздуха; таково же назначение и трубки 11, наполненной осу-

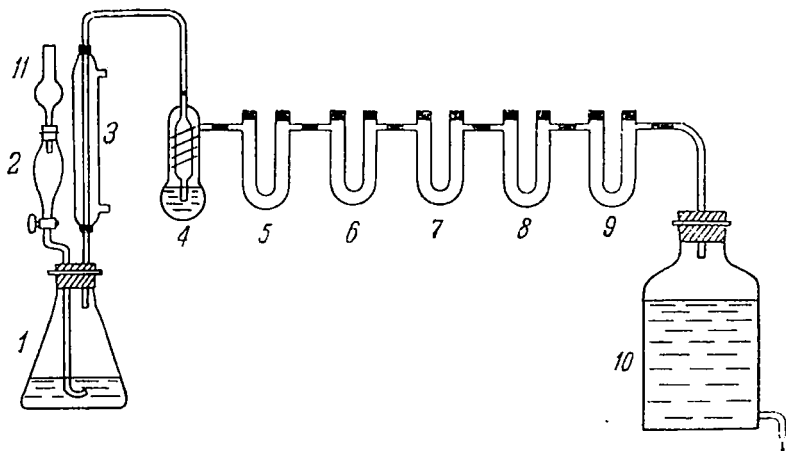


Рис. 101. Аппарат для определения  $\text{CO}_2$  в карбонате по привесу трубки.

шающим веществом. Просасывание воздуха производят со скоростью 2 пузырьков в секунду. Нагревание производят несколько минут, затем охлаждают, продолжая пропускать воздух в течение 20—30 мин.

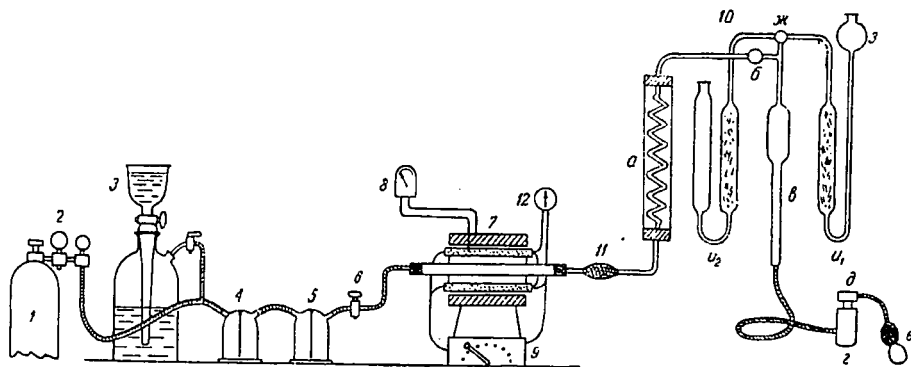


Рис. 102. Аппарат для определения углерода в стали и чугуне.

1—кислородный баллон; 2—редуктор к нему; 3—аспиратор или газометр в качестве буфера; 4—промывная склянка Тищенко с 40%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  в 40%-ном  $\text{KOH}$ ; 5—склянка Тищенко или колонка для сухого поглотителя с натронной известью и стеклянной ватой; 6—кран; 7—трубчатая печь; 8—термоэлектрический пирометр (термопара с гальванометром); 9—реостат; 10—аппарат для измерения объема  $\text{CO}_2$  (Виртца-Штролейна); \* 11—шарообразный сосуд для удаления твердых окислов; 12—амперметр.

\* Аппарат для измерения объема  $\text{CO}_2$  состоит из следующих частей: а—змеевидный холодильник; б—кран; в—измерительная бюретка—эвдиометр на 250 мл с подвижной шкалой и термометром; г—уравнительная склянка с резиновой грушей е и трехходовым краном д, наполненная 25%-ным раствором  $\text{NaCl}$ ; ж—дугообразный трехходовой кран; и<sub>1</sub>—поглотительный сосуд с раствором  $\text{KOH}$  с шаровым уравнительным сосудом з, насадкой и затворным поплавком; и<sub>2</sub>—сосуд с поглотителем.

Снимают трубки 7 и 8 и, закрыв боковые отверстия, взвешивают. Увеличение их веса соответствует количеству  $\text{CO}_2$  в навеске карбоната.

Перед работой надо проверять герметичность прибора и освободить все части от  $\text{CO}_2$  и паров воды, отсасывая аспиратором 10 воздух через всю систему. Затем трубки 7 и 8 взвешивают.

### Определение углерода в стали или чугуне

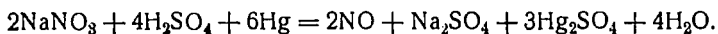
Для определения общего содержания углерода в стали или чугуне навеску сплава сжигают в струе кислорода при  $1200^\circ$  в присутствии плавня (медь, свинец и их окислы), измеряют общий объем полученной смеси углекислого газа и кислорода, а затем, после поглощения углекислого газа щелочью, — объем оставшегося кислорода. Полученный по разности объем углекислого газа приводят к нормальному давлению и температуре и рассчитывают процент углерода.

Схема установки приборов для определения углерода в стали или чугуне показана на рис. 102.

### Анализ селитры

При анализе солей азотной кислоты на содержание  $\text{N}_2\text{O}_5$  применяется шаровой нитрометр (Лунге) (рис. 103).

В этом приборе навеску селитры разлагают серной кислотой в присутствии ртути и определяют объем выделившейся окиси азота по реакции:



Нитрометр (рис. 103) состоит из измерительной и уравнильной трубок, соединенных между собой толстостенной резиновой трубкой. Измерительная трубка снабжена сверху трехходовым краном, к которому припаяна небольшая цилиндрическая воронка. Непосредственно под трехходовым краном измерительная трубка расширена в шарик емкостью около 100 мл. Сотое деление измерительной трубки нанесено уже на цилиндрической части измерительной трубки. Общая емкость измерительной трубки около 140 мл и до 130 мл имеется калибровка. Начиная от деления 100 и до деления 130, цилиндрическая часть разделена на объемы, равные 0,2 мл.

В качестве затворной жидкости в нитрометре применяется ртуть. Нижний конец соединяется резиновой трубкой с нижней частью уравнильной трубки, расширенной в шарик емкостью 100 мл. На заполнение нитрометра требуется от 2,5 до 3 кг ртути. Ртуть предварительно должна быть хорошо промыта сначала 32%-ной азотной кислотой (плотн. 1,2), затем многократно проточной водопроводной водой и, наконец, высушена фильтрованием через сухой бумажный фильтр, имеющий на кончике конуса небольшое отверстие, проткну-

тое булавкой. Перед заполнением прибора ртутью, его предварительно хорошо промывают и просушивают воздухом. Соединительную толстостенную резиновую трубку промывают слабым раствором щелочи, водой и просушивают током воздуха, присоединив его к водоструйному насосу.

Влив ртуть в нитрометр, поднятием уравнительной трубки заполняют ртутью всю измерительную трубку вплоть до канала трехходового крана и поворотом крана запирают столб ртути в измерительной трубке.

Проверив состояние прибора, отвешивают исследуемую соль на аналитических весах в таком количестве, чтобы выделенная при ее разложении окись азота занимала при условиях определения (комнатная температура и атмосферное давление) не менее 100 и не более 120 мл.

Предварительный расчет требуемой навески производится следующим образом.

Положим, определяется содержание  $\text{N}_2\text{O}_5$  в натриевой селитре и допустим, что необходимо собрать 115 мл окиси азота при  $15^\circ$  и 752 мм рт. ст. (предполагаем, что анализируется химически чистый препарат натриевой селитры). Для приведения этого объема окиси азота к нормальным условиям, применив уравнение Клапейрона, получим:

$$V_0 = \frac{752 \cdot 115 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 15)} \text{ мл},$$

где  $V_0$  — объем окиси азота, приведенный к нормальным условиям.

Вследствие того, что 1 грамм-молекула NO при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст. занимает объем, равный 22 410 мл, и может быть выделена 1 грамм-молекулой  $\text{NaNO}_3$ , имеем:

$$x = \frac{\text{NaNO}_3 \cdot V_0}{22\,410} = \frac{\text{NaNO}_3 \cdot 752 \cdot 115 \cdot 273}{22\,410 \cdot 760 \cdot (273 + 15)} = 0,409 \text{ г},$$

где  $\text{NaNO}_3$  — мол. вес натриевой селитры,  $x$  — навеска в граммах, которая должна быть взята для нитрометра.

При сильно загрязненных препаратах величину навески увеличивают соответственно на 10—20% и более.

Навеску всыпают в воронку нитрометра таким образом, чтобы она полностью легла у отверстия трехходового крана, и осторожно обливают ее 0,5 мл дистиллированной воды. Затем, спустя 5 минут,

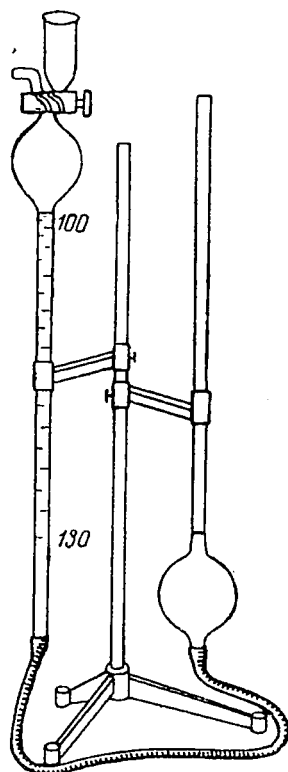


Рис. 103. Нитрометр.

опускают уравнительную трубку нитрометра настолько, чтобы уровень ртути в ней соответствовал нижней части шарика измерительной трубки, заполненной целиком ртутью, и, осторожно приоткрывая кран, спускают почти всю жидкость вместе с крупинками нерастворившейся соли в измерительную трубку. При этом стараются, чтобы вместе с раствором в измерительную трубку не попал воздух. Если же случайно, вследствие неосторожного открывания крана или слишком низкого положения верхнего уровня ртути в уравнительной трубке, воздух пройдет в измерительную часть, — быстро закрывают кран и, подняв уравнительную трубку настолько, чтобы уровень ртути в ней стоял несколько выше крана измерительной трубки, осторожно приоткрывают кран и выдавливают воздух и небольшое количество раствора вновь в воронку нитрометра. Иногда полезно такими перекачиваниями раствора из воронки в измерительную трубку и обратно смыть всю нерастворившуюся часть анализируемой соли. Для того, чтобы полностью смыть приставшие крупинки соли и остаток ее насыщенного раствора, приливают в воронку после спуска основной порции в измерительную трубку еще раз два по 0,5 мл дистиллированной воды, соблюдая всякий раз осторожность при сливании этой промывной воды в измерительную трубку. Необходимо стремиться пользоваться возможно меньшим количеством воды, так как избыток ее вредит последующему определению и является причиной сильного вспенивания реакционной массы и образования долго не оседающей суспензии  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Hg}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сильно затрудняющей производство точного отсчета и загрязняющей нитрометр.

После того, как навеска селитры будет полностью смыта в измерительную трубку, в воронку наливают 8 мл концентрированной, химически чистой серной кислоты. Опустив уравнительную трубку настолько, чтобы уровень ртути в ней соответствовал середине измерительной трубки, открывают кран и осторожно спускают серную кислоту в измерительную трубку, оставляя в воронке лишь несколько капель ее, чтобы канал крана был заполнен кислотой. Затем вторично берут 7—8 мл той же серной кислоты и с теми же предосторожностями спускают в нитрометр. Далее, оставив уравнительную трубку опущенной вниз и зажатой в штативе, вынимают измерительную трубку из зажима штатива и сильно встряхивают ее, зажав крепко руками кран, чтобы он не выскочил. Путем многократного встряхивания доводят разложение селитры до конца, о чем судят по прекращению изменения объема собранного в измерительной трубке газа, измеряемого между отдельными встряхиваниями.

При встряхивании измерительной трубки с реакционной смесью стараются, чтобы кислота не проникла в соединительную каучуковую трубку. Для этого при встряхивании регулируют высоту поднятия измерительной трубки по уровню ртути в уравнительной трубке.

При производстве отсчета собранного в измерительной трубке газа необходимо принимать во внимание, что поверх мениска ртути

в измерительной трубке находится слой жидкости, состоящей из серной кислоты и продуктов реакции. Поэтому для приведения объема собранного газа к атмосферному давлению нельзя, как обычно, уравнивать мениски ртути в трубках нитрометра. Так как плотность кислотного слоя в 6,5 раза меньше плотности ртути, необходимо измерить объем, занимаемый кислотным слоем, и разделить полученную величину на 6,5.

Положим, например, что верхняя граница кислотного слоя достигает деления 112, а нижняя — 129. Тогда объем кислотного слоя равен 17 мл. Разделив 17 на 6,5 получим 2,6. Для того, чтобы теперь привести объем окиси азота к атмосферному давлению, необходимо установить уровень ртути в уравнивательной трубке на 2,6 деления выше, чем уровень ртути в измерительной трубке. После приведения объема собранного газа к атмосферным условиям отсчет производят по положению верхнего мениска кислотного слоя.

Полученный объем окиси азота может быть затем перечислен на процентное содержание  $N_2O_5$  в селитре (см. стр. 522).

### § 13. Задачи и вопросы

1. При анализе топочного газа в приборе Орса́ после первой пипетки осталось 82 мл, после второй пипетки — 80 мл и после третьей пипетки — 78 мл газа. Определить содержание окиси углерода, углекислого газа и кислорода в топочном газе.

Ответ: 18%  $CO_2$ , 2%  $O_2$  и 3%  $CO$ .

2. При анализе 95 мл светильного газа после поглощения углекислого газа, непредельных углеводородов, кислорода, окиси углерода осталось 66 мл газа. К 12 мл этого остатка прибавлен воздух до объема в 100 мл. После сжигания метана и водорода осталось 80,4 мл, а после пропускания через раствор едкого кали — 76,3 мл. Определить процент водорода и метана в светильном газе.

Ответ: 52,0%  $H_2$  и 28,0%  $CH_4$ .

3. При анализе 100 мл газовой смеси, содержащей метан, этилен, окись углерода, кислород и азот, были получены следующие данные: после обработки бромом и щелочью объем равнялся 91,0 мл, после сжигания (без добавки воздуха) он составлял 70,6 мл, после поглощения щелочью — 51,2 мл, а после поглощения пирогаллолом — 49,7 мл. Каков состав газовой смеси?

Ответ: 9,0%  $C_2H_4$ ; 7,1%  $CH_4$ ; 12,3%  $CO$ ; 21,8%  $O_2$  и 49,8%  $N_2$ .

4. При определении содержания хлора в воздухе хлорного отделения завода было найдено, что в 20 л воздуха содержится 0,0078 г хлора. Рассчитать весовую и молекулярную концентрации хлора в воздухе.

Решение. Весовая концентрация хлора в воздухе определяется пересчетом содержания хлора в 1 л, т. е. для данного случая она равна:

$$x = \frac{0,0078}{20} = 0,00039 \text{ г/л, т. е. } 0,39 \text{ мг/л.}$$

Для расчета молекулярной концентрации полученную весовую концентрацию нужно разделить на молекулярный вес хлора.

Молекулярная концентрация:

$$x = \frac{0,00039}{70,9} \text{ г-мол/л или } \frac{0,39}{70,9} = 0,0055 \text{ мг-мол/л.}$$

5. В газомер, содержащий воздух и имеющий емкость 27 л, впущено 78 мл сернистого газа. Рассчитать концентрацию сернистого газа в полученной смеси в весовых и в молекулярных единицах.

Решение. Положим, что 78 мл сернистого газа были измерены при нормальных условиях так же, как и воздух, находящийся в газометре. Прежде всего находим вес 78 мл  $\text{SO}_2$ :

$$\frac{\text{SO}_2 - 22410}{x - 78} \quad x = \frac{\text{SO}_2 \cdot 78}{22410} \text{ г.}$$

Тогда весовая концентрация сернистого газа определится отношением полученного значения  $x$  к общему объему смеси в газометре, т. е.:

$$x = \frac{\text{SO}_2 \cdot 78}{22410 \cdot 27} \text{ г/л,}$$

а молекулярная концентрация найдется из отношения весовой концентрации к молекулярному весу:

$$\frac{\text{SO}_2 \cdot 78}{22410 \cdot 27 \cdot \text{SO}_2} = \frac{78}{22410 \cdot 27} \text{ г-мол/л, т. е. } \frac{78000}{22410 \cdot 27} = 0,13 \text{ мг-мол/л.}$$

6. Какие компоненты следующей воображаемой смеси газов являются несовместимыми: хлор, аммиак, углекислый газ, ацетилен, этилен, водород и окись углерода? Почему эти компоненты являются несовместимыми?

7. При определении содержания синильной кислоты в помещении завода через две склянки Дрекселя, содержащие по 50 мл 0,1 н. раствора КОН, было пропущено 3 м<sup>3</sup> воздуха. На титрование полученного KCN пошло 27,3 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Какова концентрация синильной кислоты в воздухе заводского помещения?

8. Установить последовательность хода анализа газовой смеси, состоящей из водорода, этилена, метана, кислорода и окиси углерода.

9. Каким образом при анализе можно произвести последовательное разделение газа, состоящего из водорода, метана, азота, гелия и криптона?

10. На чем основана работа автоматических газоанализаторов?

11. Какие поглотители применяются при определении кислорода в газовых смесях и в чем состоит химизм взаимодействия кислорода с этими поглотителями?

12. Какие способы определения окиси углерода применяются при незначительном содержании ее в газах?



## VI. ОБЩИЙ ОБЗОР

Рассмотренные выше примеры количественных определений отражают лишь часть большой области количественного анализа.

Для общего обзора разнообразных методов его, а также для справок, ниже даны краткие таблицы и схемы определений различных элементов, их разделений и схемы анализа некоторых сложных материалов.

Почти каждый элемент может быть определен не одним, а многими различными методами. Например, железо может быть определено, во-первых, весовым методом, выделяя его из раствора в виде гидроокиси и взвешивая после прокаливания осадка в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; во-вторых, оно легко определяется объемными методами, основанными на реакциях окисления двухвалентного железа в трехвалентное; в-третьих, железо часто определяют колориметрически в виде роданида или в виде салицилата и т. п. На стр. 595—596 приведены схемы восьми методов определения железа; кроме этих методов имеется большое количество и других.

Выбор метода определения зависит от различных факторов, при этом рассматривают обычно следующие признаки, характеризующие метод: 1) точность метода; 2) скорость анализа; 3) простота его; 4) пределы количеств и концентраций, для которых применим метод; 5) влияние других элементов, присутствующих наряду с определяемым.

Нельзя требовать, чтобы анализ был одновременно очень точным и быстрым, пригодным для любых концентраций или количеств определяемого элемента и других присутствующих элементов. Обычно, чем выше требование к точности анализа, тем сложнее должен быть анализ и тем, очевидно, длительнее его выполнение.

Методы, пригодные для определения обычных количеств вещества, оказываются малоприспособленными для определения малых количеств или малых концентраций вещества, и, наоборот, методы определения малых концентраций вещества обычно не применяются для определения больших количеств вещества.

Для определения больших и средних количеств элементов (например, около 100 мг) применяют методы весового и объемного анализа. По точности оба эти метода более или менее одинаковы. Методы весового анализа более длительны, чем методы объемного анализа и

обычно менее удобны. Однако выбор того или другого метода связан с различными возможностями этих двух методов.

Реакций, пригодных для весового анализа, значительно больше, чем реакций, пригодных для объемного анализа. Почти любые элементы могут быть определены весовым методом довольно просто.

Для объемного определения различных элементов применяют главным образом реакции их окисления или восстановления; однако такие реакции осуществимы в объемном анализе лишь для элементов, способных легко менять свою валентность, т. е. для небольшого числа элементов, расположенных в периодической системе, главным образом, в середине ее (особенно в IV ряду): Ti, V, Cr, Mn, Fe, а также Cu, As, S, Sn, J и некоторые другие. Косвенными методами, используя реакции окисления-восстановления этих элементов, можно определить и другие элементы (например, свинец определяют по реакции восстановления  $\text{CrO}_4^{2-}$  — через  $\text{PbCrO}_4$ ).

Реакции нейтрализации применяют для определения лишь ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и только косвенно для определения других ионов.

Реакции осаждения для объемного анализа менее пригодны, так как провести титрование по этим реакциям труднее.

Область объемного анализа расширяется применением потенциометрического метода титрования, так как такое титрование возможно проводить без индикатора и в темноокрашенных растворах.

Применение микро- и полумикрометодов позволяет применять весовой и объемный анализ для меньших количеств вещества (например для 10  $\mu\text{г}$  определяемого вещества).\*

Однако при малых концентрациях вещества точнее и удобнее применять другие, специальные для этой цели, методы: колориметрический, полярографический, кондуктометрический, спектральный и др.

Наиболее распространенным из этих методов в настоящее время является колориметрический метод анализа, так как такой метод выполняется быстро, сравнительно просто и пригоден для определения очень многих элементов. Значительное количество окрашенных соединений получается при действии на определяемое вещество обычных неорганических реактивов; кроме того за последнее время стали широко применять органические реактивы, что позволило расширить область колориметрического анализа на многие элементы.

---

\* Иногда полумикрометоды применяют в том случае, когда в распоряжении имеются количества вещества, достаточные для обычного метода анализа; это делается с целью экономии реактивов или для ускорения некоторых операций анализа, требующих при обычном анализе много времени (например, выпаривание больших объемов раствора при анализе сложных веществ).

Полярнографический метод анализа сравнительно новый метод. Он позволяет определять в растворе малые концентрации большинства элементов.

Очень большое значение, особенно для быстрого контроля металлургического производства, играет спектральный анализ. Это один из наиболее быстрых методов анализа.

Каждый из методов анализа имеет те или иные недостатки. Например, весовой анализ слишком длителен, хотя и наиболее точен; объемный метод анализа во многих случаях неприменим и т. п.

Многие химики-аналитики исследуют и улучшают старые методы анализа и разрабатывают новые.

Значительное количество работ посвящено расширению физико-химических методов анализа.

При разработке новых методов анализа расширяется область свойств, применяемых в анализе. Например, при анализе используют такие физические свойства, как плотность или удельный вес вещества, электропроводность, преломление света, его поляризацию (и вращение ее плоскости). За последние годы стали широко применять в анализе сорбционные свойства веществ, т. е. способность твердых веществ поглощать растворенные или газообразные вещества (на этих свойствах основан, например, хроматографический метод анализа). Используются также радиоактивные свойства веществ, способность веществ флюоресцировать (или фосфоресцировать), т. е. светиться под влиянием ультрафиолетовых лучей и т. п.

При анализе сложных объектов необходимо при определении какой-либо составной части вещества учитывать влияние всех остальных составных частей его.

Иногда особые свойства того или иного элемента позволяют применять метод определения, специфичный для данного элемента, в большинстве же случаев используют методы, основанные на свойствах (реакциях) общих для ряда элементов: так для определения железа обычно применяют реакции титрования ионов  $\text{Fe}^{2+}$  тем или иным окислителем ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т. п.). Эти реакции не являются специфичными для железа, так как с этими окислителями могут взаимодействовать кроме  $\text{Fe}^{2+}$  многие другие восстановители, однако во многих случаях в исследуемом веществе другие восстановители отсутствуют и таким образом не мешают определению железа.

Случаи, когда данный элемент можно определять в присутствии других, без их отделения, сравнительно не часты, в большинстве же случаев при анализе сложных веществ приходится для определения отдельных элементов производить предварительное разделение элементов, мешающих друг другу. Методы разделений весьма разнообразны; та или иная последовательность разделения, применяемые реакции и методы разделений выбираются в зависимости от состава сложного вещества. Методы анализа сложных веществ также исследуются и разрабатываются многими химиками.

Для массовых анализов в заводских лабораториях существенное значение имеет быстрота определения, от которой зависит пропускная способность лаборатории, связанная с достаточной для производственных целей точностью. Необходимость химического контроля на ходу процесса вызвала развитие быстрых, так называемых экспрессных методов анализа, применяемых в специальных цеховых лабораториях.

Из сказанного выше следует, что по мере развития различных разделов химии и физики, а также физической и коллоидной химии постоянно совершенствуются и уточняются и методы аналитических определений. Все больше расширяется область свойств, используемых для количественного анализа веществ. Естественно, что в практике анализа всегда следует выбирать наиболее совершенные методы, а для этого прежде всего необходимо знать основную литературу, описывающую эти методы.

Литература по количественному анализу очень велика, поэтому здесь мы назовем лишь некоторые основные руководства:

1. Н. А. Меншуткин, Аналитическая химия, изд. 15-ое. Госиздат, 1929.
2. Н. А. Тананаев, Весовой анализ, ГОНТИ, 1938.
3. Н. А. Тананаев, Объемный анализ, ГОНТИ, 1939.
4. В. И. Петрашень, Объемный анализ, Госхимиздат, 1946.
5. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.
6. И. М. Кольтгоф и В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. I и II, Госхимиздат, 1950 и 1952.
7. Ф. В. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1937.
8. Ф. П. Тредвелл и В. Г. Голл, Курс аналитической химии, т. II, Количественный анализ, 1938.
9. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования (4 тома, 9 книг), ОНТИ и Госхимиздат, 1936—1941.
10. R. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der analytische Chemie, Springer (свыше 20 томов), 1940—1952.
11. W. W. Scott a. N. H. Furman, Standards Methods of Chemical analysis, London, 1939.

Кроме того имеется обширная литература по специальным отделам количественного анализа. Из них мы тоже назовем лишь некоторые:

1. А. И. Пономарев, Методы химического анализа минералов и горных пород, Изд. АН СССР, М., 1951.
2. А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, Metallurgizdat, 1949.
3. С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов, Metallurgizdat, 1947.
4. Анализ минерального сырья, Сборник методов химического анализа под редакцией Б. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, ЛОНТИ, 1936.
5. Д. Н. Монастырский, Примеры технического анализа в металлургическом производстве, 1935.
6. И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.

7. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
8. И. М. Коренман, Анализ воздуха промышленных предприятий, Госхимиздат, 1947.
9. Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, Металлургиздат, 1951.
10. Я. Гейровский, Полярнографический метод, Химтеорет, 1937.
11. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярнография, Госхимиздат, 1948.
12. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
13. Е. В. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949.
14. В. А. Соколов, Анализ газов, Госиздат, 1950.
15. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов, Госхимиздат, 1949.
16. И. Н. Кольтгоф и Н. Фурман, Потенциометрическое титрование, Химтеорет, 1935.
17. И. Кольтгоф и Г. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, Гос. изд. ин. лит., 1947.

Для ознакомления с новейшими достижениями в области методов количественного анализа необходимо следить за текущей журнальной литературой. В первую очередь надо просматривать следующие журналы:

1. Журнал аналитической химии. Изд. Академии Наук СССР.
2. Заводская лаборатория.
3. Новости технической литературы — химия и химическая промышленность (библиографический ежемесячник).
4. Химия и химическая технология (сокращенный перевод и рефераты из иностранной периодической литературы).
5. Химия. Систематический указатель статей в иностранных журналах.

В 1939 г. в Москве состоялась Всесоюзная конференция по аналитической химии. Академия Наук СССР выпустила 3 тома трудов этой конференции, в которых описываются новые достижения аналитической химии.

Комиссия по аналитической химии при Академии Наук СССР периодически выпускает „Труды комиссии“ (т. I, 1947 — т. IV, 1952).

В виду того, что точность различных методов определений и анализа различна, Всесоюзный комитет стандартов при Совете Министров СССР устанавливает для различных промышленных продуктов стандартные, обязательные по закону, методы испытания материалов, так называемые «Государственные общесоюзные стандарты» (ГОСТ).

ГОСТы выпускаются периодически в виде печатных листов, причем в них для каждого вида материалов обычно указывается классификация, технические условия (нормы и допускаемые отклонения состава), упаковка и маркировка, правила приемки и отбора проб и методы испытания (анализа). Так как методы анализа постоянно совершенствуются, ГОСТы время от времени пересматриваются и взамен устаревших выпускаются новые.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Обозначения:

*ос.* — осаждают,*взв.* — взвешивают (прокаленный или высушенный осадок),*отд.* — отделяют,*титр.* — титруют раствором...,*колор.* — колориметрируют.

В квадратных скобках [ ] указываются элементы, которые определяются совместно с данным элементом, либо мешают его определению. Эти сведения даны главным образом при весовых определениях элементов.

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения  | См. стр.        |
|------------------------|---------|--|-----------------|
| I                      | Li      | <i>взв.</i> $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (из смеси $\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$ и $\text{LiCl}$ <i>отд.</i> $\text{LiCl}$ экстрагируя амиловым спиртом или ацетоном).  | 612             |
|                        | Na      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{NaMg}(\text{UO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ; $[\text{Li}, \text{PO}_4^{'''}]$ .<br>2. <i>взв.</i> $\text{NaCl} + \text{KCl}$ и $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; вычисляют Na по разности $\text{Na} + \text{K}$ и K.<br>3. <i>взв.</i> $\text{NaCl}$ (предварительно <i>отд.</i> $\text{KClO}_4$ ).   | —<br>193<br>612 |
|                        | K       | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{KClO}_4$ (хлораты Na, Li, Ca и Al <i>отд.</i> экстрагированием этилацетатом или др.).<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ (хлороплатинаты Na. Li экстрагируют спиртом).<br>3. <i>ос.</i> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; <i>взв.</i> Pt (после восстановления магнием).<br>4. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 193<br>и<br>612 |
|                        | Cu      | 1. <i>ос.</i> электролизом и <i>взв.</i> $\text{Cu}^{0*}[\text{Ag}, \text{Bi}, \text{Hg}, \text{V гр.}]$ .<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{Cu}(\text{CNS})[\text{Hg}, \text{Ag}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Pt}]$ .<br>3. $\text{Cu}^{++} (+ \text{CNS}') + \text{J}'$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ .  | 429<br>—<br>376 |
|                        | Ag      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{AgCl}$ ; $[\text{Hg}', \text{Cu}', \text{Ti}']$ .<br>2. <i>титр.</i> $\text{CNS}'$ (индикатор $\text{Fe}^{+++}$ ).<br>3. <i>титр.</i> $\text{J}'$ (индикатор $\text{Ce}^{++++} + \text{крахмал}$ ).   | 176<br>387<br>— |
|                        | Au      | <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{Au}^{0*}$ (восстанавливают гидрохиноном).  | 29              |
| II                     | Be      | <i>ос.</i> $\text{Be}(\text{OH})_2$ ; <i>взв.</i> $\text{BeO}$ [Fe и Al (их удаляют оксином), Ti, Cr <sup>+++</sup> ].   | 612             |

\* Кружок означает, что элемент в свободном (металлическом) виде.

Продолжение

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения  | См стр.                  |
|------------------------|---------|--|--------------------------|
| II                     | Mg      | 1. <i>ос.</i> $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ; <i>взв.</i> $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; [все кроме I гр].<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> с <i>о</i> -оксихинолином $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ; либо к осадку $+\text{KBrO}_3$ и $\text{KBr}$ ; к избытку $\text{KBrO}_3 + \text{KJ}$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   | 166<br>167<br>330        |
|                        | Ca      | 1. <i>ос.</i> $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; <i>взв.</i> $\text{CaO}$ или $\text{CaCO}_3$ или $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; [все кроме I гр. и $\text{Mg}$ ].<br>2. <i>ос.</i> (из 90% метилового спирта) и <i>взв.</i> $\text{CaSO}_4$ [большинство; $\text{Mg}$ не мешает].<br>3. <i>ос.</i> $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , <i>титр.</i> $\text{KMnO}_4$ .  | 155<br>160<br>367        |
|                        | Sr      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{SrSO}_4$ [ $\text{Ca}$ , $\text{Ba}$ и $\text{Pb}$ ].<br>2. <i>ос.</i> (из 80% $\text{HNO}_3$ ) и <i>взв.</i> $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; [ $\text{Ba}$ и $\text{Pb}$ ].<br>3. <i>ос.</i> $\text{SrC}_2\text{O}_4$ , <i>титр.</i> $\text{KMnO}_4$ .  | —<br>—<br>367            |
|                        | Ba      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{BaSO}_4$ ; [ $\text{Ca}$ , $\text{Sr}$ , $\text{Pb}$ ( $\text{Fe}$ , $\text{NO}'$ , $\text{ClO}'_3$ )].<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{BaCrO}_4$ ( <i>отд.</i> от $\text{Ca}$ и $\text{Sr}$ ).<br>3. $\text{BaCrO}_4 + \text{KJ}$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ .<br>4. <i>титр.</i> $\text{SO}_4^{''}$ (индикатор — родизонат).   | 145<br>—<br>—<br>388     |
|                        | Zn      | 1. <i>ос.</i> $\text{ZnS}$ ( $\text{pH} = 2-3$ ) [гр. $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{Co}$ ]; <i>взв.</i> $\text{ZnO}$ или <i>взв.</i> $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ .<br>2. <i>ос.</i> $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ; <i>взв.</i> $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; [все кроме I гр. и $\text{Ni}$ ].<br>3. <i>титр.</i> $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .<br>4. $+\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KJ}$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ . | 618<br>41<br>387<br>—    |
|                        | Cd      | 1. <i>ос.</i> $\text{CdS}$ ; <i>взв.</i> $\text{Cd}(\text{SO}_4)$ ; [IV и V гр.].<br>2. <i>ос.</i> $\text{CdNH}_4\text{PO}_4$ ; <i>взв.</i> $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; [все кроме I гр.].<br>3. электролиз и <i>взв.</i> $\text{Cd}^0$ ; [все более благородные].   | —<br>41<br>—             |
|                        | Hg      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{Hg}^0$ ; [ $\text{Cu}$ , $\text{Ag}$ , $\text{Au}$ , $\text{Pt}$ ].<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{HgS}$ ; [IV и V гр.].<br>3. <i>титр.</i> $\text{KCNS}$ .<br>4. $\text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{N}_2\text{H}_4$ ; $\text{Hg}^0$ <i>титр.</i> $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ .<br>5. <i>ос.</i> $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$ <i>взв.</i> или <i>титр.</i> иодометрически.   | 41<br>—<br>406<br>—<br>— |



| Группа период. системы | Элемент             | Схема определения  | См. стр.                                  |
|------------------------|---------------------|--|---|
| III                    | B                   | 1. <i>отд.</i> дестилляцией метил-бората $B(OCH_3)_3$ ; <i>взв.</i> $B_2O_3 + CaO$ или <i>титр.</i> (см. п. 2.).<br>2. $H_3BO_3$ <i>титр.</i> $NaOH$ (в присутствии инвертированного сахара).  | —<br>—                                    |
|                        | Al                  | 1. <i>ос.</i> аммиаком (или фенилгидразином) $Al(OH)_3$ (при $pH = 7$ ); <i>взв.</i> $Al_2O_3$ [гр. $H_2S$ , $Fe^{+++}$ , $Ti$ , $Zr$ , $Th$ , $Zn$ , $Co$ , $Ni$ ].<br>2. по разности полуторных (сумма минус остальные).<br>3. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $AlPO_4$ (нерастворим в уксусной кислоте); [те же, что в 1 методе; $Fe^{++}$ не мешает].<br>4. <i>отд.</i> действием $NaOH \rightarrow AlO'_2$ ; $[SiO_2]$<br>5. <i>отд.</i> (о-оксихинолином) и <i>взв.</i> $Al(C_9H_6ON)_3$ ; $[Fe^{+++}]$ .<br>6. $Al(C_9H_6ON)_3 + KBrO_3 + KBr$ ; к остатку $KBrO_3 + KJ$ ; $J_2$ <i>титр.</i> $S_2O_8^{--}$ .<br>7. <i>колор.</i> с ализарином, алюминоном и др. | 148<br>198<br>—<br>—<br>153<br>385<br>496 |
|                        | Ga                  | Экстрагируют $GaCl_3$ эфиром; <i>взв.</i> $Ga_2O_3$ [ $Fe$ , $Ti$ , $Au$ ].  | —   |
|                        | In                  | <i>ос.</i> $In_2S_3$ [гр. $H_2S$ ] или <i>ос.</i> $In(OH)_3$ , <i>взв.</i> $In_2O_3$ [ $Fe^{+++}$ , $Al$ , $Ti$ ].   | —   |
|                        | Tl                  | 1. Экстрагируют $TlCl_3$ эфиром; [ $Fe^{+++}$ , $Ga$ , $Au^{+++}$ ]; <i>ос.</i> $Tl(OH)_3$ и <i>взв.</i> $Tl_2O_3$ ; [гр. $NH_3$ ].<br>2. <i>титр.</i> $KBrO_3$ ( $Tl^+ \rightarrow Tl^{+++}$ ).   | —<br>—                                    |
|                        | Sc, Y, редкие земли | 1. <i>отд.</i> аммиаком; затем $HF$ (фториды, нерастворимы в $HF$ и <i>отд.</i> от полуторных); [ $Th$ ]<br>2. <i>ос.</i> $R_2(C_2O_4)_3$ ; <i>взв.</i> $R_2O_3$ [ $Th$ ].   | —<br>—                                    |
|                        | Ce                  | 1. <i>ос.</i> $Ce_2(C_2O_4)_3$ (нерастворим в $HCl$ ); [редкие земли $Th$ ]; <i>взв.</i> $CeO_2$ .<br>2. <i>ос.</i> $Ce(OH)_4$ ; <i>взв.</i> $CeO_2$ .<br>3. <i>ос.</i> $4Ce(JO_3)_4 \cdot KJO_3$ ; <i>взв.</i> или <i>титр.</i> (осадок $+ KJ \rightarrow J_2$ ; <i>титр.</i> $Na_2S_2O_3$ ) [ $Ti$ , $Th$ , $Zr$ ]<br>4. $Ce^{+++} + S_2O_8^{--} \rightarrow Ce^{++++}$ ; <i>титр.</i> $Fe^{++}$ (с окислительно-восстановительным индикатором).   | —<br>—<br>—<br>—                          |

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения  | См. стр. |
|------------------------|---------|--|----------|
| IV                     | C       | Сжигают до $\text{CO}_2$ или вытесняют $\text{CO}_2$ кислотой; измеряют объем газа или поглощают его $\text{NaOH}$ и <i>взв.</i> ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ); [кислотные газы].   | 574      |
|                        | Si      | Сплавляют силикат с содой, выпаривают с $\text{HCl}$ (или $\text{HClO}_4$ ); фильтруют и <i>взв.</i> $\text{SiO}_2$ [ $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , $\text{WO}_3$ , $\text{TiO}_2$ , а также В, F, Sb и Bi]; отгоняют $\text{SiF}_4$ и <i>взв.</i> (по разности). | 183      |
|                        | Ti      | 1. <i>ос.</i> (при $\text{pH} = 2$ ) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ; <i>взв.</i> $\text{TiO}_2$ ; [Zr, Sn, Sb, Bi].   | —        |
|                        |         | 2. <i>отд.</i> ( <i>ос.</i> ) купфером; [ $\text{Fe}^{+++}$ ]; <i>взв.</i> $\text{TiO}_2$ или <i>колор.</i> (см. 3).   | —        |
|                        |         | 3. <i>колор.</i> с $\text{H}_2\text{O}_2$ .  | —        |
|                        |         | 4. цинком восстанавливают до $\text{Ti}^{+++}$ ; <i>титр.</i> $\text{Fe}^{+++}$ (индикатор CNS').  | 494      |
|                        | Zr      | 1. <i>ос.</i> $\text{Zr}(\text{OH})\text{PO}_4$ (нерастворим в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); [ $\text{Ce}^{+++}$ , Ti]; <i>взв.</i> $\text{ZrO}_2$ или $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  | —        |
|                        |         | 2. <i>ос.</i> $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$ ; <i>взв.</i> $\text{ZrO}_2$ [ $\text{Ce}^{+++}$ , Ti, Th].  | —        |
|                        |         | 3. <i>ос.</i> купфером или фенил-арсонатом [Ti, Fe].   | —        |
|                        |         | 4. <i>ос.</i> $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ; <i>взв.</i> $\text{ZrO}_2$ .   | —        |
|                        | Th      | 1. <i>ос.</i> $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ; [редкие земли]; <i>взв.</i> $\text{ThO}_2$ .   | —        |
|                        |         | 2. <i>ос.</i> $4\text{Th}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{KJO}_3$ <i>титр.</i> $\text{JO}_3'$ [Ti и Zr]   | —        |
|                        |         | 3. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{ThP}_2\text{O}_6$ [Ce, Zr].   | —        |
| IV                     | Ge      | <i>отд.</i> отгонкой летучий $\text{GeCl}_4$ (в токе $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ ); <i>взв.</i> $\text{GeO}_2$  | —        |
|                        | Sn      | 1. <i>ос.</i> $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ; <i>взв.</i> $\text{SnO}_2$ ; [Sb, $\text{SiO}_2$ , $\text{WO}_3$ , $\text{PO}_4^{'''}$ , As].   | 42       |
|                        |         | 2. <i>отд.</i> летучий $\text{SnCl}_4$ ; [Ge, As, Sb].   | —        |
|                        |         | 3. <i>ос.</i> $\text{SnS}_2 + \text{SnS}$ (из $\text{HCl}$ ); <i>взв.</i> $\text{SnO}_2$ ; [гр. $\text{H}_2\text{S}$ ].  | —        |
|                        |         | 4. $\text{Sn}^{+++} + \text{Pb}^0 \rightarrow \text{Sn}^{++}$ ; <i>титр.</i> $\text{J}_2$ .  | 618      |
|                        |         | 5. $\text{K}_6\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{SnS}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ; <i>титр.</i> $\text{J}_2$ .   | —        |
| IV                     | Pb      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{PbSO}_4$ ; [Ca, Sr, Ba, $\text{SiO}_2$ ].   | 434      |
|                        |         | 2. <i>ос.</i> $\text{PbO}_2$ (электролизом); [Ag, Bi, Mn, As, Sb, Sn, $\text{PO}_4^{'''}$ , Cl'].  |          |

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения   | См. стр. |
|------------------------|---------|---|----------|
| IV                     | Pb      | 3. $\text{PbCrO}_4 + \text{KJ}$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ .   | 373      |
|                        |         | 4. <i>ос.</i> $\text{Pb}_3\text{H}_4(\text{JO}_3)_3$ ; обрабатывают $\text{HCl}$ и $\text{AsO}_3^{'''}$ ; $\text{AsO}_3^{'''}$ <i>титр.</i> $\text{JO}_3'$ (индикатор — хлороформ).   | —        |
|                        |         | 5. <i>титр.</i> $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (с внешним индикатором).  | —        |
| V                      | N       | 1. Восстанавливают до $\text{N}_2$ или до $\text{NO}$ ; измеряют объем газа.  | 578      |
|                        |         | 2. Восстанавливают до $\text{NH}_3$ ; отгоняют в раствор $\text{HCl}$ ; остаток $\text{HCl}$ титр $\text{NaOH}$ .   | 332      |
|                        |         | 3. <i>ос.</i> $\text{NO}_3'$ нитроном $\rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ и <i>взв.</i> ; $[\text{ClO}_4', \text{Br}', \text{J}', \text{CNS}', \text{CrO}_4', \text{NO}_2']$ .                                      | —        |
|                        |         | 4. $\text{NO}_2'$ <i>титр.</i> $\text{MnO}_4'$ .  | 364      |
|                        |         | 5. <i>колор.</i> а) $\text{NO}_2' \rightarrow$ азокраски, б) $\text{NH}_3$ с $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ .   | 503      |
|                        | P       | 1. <i>ос.</i> $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ; <i>взв.</i> $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; $[\text{V}, \text{IV}, \text{III}]$ .  | 168      |
|                        |         | 2. <i>ос.</i> (и <i>взв.</i> ) $(\text{NH}_4)_3 \cdot [\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ или <i>взв.</i> $\text{PbMoO}_4$ ; $[\text{As}^{\text{V}}]$ .   | —        |
|                        |         | 3. <i>ос.</i> $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 12\text{MoO}_3]$ ; <i>титр.</i> $\text{NaOH}$ (обратно $\text{HCl}$ ) или восстанавливают цинком ( $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{III}}$ ) и <i>титр.</i> $\text{MnO}_4'$ .           | 330      |
|                        |         | 4. <i>колор.</i> $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 12\text{MoO}_3]$ (непосредственно и после восстановления $\text{Mo}$ )  | 505      |
|                        | As      | 1. <i>ос.</i> $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ; <i>взв.</i> $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ; $[\text{PO}_4'$ и все кроме I гр.].  | —        |
|                        |         | 2. <i>отд.</i> дестилляцией $\text{AsCl}_3$ , $(130^\circ)$ $[\text{Ge}]$ .   | —        |
|                        |         | 3. $\text{AsO}_3^{'''}$ <i>титр.</i> $\text{J}_3$ или $\text{BrO}_3'$ или $\text{MnO}_4'$ или $\text{JO}_3'$ или $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ( $\text{AsO}_4^{'''}$ предварительно восстанавливают, например, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ). | 374      |
|                        |         | 4. $\text{AsO}_4^{'''}$ $+ \text{J}' \rightarrow \text{J}_2$ ; <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ .   | 374      |
|                        |         | 5. Восстанавливают до $\text{As}^0$ и <i>титр.</i> $\text{J}_2$ (обратно $\text{AsO}_3^{'''}$ ).  | —        |
|                        |         | 6. <i>колор.</i> $\text{AsH}_3 + \text{HgCl}_2$ .   | 507      |
|                        | Sb      | 1. <i>отд. ос.</i> $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , или дестилляцией $\text{SbCl}_3$ $(223^\circ)$ $[\text{As}, \text{Ge}]$ .  | —        |
|                        |         | 2. $\text{SbCl}_3$ <i>титр.</i> $\text{BrO}_3'$ , или $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , или $\text{MnO}_4'$ , или $\text{JO}_3'$ .  | 618      |
|                        |         | 3. $\text{SbCl}_5 + \text{KJ} \rightarrow \text{J}_3$ ; <i>титр.</i> $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ .  | —        |

Продолжение

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения   | См. стр.                 |
|------------------------|---------|---|--------------------------|
| V                      | Bi      | 1. ос. (водой) и взв. $\text{BiOCl}$ ; $[\text{Ag}, \text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}]$ .<br>2. ос. и взв. $\text{BiPO}_4$ ; $[\text{Ti}, \text{Zr}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Sn}, \text{Sb}]$ .<br>3. колор. с $\text{KJ}$ .  | —<br>—<br>502            |
|                        | V       | 1. ос. $\text{VO}^{\cdot\cdot}$ или $\text{VO}_3^{\cdot}$ купфером (отд. от $\text{UO}_2^{\cdot\cdot}$ ); взв. $\text{V}_2\text{O}_5$ ; $[\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}]$ .<br>2. $\text{VO}_3^{\cdot}$ титр. $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ .<br>3. $\text{VO}^{\cdot\cdot}$ титр. $\text{KMnO}_4$ .<br>4. колор. а) с $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в) с $\text{PO}_4^{\cdot\cdot} + \text{WO}_4^{\cdot\cdot}$   | 612<br>383<br>383<br>502 |
|                        | Nb, Ta  | 1. ос. $\text{HNbO}_3$ и $\text{HTaO}_3$ ; взв. $\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; $[\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Sb}]$ .  | —                        |
| VI                     | O       | 1. По разности — 100 минус остальные<br>2. Выделяют (при действии $\text{H}_2$ ) в виде $\text{H}_2\text{O}$ и ее взвешивают.   | 42<br>—                  |
|                        | S       | Выделяют $\text{H}_2\text{S}$ или $\text{SO}_2$ . Окисляют до $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<br>1. ос. и взв. $\text{BaSO}_4$ $[\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}, \text{NO}_3^{\cdot}, \text{ClO}_3^{\cdot}]$ .<br>2. $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ титр. $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ (индикатор — родизонат $\text{Na}$ ).<br>3. $\text{H}_2\text{S}$ или $\text{SO}_2$ титр. $\text{J}_2$ .   | 176<br>181<br>388<br>617 |
|                        | Se      | 1. отд. $\text{SeBr}_4$ , взв. $\text{Se}^{\cdot}$ ; $[\text{As}, \text{Ge}, \text{Os}]$ .<br>2. ос. и взв. $\text{Se}^{\cdot}$ ; $[\text{Au}, \text{Pt}]$ .<br>3. $\text{SeO}_3^{\cdot} + \text{J}^{\cdot}$ ; $\text{J}_2$ титр. $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot\cdot}$ .<br>4. $\text{SeO}_3^{\cdot}$ титр. $\text{MnO}_4^{\cdot}$ (обратно $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ).<br>5. $\text{SeO}_3^{\cdot}$ титр. $\text{S}_2\text{O}_3^{\cdot\cdot} (\rightarrow \text{SeS}_4\text{O}_6^{\cdot\cdot} + \text{S}_4\text{O}_6^{\cdot\cdot})$ . | —<br>—<br>—<br>—<br>—    |
|                        | Te      | 1. ос. $\text{Te}^{\cdot}$ взв. $\text{Te}^{\cdot}$ или $\text{TeO}_2$ ; $[\text{Se}, \text{Au}, \text{Pt}]$ .<br>2. $\text{TeO}_3^{\cdot}$ титр. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\cdot\cdot}$ (и обратно $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ).<br>3. колор. со $\text{SnCl}_2$ .   | —<br>—<br>—              |
|                        | Cr      | 1. отд. летучий $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ; $[\text{Os}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ru}]$ ; $\text{CrO}_4^{\cdot}$ титр. $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ .<br>2. $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{S}_2\text{O}_8^{\cdot\cdot} \rightarrow \text{CrO}_4^{\cdot}$ ; титр. $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ (обратно $\text{MnO}_4^{\cdot}$ ).  | —<br>382                 |

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения  | См. стр.                        |
|------------------------|---------|--|---------------------------------|
| VI                     | Mo      | 1. <i>ос.</i> $\text{MoS}_3$ (в виннокислом растворе <i>отд.</i> от W); <i>взв.</i> $\text{MoO}_3$ ; [гр. $\text{H}_2\text{S}$ ].<br>2. <i>отд.</i> осадок $\alpha$ -бензойн-оксиммолибдат; <i>взв.</i> $\text{MoO}_3$ .<br>3. $\text{MoO}_4'' + \text{Zn}^\circ$ ; $\text{Mo}'''$ <i>титр.</i> $\text{MnO}_4'$ .<br>4. $\text{MoO}_4''$ <i>титр.</i> $\text{Pb}''$ (внешний индикатор — таннин).<br>5. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{PbMoO}_4$ .<br>6. <i>колор.</i> $\text{MoO}_4'' + \text{Sn}'' + \text{CNS}' \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_2 (\text{CNS})_3$ ( $\text{Fe}''$ не мешает).                       | —<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—      |
|                        | W       | <i>ос.</i> $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; <i>взв.</i> $\text{WO}_3$ ; [ $\text{SiO}_2$ , Sn].   | —                               |
|                        | U       | 1. Растворимый карбонат $(\text{NH}_4)_4 \text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3$ <i>отд.</i> от осадков Al, Fe, Zn Mn.<br>2. $\text{U}''''$ (но не $\text{U}^{\text{VI}}$ ) <i>ос.</i> купферомом; <i>взв.</i> $\text{U}_3\text{O}_8$ ; [Fe, Ti, Zr, V; их предварительно отделяют ( <i>ос.</i> ) купферомом от $\text{U}^{\text{VI}}$ ].<br>3. <i>ос.</i> $(\text{UO}_2)_3 (\text{AsO}_4)_2$ ; <i>взв.</i> $\text{U}_3\text{O}_8$ [Zr, Pb].<br>4. $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}^\circ$ ; $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ <i>титр.</i> $\text{MnO}_4'$ .<br>5. <i>колор.</i> $\text{UO}_2'' + \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O}_2$ | —<br>—<br>—<br>—<br>—           |
| VII                    | F       | 1. <i>отд.</i> $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .<br>2. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{PbClF}$ .<br>3. $\text{NaF}$ <i>титр.</i> $\text{Th} (\text{NO}_3)_4 (\rightarrow \text{ThF}_4)$ (индикатор — ализарин сульфонат).   | —<br>—<br>—                     |
|                        | Cl      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{AgCl}$ ( $\text{Br}'$ , $\text{J}'$ , $\text{CN}'$ , $\text{CNS}'$ ).<br>2. $\text{Cl}'$ <i>титр.</i> $\text{Ag}'$ (индикатор $\text{CrO}_4''$ или флюоресцеин и т. п.).<br>3. $\text{Cl}' + \text{Ag}'$ ; избыток $\text{Ag}'$ <i>титр.</i> $\text{CNS}'$ (индикатор $\text{Fe}''$ ).<br>4. $\text{Cl}'$ <i>титр.</i> $\text{Hg}''$ ; индикатор — нитропруссид.<br>5. $\text{Cl}'$ <i>титр.</i> $\text{Hg}''$ ; индикатор $\text{Fe} (\text{CNS})_3$ или бромфенол или др.   | 173<br>403<br>404<br>405<br>405 |
|                        | Br      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{AgBr}$ [ $\text{Cl}'$ , $\text{J}'$ , $\text{CN}'$ , $\text{CNS}'$ ].<br>2. $\text{Br}' + \text{Ag}'$ ; избыток $\text{Ag}'$ <i>титр.</i> $\text{CNS}'$ (индикатор $\text{Fe}''$ ).<br>(3. <i>отд.</i> от $\text{Cl}'$ , отгоняя $\text{Br}_2$ при действии окислителя — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).   | 173<br>404<br>—                 |

Продолжение

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения  | См. стр.                                   |
|------------------------|---------|--|--|
| VII                    | J       | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> AgJ; [Cl', Br'].<br>2. J' + Ag'; избыток Ag' <i>титр.</i> CNS' (индикатор Fe''').<br>3. J <sub>2</sub> <i>титр.</i> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ''.<br>(4. <i>отд.</i> от Br' и Cl', отгоняя J <sub>2</sub> при действии KН <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> ).   | 173<br>404<br>369<br>—                     |
|                        | Mn      | 1. <i>ос.</i> MnO <sub>2</sub> (HNO <sub>3</sub> + NaClO <sub>3</sub> ) <i>взв.</i> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .<br>2. <i>ос.</i> MnS; <i>взв.</i> MnSO <sub>4</sub> .<br>3. <i>ос.</i> MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , <i>взв.</i> Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [все кроме I гр.].<br>4. Mn'' + BiO <sub>3</sub> ' (или + S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> '' в присутствии Ag')<br>→ MnO <sub>4</sub> '.<br>а) MnO <sub>4</sub> ' <i>титр.</i> Fe'' (с индикатором или обратным титрованием).<br>б) MnO <sub>4</sub> ' <i>титр.</i> AsO <sub>2</sub> ' (или смесью AsO <sub>2</sub> ' + NO <sub>2</sub> ' или S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '').<br>в) <i>колор.</i> MnO <sub>4</sub> '.<br>5. MnO <sub>2</sub> (см. 1) <i>титр.</i> Fe''.<br>6. Mn'' <i>титр.</i> MnO <sub>4</sub> ' → MnO <sub>2</sub> (или K <sub>2</sub> MnF <sub>6</sub> ). | —<br>—<br>—<br>380<br>381<br>495<br>—<br>— |
|                        | Re      | <i>отд.</i> (ос.) <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> или дестилляцией <i>ос.</i> и <i>взв.</i> тетрафенил-As-перренат [NO <sub>3</sub> ', J' и ClO <sub>4</sub> '].   | —  |
| VIII                   | Fe      | 1. <i>ос.</i> Fe (OH) <sub>3</sub> ; <i>взв.</i> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Al, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, PO <sub>4</sub> '''].<br>2. <i>ос.</i> основной ацетат; <i>взв.</i> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .<br>3. <i>ос.</i> купфероном [Ti, Zr, Sn]; <i>взв.</i> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .<br>4. Fe''' + Zn''; Fe'' <i>титр.</i> MnO <sub>4</sub> ' (мешает Cl').<br>5. Fe''' + Sn'' (избыток Sn'' удаляют сулемой); Fe'' <i>титр.</i> MnO <sub>4</sub> ' в присутствии Mn'' (Cl' не мешает).  | 179<br>—<br>—<br>362<br>359                |

| Группа период. системы | Элемент | Схема определения   | См. стр.        |
|------------------------|---------|---|-----------------|
| VIII                   | Fe      | 6. $\text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{++}$ (или $\text{Pb}^0$ ); $\text{Fe}^{++}$ <i>титр.</i> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (индикатор — дифениламин) (Cl не мешает).<br>7. $\text{Fe}^{+++} + \text{KJ}$ ; $\text{J}_2$ <i>титр.</i> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .<br>8. <i>кolor.</i> $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ или салицилат железа | 379<br>—<br>498 |
|                        | Ni      | 1. <i>ос.</i> и <i>взв.</i> Ni-диметилглиоксим (или <i>взв.</i> NiO); $[\text{Fe}^{++} + \text{Co}^{++}]$ вместе].<br>2. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ <i>титр.</i> KCN (индикатор AgJ) $\rightarrow \text{KAg}(\text{CN})_2$ .<br>3. <i>ос.</i> $\text{Ni}^{2+}$ электролизом аммиачного раствора и <i>взв.</i>                | —<br>—<br>432   |
|                        | Co      | 1. <i>ос.</i> CoS; <i>взв.</i> $\text{CoSO}_4$ или $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; [Zn].<br>2. <i>ос.</i> $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом; <i>взв.</i> $\text{CoSO}_4$ [Fe, Cu].   | —<br>—          |
|                        | Ru      | Дистилляция $\text{RuO}_4$ или <i>ос.</i> $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; <i>взв.</i> $\text{Ru}^0$ ; [Os]. или <i>ос.</i> и <i>взв.</i> $\text{Rh}^0$ .  | —               |
|                        | Os      | Дистилляция $\text{OsO}_4$ или <i>ос.</i> $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; <i>взв.</i> Os; [Ru].  | —               |
|                        | Rh      | <i>ос.</i> и <i>взв.</i> Rh.  | —               |
|                        | Pd      | Pd-диметилглиоксим; [Au, Pt].   | —               |
|                        | Pt      | <i>ос.</i> $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , <i>взв.</i> Pt.<br><i>ос.</i> $\text{PtS}_2$ , <i>взв.</i> Pt.  | —<br>—          |



## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

При анализе сложных веществ лишь в редких случаях возможно непосредственное определение того или иного элемента, без отделения сопутствующих элементов; в большинстве же случаев необходимо удалять элементы, мешающие определению данного. При определении нескольких элементов и особенно при полном анализе вещества применяется разделение составных частей вещества.

Разделение элементов в количественном анализе в основном производится по тем же схемам, которые применяются в качественном анализе. Таким образом, для разделения используют, главным образом, реакции осаждения с применением тех же реактивов: сероводорода, сернистого аммония, аммиака, едких и углекислых щелочей и т. п. и в той же последовательности их действия, как и в качественном анализе.

Довольно часто разделение элементов производится реакциями окисления-восстановления, причем эти реакции осуществляются либо при действии на раствор соответствующих реактивов, либо действием электрического тока (электролизом).

Кроме того, применяют и другие методы разделения, например, экстрагирование вещества из водного раствора органическими растворителями, отгонка летучих веществ и т. п.

### 1. Реакции осаждения

Наиболее важным условием, позволяющим разделять элементы реакциями осаждения, является pH среды, при котором происходит осаждение тех или других элементов. Создавая в исследуемом растворе определенную концентрацию  $\text{OH}'$  (т. е. определенное pH), можно осадить гидроксиды лишь тех катионов, для осаждения которых концентрация  $\text{OH}'$  достаточна, и оставить в растворе остальные. Концентрация других анионов осадителей ( $\text{S}''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{PO}_4'''$  и т. п.) в большинстве случаев также зависит от pH раствора, так как водородные ионы связывают анионы и, следовательно, уменьшают их концентрацию.

Изменяя pH среды, можно последовательно выделять сероводородом элементы в виде сульфидов. При  $\text{pH} = 1$  осаждаются сульфиды группы меди ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Os}$ ) и группы мышьяка ( $\text{As}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Mo}$ ); при pH, равном 2—3, осаждается цинк, а также  $\text{Tl}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ; при pH, равном 5—6, осаждаются сульфиды кобальта и никеля, а при pH больше 7 — марганец и железо.

В периодической системе элементы, осаждаемые в виде сульфидов, расположены главным образом в нечетных рядах; причем сульфиды, растворимые в многосернистом аммонии, расположены преимущественно в центре таблицы (см. табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

| Ряды | Группы             |            |              |            |             |     |            |                                       |
|------|--------------------|------------|--------------|------------|-------------|-----|------------|---------------------------------------|
|      | I                  | II         | III          | IV         | V           | VI  | VII        | VIII                                  |
| IV   |                    |            |              |            | (V)         |     | Mn<br>..16 | Fe, Co, Ni<br>..19 ..26 ..27<br>...88 |
| V    | Cu<br>..38<br>..47 | Zn<br>..26 | (Ga)         | Ge         | As<br>..29  | Se  |            |                                       |
| VI   |                    |            |              |            |             | Mo  | Tc         | (Ru, Rh, Pd)                          |
| VII  | Ag<br>..50         | Cd<br>..29 | (In)         | Sn<br>..28 | Sb<br>...30 | Te  |            |                                       |
| VIII |                    |            |              |            |             | (W) | Re         | (Os, Ir, Pt)<br>..68                  |
| IX   | Au                 | Hg<br>..53 | (Tl)<br>..23 | Pb<br>..29 | Bi<br>...72 | Po  |            |                                       |

Элементы, осаждаемые в кислой среде (0,3 н. HCl), приведены в таблице жирным шрифтом, осаждаемые в щелочной среде — обычным. Курсивом даны элементы, сульфиды которых растворимы в сернистом аммонии. Эти элементы выделены пунктирной линией. В скобках даны элементы, осаждение которых в виде сульфидов не полное.

Ванадий восстанавливается сероводородом и не осаждается ни в кислой, ни в щелочной среде: однако при осаждении других сульфидов ванадий может захватываться осадками.

Растворимость сульфидов уменьшается в группах периодической системы с увеличением атомного веса элементов; значения  $pS = -\lg \Pi P$  приведены в таблице под элементами (число точек около цифр — валентность элемента в сульфиде).

Особенно большое значение для разделений элементов имеет осаждение их в виде гидроокисей, при различных концентрациях  $OH'$ , т. е. при различном pH среды.

Наименьшая концентрация  $OH'$ , при которой происходит осаждение гидроокисей, для различных катионов различна.

Например, для осаждения  $Mg^{++}$  концентрация  $OH'$  должна быть не менее 0,001 г-ион/л, т. е. pOH должно быть не больше 3 или pH не меньше 11. Ионы  $Fe^{+++}$  могут осаждаться при значительно

меньшей концентрации  $\text{OH}'$  ( $10^{-11}$  г-ион/л, т. е. при  $\text{pH} = 3$ ; ср. стр. 65—66).

На рис. 104\* приведены значения  $\text{pH}$ , при которых происходит осаждение некоторых гидроокисей из разбавленных растворов. Ионы, расположенные сверху, требуют для осаждения большой концентрации ионов  $\text{OH}'$ ; ионы же, расположенные внизу, осаждаются даже при очень малой концентрации  $\text{OH}'$ . Чем ниже расположены ионы, тем при меньшей концентрации  $\text{OH}'$  они могут осаждаться.

Создавая с помощью того или иного реактива определенное  $\text{pH}$  в анализируемом растворе, можно произвести разделение элементов. Например, если осаждают гидроокиси аммиаком в присутствии фенолового красного до изменения его окраски из желтой в красную, т. е. при  $\text{pH}$ , равном 8, то образуется осадок гидроокисей всех катионов, расположенных на рис. 104 ниже  $\text{pH} = 8$ , и остаются в растворе катионы, расположенные выше.

Значение  $\text{pH}$ , при котором осаждается гидроокись, зависит от заряда иона и от его радиуса. Обычно, чем больше заряд катиона и чем меньше его радиус, тем сильнее связь между катионом и гидроксильными ионами и тем легче получить осадок гидроокиси, следовательно, для получения такого осадка потребуется меньшая концентрация гидроксильных ионов, или, иначе говоря, осаждение гидроокиси может происходить при меньшем  $\text{pH}$  раствора.

Все это тесно связано с расположением элементов в периодической системе. Как видно из табл. 10, приведенной ниже,  $\text{pH}$  осаждения гидроокиси тем больше, чем ниже расположен элемент в данной подгруппе, так как тем больше радиус иона в этой подгруппе. С другой стороны, при переходе от группы к группе слева направо, в данном ряду элементов  $\text{pH}$  осаждения катионов уменьшается парал-

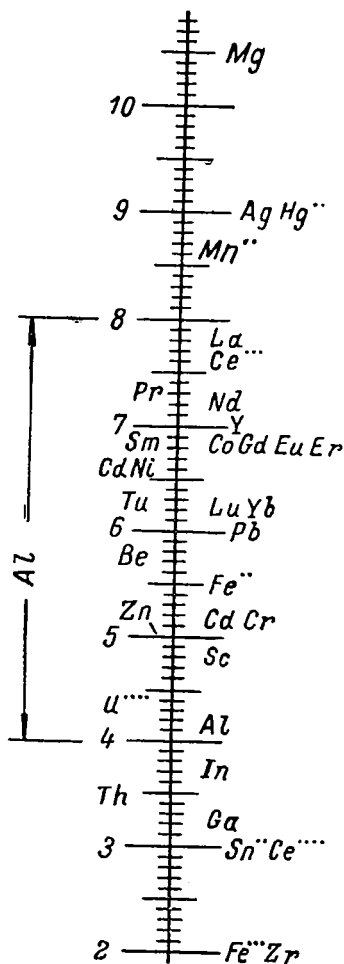


Рис. 104.  $\text{pH}$  выделения гидроокисей.

\* А. И. Пономарев. Методы химического анализа минералов и горных пород, стр. 55. Изд. АН СССР, 1951.

тельно увеличению заряда катионов (ионы, имеющие положительный заряд более 4, имеют настолько большое сродство к кислородным ионам групп  $\text{OH}'$ , что основные свойства получаемых соединений переходят в кислотные).

ТАБЛИЦА 10

| Ряды | Группы    |        |           |        |           |   |
|------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|---|
|      | II        |        | III       |        | IV        |   |
|      | подгруппа |        | подгруппа |        | подгруппа |   |
|      | 1         | 2      | 1         | 2      | 1         | 2 |
| III  | Mg 10,5   |        | Al 4,2    |        |           |   |
| IV   | Ca > 11   |        | Sc 5,9    |        | Ti < 2    |   |
| V    |           | Zn 5,2 |           | Ga 3,4 |           |   |
| VI   | Sr > Ca   |        | Y 7,0     |        | Zr 2      |   |
| VII  |           | Cd 7,7 |           | In 3,7 |           |   |
| VIII | Ba > Sr   |        | La 7,9    |        | Hf 3,5    |   |
| IX   |           | Hg 9   |           | Tl     |           |   |

Для редкоземельных элементов рН осаждения гидроокисей постепенно уменьшается от La (7,9) к Lu (6,3).

На рис. 104 даны рН главным образом для нижнего предела, при котором еще происходит осаждение катионов. Для полного их осаждения концентрация  $\text{OH}'$  должна быть больше, т. е. осаждение следует производить при большем рН раствора.

Следует, однако, иметь в виду, что осадки амфотерных гидроокисей при высоких рН вновь переходят в раствор. Таким образом, для осаждения таких катионов (например аммиаком) необходимо придерживаться довольно узких границ рН: например,  $\text{Al}^{+++}$  следует осажждать при рН между 7,5 и 6,5, а не при рН, равном 4, как это соответствует диаграмме; выше и ниже этого интервала растворимость гидроокиси алюминия повышается.

К амфотерным ионам относятся следующие:  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$ ,  $\text{In}^{+++}$ ,  $\text{Ge}^{++++}$ ,  $\text{Sn}^{++++}$  и  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  и  $\text{Pb}^{++++}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{V}^{++++}$ . В основном это — ионы элементов нечетных рядов III и IV групп периодической системы.

Для создания в растворе определенного pH, позволяющего разделять катионы, применяются различные щелочи и кислоты и особенно их смеси. Ниже, в табл. 11, приведены, в качестве примера, составы растворов различных pH, получаемых из 1 н. растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$ .

ТАБЛИЦА 11

| pH | [OH']      | NaOH   | NH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> COOH | HCl | H <sub>2</sub> O |
|----|------------|--|-----------------|----------------------|-----|------------------|
|    |            | мл 1 н. растворов для 100 мл раствора данного pH |                 |                      |     |                  |
| 14 | 1          | 100  | —               | —                    | —   | —                |
| 13 | 0,1        | 10   | —               | —                    | —   | 90               |
| 12 | 0,01       | 1  | —               | —                    | —   | 99               |
| 11 | 0,001      | —  | 6               | —                    | —   | 94               |
| 10 | $10^{-4}$  | —  | 87              | —                    | 13  | —                |
| 9  | $10^{-5}$  | —  | 61              | —                    | 39  | —                |
| 8  | $10^{-6}$  | —  | 51              | —                    | 49  | —                |
| 7  | $10^{-7}$  | —  | 50              | 50                   | —   | —                |
| 6  | $10^{-8}$  | 49   | —               | 51                   | —   | —                |
| 5  | $10^{-9}$  | 39   | —               | 61                   | —   | —                |
| 4  | $10^{-10}$ | 13   | —               | 87                   | —   | —                |
| 3  | $10^{-11}$ | —  | —               | 6                    | —   | 94               |
| 2  | $10^{-12}$ | —  | —               | —                    | 1   | 99               |
| 1  | $10^{-13}$ | —  | —               | —                    | 10  | 90               |
| 0  | $10^{-14}$ | —  | —               | —                    | 100 | —                |

Растворы, содержащие щелочь с кислотой, естественно равноценны растворам соли со щелочью или с кислотой (в зависимости от избытка того или другого). Например, для того, чтобы получить раствор, имеющий pH, равный 8, надо к 49 мл 1 н.  $\text{HCl}$  прибавить 51 мл 1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  или, иначе (что то же), к 49 мл 1 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  прибавить  $51 - 49 = 2$  мл 1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 49 мл воды.

Обычно осаждение аммиаком ведется добавлением его к кислому анализируемому раствору, что и приводит к образованию растворов, содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и pH этого раствора получается  $\sim 8$ . Однако, если концентрация кислоты или содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе слишком велико, то при прибавлении аммиака pH раствора может получиться меньше и вследствие этого некоторые катионы могут не осесть; например, если pH раствора получится равным 7 вместо 8, не осадят  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ .

Следует иметь в виду, что при осаждении аммиаком некоторые катионы (например, Co, Ni, Zn и др.) могут не осесть даже при достаточной концентрации  $\text{OH}'$ , вследствие образования аммиачных комплексов. Также задерживают осаждение гидроокисей и другие комплексобразователи (например, винная, лимонная кислоты и т. п.). С другой стороны, при наличии в растворе некоторых анионов, образующих в щелочной среде с катионами нерастворимые соединения, при осаждении аммиаком могут выпадать не только те катионы, которые должны осесть при данной концентрации ионов  $\text{OH}'$ , но и другие. Так, в присутствии  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{VO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$  и т. п. при осаждении аммиаком выпадут не только гидроокиси катионов, но и соответствующие соли этих катионов и анионов. Вследствие этого, например при pH равном 8, кроме катионов, осаждаемых при этом pH в виде гидроокисей, в осадок попадут фосфаты щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}''$ ,  $\text{Sr}''$ ,  $\text{Ba}''$ ,  $\text{Mg}''$ ).

При анализе силикатов осаждение аммиаком производят сразу после отделения кремневой кислоты (см. стр. 192). В полученном осадке гидроокисей кроме Al и Fe может находиться большое количество других элементов. Из II группы периодической системы осаждается также Be; в присутствии же  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{VO}_4'''$  и т. п. осаждаются также Ca, Sr, Ba, Mg. Из III группы осаждаются практически все элементы; из IV группы в этот осадок попадают обыкновенно Ti, Zr, Hf, Th. Элементы V группы осаждаются в виде анионов вместе с различными катионами других групп, в первую очередь они осаждаются с  $\text{Fe}'''$ ,  $\text{Al}'''$ , а затем и с другими катионами ( $\text{Ca}''$ ,  $\text{Mg}''$  и т. п.). Интересно, что ванадий, в том случае, если преобладает не  $\text{Fe}'''$ , а  $\text{Al}'''$ , осаждается неполно.

Аммиак осаждает слишком большое количество различных элементов, поэтому для разделения их он мало пригоден. Значительно лучше происходит разделение с применением других реактивов, осаждающих гидроокиси (см. стр. 38).

Например, пиридин, являясь более слабым основанием, чем аммиак, при прибавлении к кислому раствору создает  $\text{pH} \sim 6,5$  и осаждает Al, Cr, Fe, Ga, In, Ti, Zr и Th в виде гидроокисей U, вероятно, в виде  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , тогда как Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd остаются в растворе в виде растворимых комплексных соединений  $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ . В отличие от аммиака пиридин позволяет однократным осаждением (без переосаждения) количественно отделить группу "полуторных", отделяя ее не только от Ca, Sr, Ba, Mg, K и Na, но и от больших количеств Mn, Ni, Co и др. \*

Аналогично происходит разделение катионов при применении мочевины —  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , уротропина —  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , фенолгидразина —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , а также некоторых солей слабых кислот:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$  и т. п., которые осаждают гидроокиси за счет  $\text{OH}'$ , образующихся вследствие гидролиза этих солей.

Кроме того, возможно производить осаждение гидроокисей, используя некоторые реакции, при которых связываются ионы  $\text{H}'$ , образующиеся при гидролизе катионов. Например, при кипячении раствора, содержащего  $\text{Al}'''$ ,

\* Пиридин получил довольно широкое применение особенно после работ Э. А. Остроумова. См. Зав. лаб. 13, 4, 404 (1947) и др.

с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  гидролиз  $\text{Al}^{+++}$  приводят к образованию гидроокиси, а образующиеся при этом ионы  $\text{H}^+$  связываются с  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$  с образованием  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а затем  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}$ . Эта реакция позволяет отделять  $\text{Al}^{+++}$  от  $\text{Fe}^{+++}$ , так как железо восстанавливается до  $\text{Fe}^{++}$  и не осаждается. Аналогично можно производить осаждение гидроокисей смесью  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$  или смесью  $\text{KClO}_3 + \text{KBr}$  и т. п.

Осаждение гидроокисей окисью цинка применяется, например, для отделения  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  и др. от  $\text{Mn}$  (см. стр. 382).\*

Для разделения катионов, кроме сульфидов и гидроокисей, используют и другие осадки.

Карбонат аммония осаждает почти все катионы за исключением катионов I группы и катионов, образующих с избытком реактива растворимые комплексы ( $\text{Be}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Th}$  и  $\text{U}$ ).

Фосфат натрия осаждает в аммиачной среде большинство катионов, однако в кислой среде выпадает лишь немногие из них: не растворимы в 0,3 н.  $\text{HCl}$  фосфаты 4-валентных катионов элементов IV группы периодической системы ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Sn}$ ), а также  $\text{Bi}^{+++}$ ; растворимы в соляной кислоте, но не растворимы в уксусной кислоте фосфаты  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  (и  $\text{Cr}^{+++}$ ). \*\*

Оксалат аммония применяется главным образом для отделения  $\text{Ca}^{++}$  от  $\text{Mg}^{++}$  (стр. 168), кроме того, образуются такие же осадки с катионами большого количества других элементов I—IV групп периодической системы:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{+++}$  (I гр. — нечетные ряды),  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  (II гр.), редкие земли,  $\text{Y}^{+++}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$ ,  $\text{In}^{+++}$  (III гр.),  $\text{Th}^{+++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  (IV гр.),  $\text{Mn}^{++}$  (VII гр.),  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  (VIII гр.).

Особенно характерны осадки редких земель тория и иттрия, не растворимые даже в соляной кислоте (0,3 н.). Такие элементы, как  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Sb}$ , образуют растворимые в воде комплексные соли. Эти элементы группируются в периодической системе друг около друга (см. табл. 12).

Фтористый аммоний (или плавиковая кислота) осаждает катионы, главным образом, элементов четных рядов (4, 6—8) II—IV группы периодической системы:  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  (II гр.),  $\text{Zr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  (III гр.),  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$  (IV гр.). Растворимые в воде комплексы соли образуют  $\text{Be}$  (II гр.),  $\text{Al}$  (III гр.),  $\text{Ti}$  (IV гр.) и  $\text{Ta}$  (V гр.). Так же, как и в предыдущем случае, элементы, реагирующие с  $\text{F}^+$ , группируются в периодической системе в определенном порядке.

Серная кислота осаждает элемент II гр.  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  и отчасти  $\text{Ca}^{++}$ , а также  $\text{Pb}^{++}$  и  $\text{Hg}^+$ .

Оксихинолин осаждает очень многие элементы, но, регулируя pH исследуемого раствора, можно произвести разделение катионов:  $\text{Fe}^{+++}$  осаждается при pH, равном 2,8—11,2;  $\text{Al}$  при pH = 4,2—9,8;  $\text{Zr}$  и  $\text{Th}$  при pH = 4,4—8,8;  $\text{Bi}$  при pH = 4,8—10,5;  $\text{Ti}$  при pH = 4,8—8,6;  $\text{Mg}$  при pH = 9,5—12,6;  $\text{Mn}$  при pH = 5,9—10,0;  $\text{Pb}$  при pH = 8,5—9,5;  $\text{MoO}_4^{--}$  при pH = 3,6—7,3;  $\text{WO}_4^{--}$  при pH = 5,0—5,6;  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при pH = 4,3—14,5;  $\text{Zn}$  при pH = 6,0—13,4  $\text{Cu}$  и  $\text{Cd}$  при pH = 5,5—14,5;  $\text{UO}_3$  при pH = 5,7—9,8;  $\text{Ga}$  при pH = 7,0—8,0.

Применяя, например, ацетатный буфер ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) при pH около 5, можно осадить  $\text{Ti}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  и отделить их от  $\text{Be}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ , щелочных и щелочноземельных металлов.

Отделение  $\text{Al}^{+++}$  от  $\text{Be}^{++}$  и  $\text{PO}_4^{--}$  этим методом является одним из наиболее удовлетворительных методов. Хорошо отделяется оксихинолином магний от больших количеств  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ .

\* Н. А. Тананаев предложил  $\text{ZnO}$  в качественном анализе для большого числа разделений как групповой реактив.

\*\* Так как  $\text{Fe}^{++}$  при этом не осаждается, можно отделить  $\text{Fe}$  от  $\text{Al}$ ; для этого к раствору прибавляют  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и кипятят его; при этом  $\text{Fe}^{+++}$  восстанавливается и не осаждается.



# Расположение аналитических групп в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

Группы периодической системы

Анионы

| II | III | IV | V  | VI | VII |    |
|----|-----|----|----|----|-----|----|
| Be | B   | C  | N  | O  | F   |    |
|    | Al  | Si | P  | S  | Cl  |    |
|    | Sc  | Ti | V  | Cr | Mn  | Fe |
| Zn | Ga  | Ge | As | Se | Br  |    |
|    | Y   | Zr | Nb | Mo | Tc  | Ru |
| Cd | In  | Sn | Sb | Te | J   |    |
|    | La  | Hf | Ta | W  | Re  | Os |
| Hg | Tl  | Pb | Bi | Po | At  |    |
|    | Ac  | Th | Pa | U  |     |    |
| IV | III |    | IV | V  |     |    |

Аналитические группы

Купферон в отличие от аммиака не осаждает  $Al^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $PO_4^{+++}$ ,  $UO_2^{++}$ ,  $Be^{++}$ ,  $BO_2^-$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$  и применяется для отделения элементов этих ионов от Fe, V, Zr, Ti, Sn, Nb и Ta.

При полном анализе часто применяют последовательное выделение осадков групповыми реактивами. В этом случае получают следующие аналитические группы элементов\*.

*Нерастворимый остаток*, образующийся после обработки анализируемого вещества кислотами:  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $PbSO_4$ ,  $AgCl$ , силикаты и др.

*IV и V группы* — группы сероводорода осаждаются сероводородом при pH меньше 1.

*IV группа — группа меди*. Осадок от сероводорода не растворим в сернистых щелочах: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd (целиком или частично осаждаются Ru, Rh, Pd, Os, Ti, In, Ga).

*V группа — группа мышьяка*.

Осадок от  $H_2S$  растворим в сернистых щелочах: As, Sb, Sn, Ge, Mo, Se, Te (целиком или частично Au, Pt, Ir, W и V). Эта группа выделяется обработкой растворами  $(NH_4)_2S$  или  $NaHS$  осадка от  $H_2S$ , либо непосредственно анализируемого раствора.

Отдельно выделяют подгруппу легко восстанавливаемых благородных металлов Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

При pH около 1 осадок сульфидов элементов группы  $H_2S$  частично захватывает элементы группы сернистого аммония: цинк частично увлекается вместе с сульфидом Cu, Cd и Hg, а сульфид четырехвалентного олова захватывает сульфид Ni, Co и Fe.

*IIIа группа — группа сернистого аммония*:

а) сульфиды Fe, Ni, Co, Zn, Mn, V, U, Ti, In, (Ga).

б) гидроокиси или основные соли Al, Be, Cr, Th, Sc, редкие земли Zr, Hf, Ti (Nb, Ta, V).

*IIIб группа — группа аммиака* Al, Fe, Cr, Ti, Ga, In, редкие земли U, Ti, Zr, Be (Nb, Ta,  $PO_4^{+++}$ ,  $AsO_4^{+++}$ ,  $VO_3^-$ , B).

*II группа — группа щелочноземельных элементов*: Ca, Sr, Ba, Ra. К этой группе относится также магний, хотя он и не осаждается (в присутствии  $NH_4Cl$ ) карбонатом аммония.

*I группа — группа щелочных металлов* Li, Na, K, Rb, Cs.

*Кислотообразующие элементы*: Si, W, Nb, Ta, P, S, Cl, Br, J, B, C, H, N. Аналитическая классификация в значительной степени условна: по ряду свойств Mg примыкает к I группе, Zn — к IV гр., P, Nb, Ta — к III гр. и т. п.

Расположение аналитических групп в периодической системе показано в табл. 12.

## 2. Реакции окисления-восстановления

Для разделения элементов, кроме реакций осаждения, применяют также и реакции окисления-восстановления.

Вследствие того, что различные ионы обладают различными окислительно-восстановительными потенциалами, возможно в растворе,

\* Аналитические группы в порядке последовательности их осаждения нумеруют либо от I к V либо, наоборот, от V к I. Во втором случае номера аналитических групп ближе подходят к номерам групп периодической системы, включающих большинство элементов данной аналитической группы.

содержащем различные ионы, произвести окисление или восстановление одних, оставляя неизменными другие.

На рис. 105 ионы расположены сверху вниз в порядке убывания их нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (см. стр. 346).\*

Каждый из потенциалов обозначен ионами в двух состояниях, окисленном (числитель) и восстановленном (знаменатель). Ионы, расположенные вверху таблицы, легко переходят из окисленной формы в восстановленную и лишь с трудом обратно. Ионы, расположенные внизу, наоборот, легко переходят из восстановленной формы в окисленную и лишь с большим трудом обратно. Если ионы даны прямым шрифтом, то потенциал относится к реакции, происходящей при концентрации водородных ионов  $[H'] = 1$ ; если же ионы подчеркнуты волнистой линией, то потенциалы относятся к реакции в щелочной среде при  $[OH'] = 1$  (ср.  $ClO_3'/Cl'$ , + 1470 мв;  $ClO_3'/Cl'$ , + 620 мв).

В левой стороне рисунка приведены потенциалы для реакций восстановления катионов до металла (или для обратного окисления металла до катионов). Таким образом, вертикальный ряд в левой стороне рисунка является рядом вытеснения металлов.

В правой стороне рисунка приведены потенциалы реакций перехода элементов из свободного состояния в анионы и обратно.

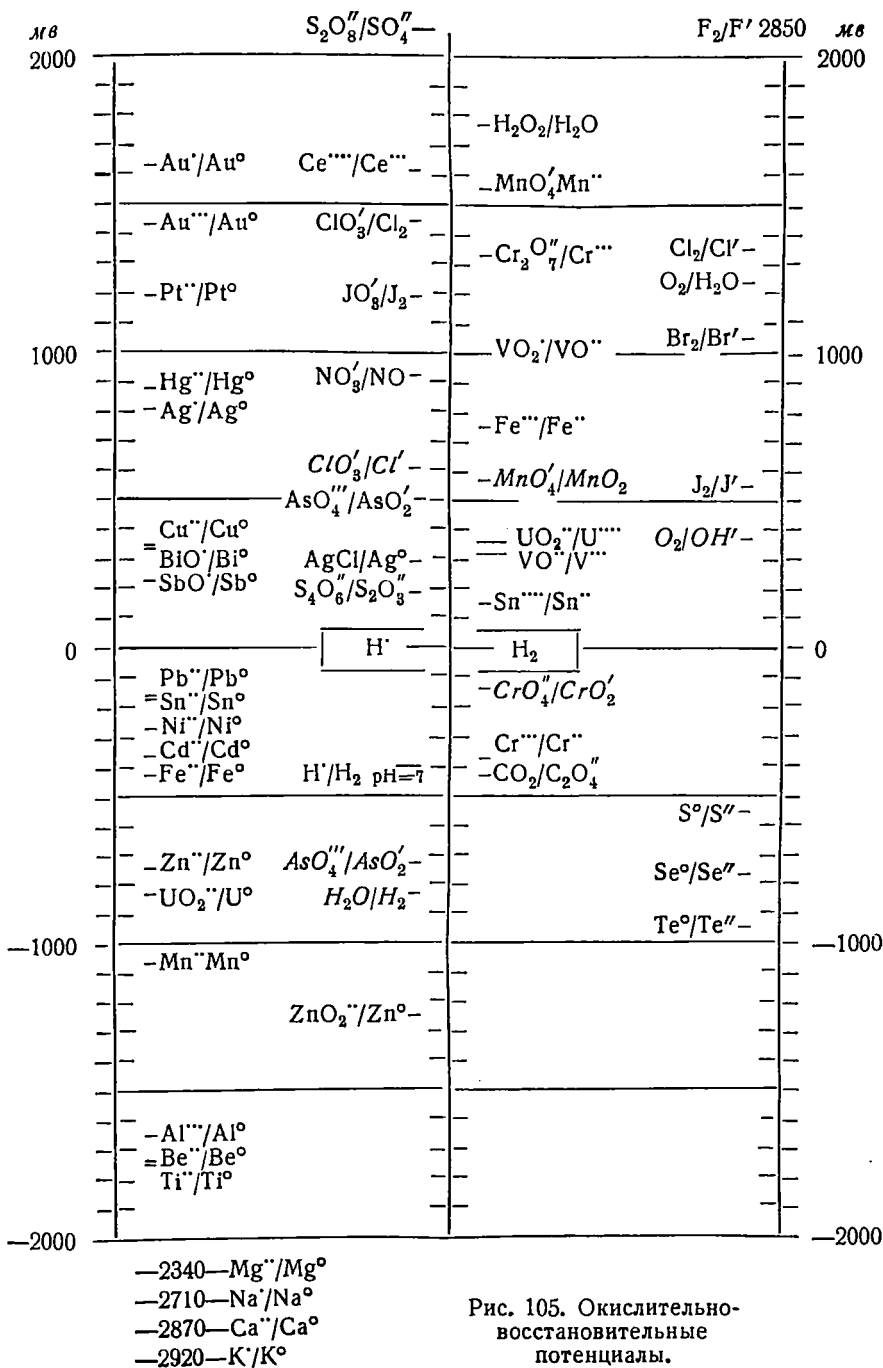
В середине таблицы даны потенциалы промежуточных реакций.

Величина окислительно-восстановительных потенциалов различных ионов связана с положением элементов в периодической системе. Например, для элементов, расположенных в левой части периодической системы, окислительно-восстановительные потенциалы перехода катионов в свободный металл увеличиваются с увеличением атомного веса элемента; для элементов, расположенных в правой части системы, потенциал перехода анионов в элементы, наоборот, уменьшается с увеличением атомного веса элемента:

| Ряд | I группа    | II группа  | ..... | VI группа   | VII группа  |
|-----|-------------|------------|-------|-------------|-------------|
| 2   | —           | —          | ..... | (O — + 815) | F — + 2900  |
| 3   | —           | —          | ..... | S — — 508   | Cl — + 1400 |
| 5   | Cu — + 200  | Zn — — 800 | ..... | Se — — 780  | Br — + 1100 |
| 7   | Ag — + 800  | Cd — — 400 | ..... | Te — — 920  | J — + 600   |
| 9   | Au — + 1500 | Hg — + 800 | ..... |             |             |

Окислительно-восстановительные потенциалы приведены в милливольтях.

\* Подробные таблицы нормальных электродных потенциалов приведены в „Справочнике химика“, т. III, стр. 551—561. Госхимиздат, 1952, и в книге Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, стр. 194—211. Госхимиздат, 1947.



При переходе от группы к группе наблюдается в левой части системы уменьшение, а в правой — увеличение окислительно-восстановительных потенциалов ионов:

| Группа            | IV                             | V                              | VI                                  | VII                             |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| Реакция           | $\text{TiO}_2/\text{Ti}^{+++}$ | $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{++}$ | $\text{CrO}_4^{''}/\text{Cr}^{+++}$ | $\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{+++}$ |
| $E_0, \text{ мв}$ | — 400                          | + 400                          | + 1400                              | + 1500                          |

Различие потенциалов выделения свободных металлов позволяет производить разделение катионов. Например, действуя на раствор, содержащий различные катионы, металлическим цинком, можно из раствора выделить все элементы более благородные, чем цинк (на рис. 105 эти элементы расположены выше цинка; в растворе же останутся менее благородные элементы (на рис. 105 они расположены ниже цинка)).

Значительно удобнее для разделения элементов выделять их в виде металлов электролизом; изменяя потенциал электролиза и изменяя среду, из которой производится электролиз, можно последовательно разделять различные элементы (см. стр. 422).

Электролиз со ртутным катодом позволяет выделять из раствора такие металлы, которые не выделяются на платиновом катоде. В отличие от платинового катода, на ртутном катоде выделению металлов не мешает выделение водорода (см. стр. 424).

Вследствие этого на ртутном катоде можно выделять Fe, Cr, Zn, Ni, Co, Sn, Mo, Cu, Bi, Ag и т. п. и отделять их от Al, U, Mg, Be, V, Ti, Zr, P, As.

Различие потенциалов окисления ионов  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  и  $\text{J}'$  (см. рис. 105 справа) используется для разделения этих ионов. При действии на раствор, содержащий эти ионы, таким слабым окислителем, как  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , возможно окислить  $\text{J}'$  до свободного иода, который легко при этом отгоняется, и отделить его таким образом от  $\text{Br}'$  и  $\text{Cl}'$ . При действии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  окисляется также и  $\text{Br}'$  и отгоняется в виде свободного брома.

Селен и теллур значительно легче восстанавливаются до свободных элементов, чем сера, и, таким образом, могут быть отделены от последней (см. рис. 105 справа).

В объемном анализе различные окислители или восстановители можно во многих случаях определять без разделения их; в этом случае также используют такие окислители или восстановители, которые реагируют только с одними веществами и не реагируют с другими.

Например: хром, ванадий и железо имеют различные потенциалы их реакций окисления-восстановления:  $\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{+++} - 1510 \text{ мв}$ ;  $\text{CrO}_4^{''}/\text{Cr}^{+++} - 1360$  и  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{++} - 1000 \text{ мв}$ . Это позволяет определять каждый в присутствии

других: раствором  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  можно протитровать только  $\text{MnO}_4'$ , не затрагивая  $\text{CrO}_4''$  и  $\text{VO}_2'$ ; раствором  $\text{FeSO}_4$  можно протитровать также и  $\text{CrO}_4''$  и  $\text{VO}_2'$ , при обратном же титровании перманганатом на холоду титруется только  $\text{VO}''$  (см. стр. 380).

Потенциометрическое титрование позволяет проводить определение нескольких веществ в один прием: например, при титровании раствора, содержащего  $\text{Fe}''$ ,  $\text{VO}''$  и  $\text{U}''''$  получаются три скачка, соответствующих переходу, сперва 4-валентного урана в 6-валентный (+ 330 мв), затем окислению 2-валентного железа в 3-валентное (+ 770 мв) и, наконец, окислению 4-валентного ванадия в 5-валентный (+ 1000 мв).

### 3. Экстрагирование

Для разделения элементов применяется экстрагирование из водных растворов тех или иных составных частей органическими растворителями.

Например, из солянокислого (6 н.) раствора можно экстрагировать эфиром (обычным диэтиловым, изопропиловым, или дихлорэтиловым) трехвалентные катионы:  $\text{Fe}'''$ ,  $\text{Ga}'''$ ,  $\text{Ti}'''$ ,  $\text{Au}'''$ , а также  $\text{MoO}_4''$ . \* Так отделяют, например, большие количества  $\text{Fe}'''$  от  $\text{Al}'''$ ,  $\text{Cu}''$ ,  $\text{Cr}'''$ ,  $\text{Ti}''''$ ,  $\text{VO}_2'$  и др.

Хлороформом можно экстрагировать соединения с купфером ряда элементов: Fe (3), V, Ti, Mo, Zr, U (4).

Кальций можно отделять от бария и стронция, растворяя его нитрат спирто-эфирной смесью.

Хлористый литий отделяется от хлористого натрия ацетоном, пиридином и т. п.

Хлораты Na, Li, Ca и Al экстрагируются этилацетатом и отделяются, таким образом, от  $\text{KClO}_4$ .

### 4. Дистилляция

Довольно часто для разделения элементов применяется отгонка (дистилляция) летучих соединений некоторых элементов.

Наиболее частый случай — это удаление воды высушиванием.

Кроме того, отгоняют  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ , борно-метилловый эфир.

Вследствие различной температуры кипения хлоридов As, Sb и Sn их можно разделить.

Осмий отделяется от платины, отгоняя летучий  $\text{OsO}_4$ .

Хром отделяется от железа, отгоняя его в виде  $\text{CrOCl}_2$  и т. д.

### 5. Адсорбция. Хроматографический анализ

В некоторых случаях для разделения веществ применяют способность растворенных веществ поглощаться (сорбироваться) твердыми веществами.

Например, для определения малых количеств сурьмы, мышьяка и олова их осаждают совместно с осадком двуокиси марганца.

\* Слабо растворяются в эфире хлориды  $\text{Sn}''$ ,  $\text{Sn}''''$ ,  $\text{Sb}'''$  и  $\text{As}'''$ .

Особое значение для разделения веществ имеет адсорбционный *хроматографический метод анализа*, открытый русским ботаником М. С. Цветом (1872—1919).

Этот метод основан на том, что при пропускании исследуемого раствора через трубку, наполненную сорбентом (через „колонку“), различные составные части этого раствора сорбируются по зонам. В верхних слоях сорбента задерживаются сильнее сорбируемые, а в нижних менее сорбируемые вещества. В результате получается так называемая „*хроматограмма*“. При промывании такой колонки теми или иными растворителями ниже расположенные зоны вымываются быстрее, чем выше расположенные. Применяя различные промывные жидкости и собирая различные порции промывной жидкости, можно произвести разделение веществ даже весьма близких свойств.

Для хроматографического анализа применяют разнообразные сорбенты. Наибольшее значение приобрели так называемые „иониты“, представляющие собой синтетические, нерастворимые в воде смолы (например, продукты конденсации фенола с формалином), способные вступать с растворами неорганических солей в реакции ионного обмена, при которых ионы из раствора поглощаются ионитом, а взамен из ионита в раствор переходят другие ионы (обычно ионы  $H^+$  или  $OH^-$ ) (см. стр. 335).

Различают две группы ионитов: катиониты, способные к обмену катионов, и аниониты, способные к анионному обмену. Это позволяет отделять катионы от тех или иных анионов, мешающих анализу (например, от  $PO_4^{3-}$ ), заменяя их на другие анионы, не мешающие анализу (например на  $Cl^-$ ).

В щелочной среде или в присутствии комплексообразователей многие катионы переходят в анионы и, таким образом, возможно разделить не только катионы от анионов, но также разделить различные анионы. Например, для разделения  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  к раствору прибавляют лимонную кислоту и аммиак, при этом образуются анионы  $[FeCit_2]^{3-}$  и  $[AlCit_2]^{3-}$  и катионы  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  ( $Cit^-$  — анион лимонной кислоты  $C_6H_5O_7^{3-}$ ); при пропускании такого раствора через катионит поглощаются катионы меди; изменяя затем pH раствора до 1,5—2, разрушают комплекс алюминия и поглощают катионитом  $Al^{3+}$ ; в фильтре остается  $Fe^{3+}$  \*.

Применяя аналогичный метод, возможно разделять даже такие близкие по свойствам элементы, как редкоземельные.

Для различных случаев анализа обычно применяют и различную последовательность разделения элементов и различные методы их определения.

Очень трудно разработать универсальную схему разделения элементов, пригодную для всех случаев анализа.

Например, обычная схема анализа силиката должна быть изменена в присутствии фтор-иона: при разложении силиката кислотой происходит потеря  $SiO_2$ , с другой стороны, фтор-ион мешает осаждению  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  аммиаком. Также должна быть изменена обычная схема анализа в присутствии фосфатов, так как обычно применяемое осаждение „полуторных“ ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др.) для отделения от  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  не применимо в присутствии  $PO_4^{3-}$ .

\* ЖАХ, VII, вып. 1, 40 (1952).



Вообще при выборе хода анализа следует учитывать качественный состав вещества, а также количественные соотношения определяемых веществ. Как правило, при разделении элементов следует по возможности в первую очередь осажда́ть вещества, содержащиеся в малой концентрации, и лишь затем осажда́ть вещества, содержащиеся в большом количестве. Если бы провести осаждение в обратном порядке, т. е. сперва осадить вещества, имеющиеся в большом количестве, то при этом, вследствие соосаждения, составная часть, находящаяся в веществе в малом количестве, была бы потеряна в этом осадке.

Ниже приведена примерная схема полного анализа сложного вещества.

Анализируемый материал растворяют в воде или кислотах; нерастворимый в кислотах остаток исследуют отдельно.

Из раствора последовательно осаждают аналитические группы элементов: группу сероводорода (т. е. группы меди и мышьяка), группу аммиака или сернистого аммония, а затем группу щелочноземельных металлов (см. стр. 605).

Группу щелочных металлов и группу кислотных элементов обычно анализируют из отдельной навески.

Разделение элементов внутри группы производится следующим образом.

#### Группа меди

1. Осадок растворяют в  $\text{HNO}_3$ , остается  $\text{HgS}$  (частично  $\text{PbSO}_4$ ).
2.  $\text{HCl}$  осаждает  $\text{AgCl}$ .
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осаждает  $\text{PbSO}_4$ .
4.  $\text{H}_2\text{O}$  осаждает  $\text{BiOCl}$ .
5. Медь выделяют электролизом или действием  $\text{CNS}'$  и  $\text{SO}_2$  [ $\rightarrow \text{Cu}(\text{CNS})$ ].
6. В фильтрате остается  $\text{Cd}''$ .

#### Группа мышьяка

1.  $\text{Ge}$  отгоняют с  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$  ( $\text{As}$  должен быть пятивалентным, иначе он также отгоняется).
2.  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$  — восстанавливают  $\text{SO}_2$  и гидразином, выделяя их в виде осадка свободных элементов.
3. Пятивалентный мышьяк восстанавливают до  $\text{As}'''$  и перегоняют в виде  $\text{AsCl}_3$ .
4.  $\text{Sn}''''$  связывают в комплекс щавелевой или фтористоводородной кислотой и осаждают  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (и  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) или обрабатывают металлическим  $\text{Fe}$ , причем образуется раствор  $\text{Sn}''$  и осадок  $\text{Sb}$ .
5.  $\text{Sb}'''$  титруют  $\text{MnO}_4$  (с добавкой  $\text{Fe}'''$ ).
6.  $\text{Mo}$  осаждают аммиаком или выделяют в виде  $\text{PbMoO}_4$ .

#### Группа аммиака и сернистого аммония

Обычно анализ ведут из отдельных навесок. Применяют также некоторые разделения.

1. В присутствии виннокислого аммония при осаждении сернистым аммонием в растворе удерживаются гидроокиси и основные соли (гр. IIIa). Это применяется при отделении  $\text{Fe}$  от  $\text{Al}$  и т. п.

2. Осадок от  $\text{NH}_3$  обрабатывают  $\text{NaOH}$  (с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и окислителя для U): а) из осадка выделяют Fe посредством  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии виннокислого аммония; затем определяют Ti (с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), осаждают Zr фосфатионом и редкие земли в виде фторидов; б) в фильтрате определяют Cr и U (колориметрически или титрованием  $\text{FeSO}_4$ ); V — восстанавливают и титруют  $\text{MnO}_4^-$ ; P — осаждают молибдатом и взвешивают  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; Al для отделения от Be выделяют в виде  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и в фильтрате осаждают  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

3. В фильтрате от  $\text{NH}_3$  определяют: Zn (выделяя его  $\text{H}_2\text{S}$  в винно-кислом растворе), Ni (с диметилглиоксимом) Co ( $\alpha$ -нитризо- $\beta$ -нафтолом), Mn (колориметрически).

Кроме аммиака, сернистого аммония и едкого натра, для осаждения катионов III аналитической группы применяют фенил-гидразин, пиридин, купферон, а также сплавление с содой с последующим выщелачиванием плава водой (см. стр. 602).

### Группа щелочных земель и магния

1.  $\text{Ca}^{++}$  ( $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ) отделяют от  $\text{Mg}^{++}$  двукратным осаждением оксалатом аммония (в слабокислом растворе можно отделить  $\text{Ca}^{++}$  от  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  и  $\text{PO}_4^{+++}$ ).

2.  $\text{Ba}^{++}$  ( $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) отделяют от  $\text{Mg}^{++}$  и многих других в виде сульфатов.

3.  $\text{Ca}^{++}$  отделяют от  $\text{Sr}^{++}$  и  $\text{Ba}^{++}$  обработкой нитратов спирто-эфирной смесью или  $\text{HNO}_3$ .

4.  $\text{Ba}^{++}$  отделяют от  $\text{Sr}^{++}$  и  $\text{Ca}^{++}$  в виде хромата.

5.  $\text{Mg}^{++}$  осаждают о-оксихинолином.

### Группа щелочных металлов

1. Перед определением этих металлов удаляют все другие одним из следующих методов: а) навеску обрабатывают  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем последовательно  $\text{BaCl}_2$ , (для осаждения  $\text{SO}_4^{--}$ ),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Для осаждения  $\text{Mg}^{++}$ , кроме  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , можно применять спиртовой раствор углекислого аммония; при этом осаждается  $\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

б) навеску сплавляют со смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CaCO}_3$ , выщелачивают водой и обрабатывают  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (+  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ) (см. стр. 194).

2. K (Rb и Cs) определяют в виде  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (или Pt) или в виде  $\text{KClO}_4$  (с извлечением органическими растворителями) или же в виде  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ .

3. Na (Li) определяют из двух взвешиваний  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  или взвешиванием  $\text{NaCl}$  после отделения  $\text{KClO}_4$ . Li в виде  $\text{LiCl}$  извлекается из смеси с  $\text{NaCl}$ , пиридином и амиловым спиртом и взвешивается в виде  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Для Rb и Cs нет удовлетворительного метода.

### Кислотообразующие элементы

1.  $\text{SiO}_2$ , ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) выделяют при выпаривании первоначального раствора с  $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$  (и для  $\text{SnO}_2$  с  $\text{HNO}_3$ ).

2. Фосфор в виде фосфата извлекают либо из первоначальной породы  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  или из осадка полуторных окислов. Осаждается фосфат посредством молибдата аммония (для анализа катионов Mo удаляют сероводород в виде  $\text{MoS}_3$  или в виде сульфосоли).

3. Галоиды разделяют окислением: J окисляют  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ; Br —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; в остатке Cl.

Кроме обычных групповых реактивов, для разделения элементов применяют и другие методы: электролиз при различном потенциале и в различной среде, дистилляцию, экстрагирование, хроматографический метод и др. (см. стр. 608).

## СХЕМЫ НЕКОТОРЫХ АНАЛИЗОВ

В различных природных и промышленных, даже сложных материалах содержится ограниченное, обычно небольшое, число элементов. Поэтому необходимость многих разделений отпадает. При этом различают определение главных элементов и второстепенных (примесей). Кроме главных элементов и примесей в веществе могут присутствовать и другие элементы, но, так как содержание их настолько мало, что не определяется обычными методами, эти элементы не учитываются при анализе.

*Анализ сложных материалов* обычно ведут не из одной навески, а из нескольких; при этом основная составная часть анализируется иными приемами, нежели примеси: для главной составной части чаще всего применяется весовой и объемный анализы, для примесей — колориметрия и нефелометрия, спектральный и полярографический анализы. Если количество примесей не велико, то часто главная составная часть вовсе не определяется, а вычисляется по разности:  $100\%$  минус примеси.

Часто для определения примесей приходится их концентрировать. Для этого применяются различные приемы, из числа которых надо отметить следующие:

а) непосредственное грубое осаждение определяемого компонента в нечистом виде с последующим точным определением (например, осаждение  $Mg^{++}$  известковой водой или едким натром для отделения его от больших количеств иона  $Ca^{++}$ );

б) фракционированное осаждение; так, например, малые количества  $J'$  отделяются от больших количеств  $Cl'$  при действии на смесь раствором азотнокислого серебра в первых фракциях получаемого осадка;

в) экстрагирование, например извлечение эфиром  $FeCl_3$ ;

г) дистилляция и сублимация, например отгонка  $AsCl_3$ ;

д) перекристаллизация;

е) соосаждение, как например осаждение малых количеств сурьмы, совместно с осадком двуокиси марганца.

Ниже приведены схемы анализов некоторых материалов.

## С и л и к а т (см. стр. 191—197)

(В квадратные скобки взяты операции, выпускаемые при сокращенном анализе).

1. Отбор средней пробы и взятие навески.

2. Сплавление с  $Na_2CO_3$ .

3. Выпаривание с  $HCl$  (или  $HClO_4$ ), обработка  $HCl$  и отфильтровывание  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . [Извлечение остатка  $SiO_2$  из фильтрата выпариванием; кроме того, см. 5]. Прокаливание и взвешивание  $SiO_2$  (с примесями). [Обработка осадка  $HF$  ( $\rightarrow SiF_4$ ), взвешивание примесей из  $SiO_2$  и переводение их в раствор (сплавлением с  $K_2S_2O_7$  и растворением в  $H_2SO_4$ ). Раствор присоединяют к фильтрату от  $SiO_2$ .]

4. К фильтрату от  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (см. п. 3) приливают раствор  $\text{NH}_3$ . Осадок [пересаждают] прокаливают и взвешивают полноторные окислы:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Be}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{P}_2\text{Zr}_3, \text{U})$ .

5. Прокаленный осадок полноторных окислов (см. п. 4) сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (небольшие количества оставшейся  $\text{SiO}_2$  присоединяют к общему осадку  $\text{SiO}_2$  — см. п. 3). Определяют: Fe (объемным или колориметрическим методом), Ti (колориметрически с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Al (по разности).

6. Из фильтрата от полноторных окислов: осаждают [и пересаждают]  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ; прокаливают и взвешивают CaO или титруют перманганатом из фильтрата от  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  осаждают  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , взвешивают  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (или осаждают оксихинолином).

7. Отдельно определяют K и Na: навеску сплавляют с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обрабатывают водой и раствором карбоната аммония. Фильтрат выпаривают и взвешивают общее количество KCl и NaCl, затем выделяют K в виде  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  и его взвешивают.

Для сокращения времени часто определение Fe и Ti ведут из отдельной части фильтрата от  $\text{SiO}_2$  (см. п. 3). В другой части этого фильтрата определяют сумму полноторных окислов; в этом случае необходимость сплавления с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  отпадает.

При более подробном анализе из фильтрата от  $\text{SiO}_2$  (после осаждения следов Pt из тигля сероводородом) осаждают в присутствии винной кислоты сернистым аммонием: Fe, Zn, Ni, Co и Mn, а в фильтрате от  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  осаждают купфером Nb, Ta, Zr, Ti, V. По другому варианту половину фильтрата от  $\text{SiO}_2$  обрабатывают аммиаком, а половину — купфером.

При ускоренном анализе силиката\* применяют осаждение  $\text{SiO}_2$  желатиной; затем полноторные окислы осаждают не аммиаком, а пиридином при pH 6,5 (без пересаживания). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  определяют колориметрически из измеренных (аликвотных) частей фильтрата; затем CaO и MgO осаждают совместно в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  (или  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) и в полученном осадке определяют объемным методом кальций, титруя перманганатом  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , и магний, определяя иодометрически  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

### Карбонатные породы (см. стр. 199—201)

При полном анализе навеску карбоната прокаливают при  $1000\text{—}1200^\circ$  и затем выпаривают досуха с HCl. Далее анализ ведут, как при анализе силиката на полноторные окислы, CaO и MgO.

Нерастворимый в HCl осадок взвешивают и обычно дальше не анализируют.

При техническом анализе карбоната (например в доломите) MgO определяют объемным методом: навеску обрабатывают соляной кислотой: нейтрализуют, прибавляют  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (для осаждения Ca). Затем прибавляют избыток NaOH ( $\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) и остаток NaOH оттитровывают соляной кислотой.

Содержание  $\text{CO}_2$  (иона  $\text{CO}_3^{2-}$ ) в карбонате определяют разложением навески соляной кислотой и взвешиванием  $\text{CO}_2$  после улавливания его во взвешенной трубке с твердым NaOH.

### Портландцементы (ГОСТ 5382—50)

Портландцементы — продукты спекания смеси глины с известняком анализируют аналогично силикатам (см. выше).

\* 1. П. Н. Васильев. Ускоренный анализ силиката. Госгеолиздат, 1951.

2. Химия стекла. Сборник. ИЛ, 1950.

В них определяют: 1) влагу; 2) потерю от прокаливания при  $1000^{\circ}$ ; 3) нерастворимый в кислоте и соде остаток; 4)  $\text{SiO}_2$ ; 5) полуторные окислы; 6)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 7)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8)  $\text{CaO}$ ; 9)  $\text{MgO}$ ; 10) серу сульфатную; (в виде  $\text{BaSO}_4$ ) и сульфидную (титрованием выделяемого кислотой  $\text{H}_2\text{S}$  иодом); 11) свободную  $\text{CaO}$  — обработкой навески спиртом с глицерином и титрованием полученного раствора бензойной кислотой.

Огнеупорные материалы и изделия (ГОСТ 2642-44) анализируются также аналогично силикатам. В них определяют: 1) влагу; 2) потерю от прокаливания; 3)  $\text{SiO}_2$ ; 4) полуторные окислы; 5)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 6)  $\text{TiO}_2$ ; 7)  $\text{CaO}$ ; 8)  $\text{MgO}$ ; 9)  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

### Боксит

По составу — в основном  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{AlO}(\text{OH})$ . После осторожного прокаливания ( $500^{\circ}$ ) боксит легче растворяется в кислотах и не требуется сплавление его с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Анализируется аналогично силикату (ГОСТ 992-41).

Быстрый метод: боксит обрабатывают смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ , фильтрат разделяют на 3 части; 1) осаждают аммиаком  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  ( $\text{Zr}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{V}$ ); 2) осаждают купфером  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  ( $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ ); разница между весом прокаленных осадков 1 и 2 дает количество  $\text{Al}$ ; 3) определяют  $\text{P}_2\text{O}_5$  объемным методом через фосфомолибдат.

### Железные руды

В железных рудах определяют: 1) влагу — высушиванием навески; 2)  $\text{SiO}_2$  — выпариванием с  $\text{HCl}$ ; 3) полуторные окислы — осаждением  $\text{NH}_3$ ; 4)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — из полуторных окислов титрованием перманганатом (после восстановления до  $\text{Fe}^{2+}$ ); 5)  $\text{TiO}_2$  — из полуторных окислов колориметрически; 6)  $\text{S}$  — окислением смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (см. стр. 176) или сплавлением с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; 7)  $\text{As}$  — отгонкой.

### Полиметаллические руды\*

Основные элементы:  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Zn}$ .

#### А. Анализ из общей навески

1. Разлагают навеску соляной кислотой, затем царской водкой, выпаривают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (осадок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ).

2.  $\text{PbSO}_4$  растворяют в  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$  и титруют свинец молибдатом аммония.

3. Фильтрат (1) обрабатывают при кипячении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; из осадка ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) определяют медь иодометрически.

4. Из фильтрата (3) после окисления в нем  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают и переосаждают аммиаком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

5. В фильтрате (4)  $\text{Zn}$  титруют  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

В случае высокого содержания  $\text{Mn}$  его окисляют персульфатом до осадка  $\text{Fe}$ .

По другому методу после удаления  $\text{PbSO}_4$  сперва осаждают  $\text{Fe}$ , а затем  $\text{Cu}$ .

#### Б. Анализ из отдельных навесок

1.  $\text{Pb}$  — осаждают в виде  $\text{PbCrO}_4$  ( $\text{Fe}$  связывают лимонной кислотой) и определяют  $\text{CrO}_4^{2-}$  иодометрически или титрованием  $\text{FeSO}_4$ .

2.  $\text{Cu}$ . Разлагают навеску кислотами, нейтрализуют  $\text{NH}_3$ , добавляют  $\text{KF}$  и  $\text{KJ}$ : выделенный  $\text{I}_2$  титруют тиосульфатом.

3.  $\text{Zn}$ . Навеску разлагают  $\text{HCl}$  без  $\text{HNO}_3$ . Медь выделяют тиосульфатом, а цинк титруют  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в присутствии дифениламина.

Кроме основных элементов в рудах определяют компоненты породы.

\* См. С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, 1947.

## Фосфориты (ГОСТ 5956-51; 5716-51)

Суперфосфат, преципитат, фосфоритная мука — содержат около 20%  $P_2O_5$ , не более 5—6 % полуторных окислов  $R_2O_3$  и влаги до 20%.

Для определения  $P_2O_5$  навеску растворяют в смеси  $HNO_3$  и  $HCl$ , отфильтровывают  $SiO_2$ , добавляют лимонную кислоту для связывания  $Fe^{+++}$  и  $Al^{+++}$  в комплекс, осаждают  $MgNH_4PO_4$ , взвешивают  $Mg_2P_2O_7$ .

Полуторные окислы —  $R_2O_3$  осаждают, переосаждают и взвешивают в виде  $RPO_4$ .

Аналогично анализируют апатитонепелиновую руду, содержащую в основе кристаллический апатит  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ .

В суперфосфате определяют 4 вида  $P_2O_5$ : 1) общую, 2) усвояемую (извлекаемую смесью лимонной кислоты и аммиака), 3) водорастворимую и 4) свободную (титруемую  $NaOH$ ).

Для определения  $P_2O_5$  в заводских лабораториях допускается и другой метод (см. стр. 331):  $P_2O_5$  осаждают молибдатом аммония (в присутствии лимонной кислоты), осадок обрабатывают раствором  $NaOH$ ; избыток последнего оттитровывают  $HCl$ .

## Сера (диспергированная или комовая)

Серу окисляют бромом до  $SO_4^{--}$  и определяют в виде  $BaSO_4$ .

Упрощенный метод: навеску обрабатывают сульфитом при этом сера переходит в тиосульфат  $S + SO_3^{--} \rightarrow S_2O_3^{--}$ . Избыток  $SO_3^{--}$  связывают формалином, а образовавшийся  $S_2O_3^{--}$  титруют иодом.

Сере обычно сопутствуют мышьяк и селен. Мышьяк определяют колориметрически, селен восстанавливают гидразинном и взвешивают в свободном виде.

## Сернистые руды

Для определения серы в руде ее окисляют до  $SO_4^{--}$ , который затем осаждают и взвешивают в виде  $BaSO_4$ .

Для окисления серы применяют: а) сплавление руды с  $Na_2CO_3 + KNO_3$  или  $Na_2O_2$ ; б) обработку смесью концентрированных азотной и соляной кислот (см. стр. 176); в) сжигание в токе  $O_2$ ; 2) растворение в разбавленных кислотах с добавкой  $Br_2$  или  $KClO_3$ . Результат анализа понижают  $K$ ,  $NH_4$  и  $Fe^{+++}$ , повышают —  $PO_4^{---}$  и  $NO_3^-$ . Перед осаждением  $BaSO_4$  ион  $Fe^{+++}$  осаждают (и переосаждают) аммиаком, либо восстанавливают до  $Fe^{++}$  (которое уже не мешает). Применяют также осаждение  $SO_4^{--}$  без отфильтровывания  $Fe(OH)_3$  (т. е. в присутствии осадка), который затем растворяют в кислоте.

## Ископаемые угли (бурые, каменные, антрациты)

Из отдельных навесок определяют: 1) влагу (см. стр. 198); 2) золу (прокаливая при 800°); 3) летучие — потерю при прокаливании в течение 7 мин. при 850°; 4) серу по методу Эшка (см. стр. 181) — сжиганием в присутствии  $MgO + Na_2CO_3$  с последующим взвешиванием  $BaSO_4$  или титрованием  $SO_4^{--}$  посредством  $Ba^{++}$  в присутствии родизоната натрия как индикатора; по ускоренному методу серу определяют сжиганием до  $SO_2$  и титрованием иодом; 5) теплотворную способность — сжиганием в колориметрической бомбе в кислороде с измерением изменений температуры.

## Вода

В воде определяют: 1) цвет (сравнивая со шкалой); 2) прозрачность (рассматривая через слой воды какой-нибудь предмет, например, печатный текст); 3) вкус, запах; 4) реакцию; 5) плотный остаток (выпариванием 200 мл); 6) окисляемость (в мг кислорода на 1 л воды) — титрованием 0,01 н.  $\text{KMnO}_4$ ; 7) жесткость (см. стр. 329), т. е. содержание солей  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ : а) временную (карбонатную) —  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , титруя их соляной кислотой; б) постоянную — сульфаты и хлориды  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  — кипячением с избытком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и оттитровыванием остатка последней; в) общую жесткость — добавлением смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  и оттитровыванием соляной кислотой; 8)  $\text{Cl}^-$  — весовым методом или объемным — титрованием раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 9)  $\text{SO}_4^{--}$  (по  $\text{BaSO}_4$ ); 10)  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2'$  колориметрически.

## Кислоты, щелочи и соли

а) В кислотах (серной, соляной, азотной и т. п.) содержание кислоты определяют титрованием или по плотности кислоты. Кроме того, определяют примеси:  $\text{Fe}$  — колориметрическим титрованием  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в присутствии амиллового спирта;  $\text{As}$  — колориметрически восстанавливая цинком до  $\text{AsH}_3$ , который окрашивает бумажки, смоченные  $\text{HgCl}_2$ .

б) В соде каустической (загрязненный  $\text{NaOH}$ ) определяют  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  титрованием соляной кислотой до и после осаждения хлористым барием (см. стр. 326). Кроме того, определяют примеси:  $\text{Cl}^-$  — титрованием  $\text{AgNO}_3$  (с обратным оттитровыванием  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ),  $\text{SiO}_2$  — выпариванием с  $\text{HCl}$ ,  $\text{Fe}$  — колориметрически и т. п.

в) В селитре определяют  $\text{NO}_3'$  или в нитрометре (измерением объема  $\text{NO}$ , см. стр. 578) или восстановлением до  $\text{NH}_3$  (стр. 332).

г) В солях калия определяют:  $\text{K}$  — в виде  $\text{KClO}_4$ ;  $\text{J}$  — отгонкой с  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ;  $\text{Br}$  — отгонкой с  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (или через  $\text{BrO}_3'$ );  $\text{Cl}^-$  — титрованием, после удаления  $\text{Br}$  и  $\text{J}$ .

## Металлы и сплавы

Маркировка сплава обозначает его состав, например: Бр ОЦСН 3—7—5—1 означает бронзу, т. е. сплав на медной основе, содержащий около 3% олова, 7% цинка, 5% свинца и 1% никеля (элементы обозначены начальными русскими буквами).

## Сталь и чугун

## А. Нелегированная сталь (ГОСТ 2331-43)

Определяют элементы следующими методами:

1) *Углерод*. Навеску с плавнем ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и их окислы) сжигают при  $1200^\circ$  в токе  $\text{O}_2$ , измеряют объем полученного  $\text{CO}_2$  (по разности объема газа до и после поглощения  $\text{KOH}$ , см. стр. 578).

2) *Сера*: а) сжигают в токе  $\text{O}_2$ ; образующийся  $\text{SO}_2$  титруют иодом; б) обрабатывают  $\text{HCl}$ ; образующийся  $\text{H}_2\text{S}$  поглощают  $\text{Cd}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$ ; прибавляют избыток  $\text{J}_2$  и оттитровывают тиосульфатом.

3) *Фосфор* — фотоколориметрически (см. стр. 506): навеску обрабатывают  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , а затем  $\text{SO}_2$  (для восстановления  $\text{Fe}^{+++}$ ), потом прибавляют молибдат аммония и колориметрируют.

4) *Кремний*: а) выделяют в виде  $\text{SiO}_2$  выпариванием с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; осадок испытывают с  $\text{HF}$ ; б) спектральным методом сравнивают линии  $\text{Si}$  — 6346 и  $\text{Fe}$  — 6302 (см. стр. 516).



5) *Марганец* определяют персульфатно-арсенитным методом (см. стр. 381): навеску растворяют в смеси кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ), Mn окисляют  $\text{S}_2\text{O}_8^{''}$  (в присутствии  $\text{Ag}^+$ ) и титруют  $\text{AsO}_3^{'''}$  ( $+\text{NO}_2^+$ ).

### Б. Легированная сталь (ГОСТ 2604-44)

Для получения раствора сталь разлагают кислотами:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ; отдельные элементы определяют следующими методами:

1) *Углерод, серу и марганец* — аналогично углеродистой стали.

2) *Фосфор* — выделяют в виде  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4\text{I}_2\text{MoO}_8]$ , осаждают и взвешивают в виде  $\text{PbMoO}_4$ .

3) *Марганец* — отделяют от Cr (Fe и др.) окисью цинка, затем: либо окисляют посредством  $\text{S}_2\text{O}_8^{''}$  ( $+\text{Ag}^+$ ) и титруют  $\text{AsO}_3^{'''}$  ( $+\text{NO}_2^+$ ), либо окисляют посредством  $\text{NaBiO}_3$ , прибавляют измеренное количество  $\text{FeSO}_4$ , который оттитровывают перманганатом.

4) *Вольфрам*. Навеску растворяют в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Выделяют  $\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  желатиной. Из выделенного осадка удаляют  $\text{SiO}_2$  действием  $\text{HF}$ , взвешивают  $\text{WO}_3$  (определяют загрязнения: Fe, Cr, Mn и V).

5) *Хром* — окисляют, действуя  $\text{S}_2\text{O}_8^{''}$  (в присутствии  $\text{Ag}$ ), восстанавливают  $\text{MnO}_4^-$  хлор-ионом и  $\text{CrO}_4^{''}$  титруют  $\text{FeSO}_4$  (и обратно  $\text{MnO}_4^-$ ).

6) *Ванадий* — окисляют посредством  $\text{MnO}_4^-$  (на холоду, чтобы не окислялся хром);  $\text{H}_3\text{VO}_4$  титруют  $\text{FeSO}_4$  (см. стр. 383).

7) *Никель* — осаждают диметилглиоксимом: прокалывают и взвешивают  $\text{NiO}$  (Fe удерживают винной кислотой или извлекают эфиром).

8) *Кобальт* осаждают  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом; взвешивают в виде  $\text{CoSO}_4$ .

9) *Молибден* — из фильтрата от  $\text{NaOH}$  осаждают и взвешивают в виде  $\text{PbMoO}_4$  или фотоколориметрически с  $\text{CNS}^+$  и  $\text{Sn}^{++}$  [ $\rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_3(\text{CNS})_3$ ]; железо при этом не мешает, так как  $\text{Fe}^{++}$  восстанавливается до  $\text{Fe}^{+}$ .

10) *Медь* — выделяют внутренним электролизом (стр. 437) на платиновом катоде при алюминиевом или железном аноде.

11) *Титан* — определяют колориметрически с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , предварительно осадив его купферомом или же едким натром (чтобы не осаждался хром, его одновременно окисляют).

12) *Алюминий* — осаждают оксихинолином, предварительно отделяют Fe и др. на ртутном катоде и Mn в виде  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ .

13) *Мышьяк* выделяют гипофосфитом натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) в виде свободного As, который титруют иодом (обратно  $\text{AsO}_3^+$ ).

### Бронзы и латуни (ГОСТ 1987-43; 1953-43)

1) *Медь и свинец*. Навеску растворяют в  $\text{HNO}_3$ . Электролизом выделяют на катоде Cu, а на аноде  $\text{PbO}_2$ .

2) *Сурьма и олово*. Осадок, полученный при растворении навески в  $\text{HNO}_3$  (мета-кислоты) растворяют в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Сурьму титруют  $\text{BrO}_3^-$  в оттитрованный раствор прибавляют  $\text{HCl}$  и металлический Pb и титруют  $\text{Sn}^{++}$  иодом.

3) *Цинк* (в бронзе). Из фильтрата от меди и свинца (см. п. 1) осаждают Zn в виде  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ , осадок растворяют в азотной кислоте, остаток которой титруют  $\text{NaOH}$ . В латунях цинк (ок. 30%) определяют по разности: 100 минус остальное.

4) *Ускоренное определение олова*. Из раствора навески в кислотах осаждают аммиаком гидраты, восстанавливают железом и титруют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (в присутствии KJ и крахмала).

В бронзах и латуни, кроме того, определяют примеси: Fe; Al (удаляют Sn, Pb, Cu и часть Fe на ртутном катоде, осаждают  $\text{AlPO}_4$ , переосаждают оксихинолином и осадок титруют посредством  $\text{BrO}_3'$ ); Ni; P (фосформолибдат растворяют в NaOH, а остаток NaOH титруют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Si, As, Mn

### Алюминиевые литейные сплавы

(ГОСТ 2788-51, ГОСТ 2685-44)

Различают 5 групп таких сплавов по содержанию, кроме алюминия: 1) Si, 2) Mg, 3) Cu, 4) Cu + Si, 5) Ni или Zn и др.

Кроме того, сплавы могут содержать различные примеси. Отдельные определения ведут из различных навесок. Сплав разлагают щелочью или смесью кислот — HCl,  $\text{HNO}_3$ .

1) *Кремний* определяют выпариванием раствора со смесью кислот и отфильтровыванием  $\text{SiO}_2$  (при содержании больше 10% делают повторное выпаривание фильтрата). Осадок прокаливают и обрабатывают HF.

2) *Медь* определяют электролизом (при малом количестве предварительно выделяют в виде  $\text{CuS}$ ). Малые количества меди определяют также фотоколориметрически (с  $\text{NH}_3$ ) или полярографически.

3) *Цинк* определяют двумя методами: а) осаждают (при  $\text{pH} < 1$ )  $\text{CuS}$ , а затем (при  $\text{pH} = 2-3$ )  $\text{ZnS}$  и переводят в  $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ , который взвешивают; б) при содержании  $\text{Zn} > 10\%$   $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$  титруют  $\text{KIO}_3$  до изменения окраски хлороформа; Zn и Cu могут быть определены полярографически.

4) *Магний*: сплав растворяют в NaOH; осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и др. растворяют в HCl (остается осадок  $\text{SiO}_2$ ); осаждают и переосаждают аммиаком, а затем оксалатом аммония все кроме магния. К фильтрату прибавляют лимонной кислоты и осаждают  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Осадок прокаливают и взвешивают в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Рекомендуют также осадок титровать  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии метилоранжевого.

5) *Марганец* окисляют персульфатом и титруют образовавшийся  $\text{MnO}_4'$  раствором  $\text{AsO}_2'$  (или  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ).

При малом количестве  $\text{MnO}_4'$  определяют колориметрически.

6) *Железо* восстанавливают алюминием и титруют бихроматом (см. стр. 379).

7) *Титан* определяют колориметрически с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

8) *Никель* осаждают в присутствии лимонной кислоты диметилглиоксимом, осадок высушивают и взвешивают, либо определяют фотоколориметрически.

9) *Бериллий* — сперва удаляют Al в виде  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а остаток о-оксихинолином), затем Be осаждают  $\text{NH}_3$ . Осадок прокаливают и взвешивают в виде BeO.

10) *Хром* окисляют персульфатом до  $\text{CrO}_4''$ , прибавляют  $\text{Fe}''$  и оттитровывают раствором  $\text{MnO}_4'$ .

При малом количестве хром определяют колориметрически с дифенилкарбазидом.

11) *Олово* после отделения  $\text{SiO}_2$  осаждают совместно с  $\text{MnO}_2$ , которую получают взаимодействием  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . Осадок растворяют в HCl в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в фильтрате осаждают Sn купферомом; осадок прокаливают и взвешивают в виде  $\text{SnO}_2$ . Можно Sn определить из осадка  $\text{MnO}_2$  полярографически.

12) *Свинец* определяют полярографически из раствора  $\text{PdSO}_4$  в ацетате аммония или из раствора  $\text{PbS}$  в HCl.

Множители (факторы) весового анализа \*

*N* — отношение эквивалентного веса определяемого вещества к эквивалентному весу взвешенного осадка

| Множитель   |          | lg   | Множитель   |          | lg   |
|---|----------|------|---|----------|------|
| Формула   | <i>N</i> |      | Формула   | <i>N</i> |      |
| 2 Al : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,5291   | 7235 | Na : NaCl   | 0,3934   | 5948 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2 Al (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>3</sub> | 0,1109   | 0449 | Na <sub>2</sub> O : 2NaCl   | 0,5303   | 7245 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2 AlPO <sub>4</sub>                                  | 0,4180   | 6212 | Na <sub>2</sub> O : 2NaMg (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·                             |          |      |
| Ba : BaSO <sub>4</sub>  | 0,5885   | 7698 | · (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O      | 0,0206   | 3134 |
| 2 Bi : Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,8970   | 9528 | Ni : Ni (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> дн- |          |      |
| Bi : BiOCl  | 0,8024   | 9044 | метилглюксим  | 0,2031   | 3077 |
| W : WO <sub>3</sub>   | 0,7930   | 8993 | 2Sn : SnO <sub>2</sub>  | 0,7877   | 8964 |
| 2Fe : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,6994   | 8447 | Hg : HgS  | 0,8622   | 9356 |
| J : AgJ   | 0,5406   | 7329 | Pb : PbSO <sub>4</sub>  | 0,6833   | 8346 |
| 2Cd : Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                   | 0,5638   | 7511 | Pb : PbCrO <sub>4</sub>   | 0,6411   | 8069 |
| Cd : CdSO <sub>4</sub>  | 0,5392   | 7318 | S : BaSO <sub>4</sub>   | 0,1374   | 1380 |
| K : KCl   | 0,5244   | 7197 | SO <sub>4</sub> : BaSO <sub>4</sub>   | 0,4115   | 6144 |
| K <sub>2</sub> O : 2KCl   | 0,6317   | 8005 | Ag : AgCl   | 0,7526   | 8766 |
| K <sub>2</sub> O : KClO <sub>4</sub>  | 0,3399   | 5314 | Th : ThO <sub>2</sub>   | 0,8788   | 9439 |
| K <sub>2</sub> O : K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> эмпир.                            | 0,1931   | 2858 | C : CO <sub>2</sub>   | 0,2729   | 4360 |
| Ca : CaO  | 0,7147   | 8541 | 3U : U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 0,8480   | 9284 |
| CaO : CaSO <sub>4</sub>   | 0,2944   | 4689 | 2U : (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                      | 0,6668   | 8240 |
| CaO : CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O                              | 0,3838   | 5841 | 2P : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                      | 0,2783   | 4445 |
| O : H <sub>2</sub> O  | 0,8882   | 9485 | 2PO <sub>4</sub> : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                        | 0,8534   | 9312 |
| Si : SiO <sub>2</sub>   | 0,4672   | 6695 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>           | 0,6377   | 8046 |
| 2Mg : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                   | 0,2185   | 3395 | 2F : CaF <sub>2</sub>   | 0,4867   | 6873 |
| 2MgO : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                  | 0,3623   | 5591 | Cl : AgCl   | 0,2474   | 3934 |
| MgO : Mg (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>2</sub>                              | 0,1290   | 1106 | 2Zn : Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     | 0,4291   | 6396 |
| Mo : PbMoO <sub>4</sub>   | 0,2613   | 4171 | Zn : ZnS  | 0,6710   | 8267 |
| As : Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                    | 0,6730   | 8280 | Zr : ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | 0,3440   | 5366 |

\* См. Справочник химика, III, стр. 692, Госхимиздат, 1952.

## Эквиваленты объемного анализа

|  | $\frac{M}{\text{Э}}$ | Экв. вес. | lg   |   | $\frac{M}{\text{Э}}$ | Экв. вес. | lg    |
|--|----------------------|-----------|------|---|----------------------|-----------|-------|
| I. Метод нейтрализации   |                      |           |      | III. Метод окисления-восстановления   |                      |           |       |
| HCl  | 1                    | 36,47     | 5619 | Кислород (O)  | 2                    | 8,000     | 9031  |
| HNO <sub>3</sub>   | 1                    | 63,02     | 7995 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 2                    | 17,01     | 2307  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                     | 2                    | 49,04     | 6906 | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | 2                    | 45,02     | 6534  |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                     | 1                    | 98,00     | 9912 | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                      | 2                    | 63,03     | 7996  |
| с метилоранжевым   |                      |           |      | Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 2                    | 67,01     | 8261  |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                     | 1                    | 98,00     | 9912 | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>''</sup>   | 2                    | 44,01     | 6436  |
| фенолфталеином   | 2                    | 49,00     | 6902 | Ca  | 2                    | 20,04     | 3019  |
| HCOOH  | 1                    | 46,03     | 6630 | CaO   | 2                    | 28,04     | 4478  |
| CH <sub>3</sub> COOH   | 1                    | 60,05     | 7787 | CaCO <sub>3</sub>   | 2                    | 50,05     | 6994  |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                       | 2                    | 45,02     | 6534 | KMnO <sub>4</sub>   | 5                    | 31,61     | 4998  |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O   | 2                    | 63,03     | 7996 | Мп (титрованием   |                      |           |       |
| KOH  | 1                    | 56,11     | 7490 | Мп <sup>''</sup> перманганатом)   | $\frac{10}{3}$       | 16,48     | 2169  |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                     | 2                    | 69,10     | 8395 | Мп (титрованием   |                      |           |       |
| NaOH   | 1                    | 40,00     | 6021 | МпO <sub>4</sub> до Мп <sup>''</sup> )  | 5                    | 10,99     | 0408  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                    | 2                    | 53,00     | 7243 | MnO <sub>2</sub>  | 2                    | 43,47     | 6381  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O               | 2                    | 143,1     | 1556 | HNO <sub>2</sub>  | 2                    | 23,51     | 3712  |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O | 2                    | 190,7     | 2804 | NO <sub>2</sub>   | 2                    | 23,00     | 3618  |
| NH <sub>3</sub>  | 1                    | 17,03     | 2313 | Fe  | 1                    | 55,85     | 7470  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                       | 1                    | 18,04     | 2562 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2                    | 79,85     | 9023  |
| N  | 1                    | 14,01     | 1464 | Al (через окси-хинолят)   | 12                   | 2,248     | 3518  |
| CaO  | 2                    | 28,04     | 4478 | Mg (через окси-хинолят)   | 8                    | 3,040     | 4829  |
| CaCO <sub>3</sub>  | 2                    | 50,05     | 6994 | Cr  | 3                    | 17,34     | 2391  |
| MgO  | 2                    | 20,16     | 3045 | V (перманганатометрически)  | 1                    | 50,95     | 7071  |
| MgCO <sub>3</sub>  | 2                    | 42,16     | 6249 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 1                    | 392,1     | 5934  |
| P (титрованием фосфорно-молибдатного осадка)                       | 23                   | 1,347     | 1294 | J   | 1                    | 126,92    | 10356 |
|  |                      |           |      | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1                    | 158,1     | 1990  |
|  |                      |           |      | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O                     | 1                    | 248,2     | 3948  |
|  |                      |           |      | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 6                    | 49,04     | 6905  |
|  |                      |           |      | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>   | 3                    | 64,73     | 8111  |
|  |                      |           |      | Cl  | 1                    | 35,46     | 5497  |
|  |                      |           |      | KClO <sub>3</sub>   | 6                    | 20,43     | 3101  |
|  |                      |           |      | ClO <sub>3</sub> <sup>'</sup>   | 6                    | 13,91     | 1433  |
|  |                      |           |      | KBrO <sub>3</sub>   | 6                    | 27,84     | 4446  |
|  |                      |           |      | KJO <sub>3</sub>  | 6                    | 35,67     | 5523  |
|  |                      |           |      | KH(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 12                   | 32,50     | 5118  |
|  |                      |           |      | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4                    | 49,46     | 6942  |
|  |                      |           |      | S   | 2                    | 16,03     | 2049  |
|  |                      |           |      | SO <sub>2</sub>   | 2                    | 32,03     | 5056  |
|  |                      |           |      | H <sub>2</sub> S  | 2                    | 17,04     | 2315  |
|  |                      |           |      | Cu  | 1                    | 63,54     | 8031  |
| II. Метод осаждения  |                      |           |      |   |                      |           |       |
| Ag металл  | 1                    | 107,9     | 0329 |   |                      |           |       |
| AgNO <sub>3</sub>  | 1                    | 169,9     | 2302 |   |                      |           |       |
| NaCl   | 1                    | 58,45     | 7668 |   |                      |           |       |
| Cl <sup>'</sup>  | 1                    | 35,46     | 5497 |   |                      |           |       |
| KCNS   | 1                    | 97,17     | 9875 |   |                      |           |       |
| NH <sub>4</sub> CNS  | 1                    | 76,12     | 8815 |   |                      |           |       |

\*  $\frac{M}{\text{Э}}$  — отношение молекулярного веса к эквивалентному, т. е. число грамм-эквивалентов в грамме молекулы.

Плотность сильных кислот при  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  в пустоте

| Плотность<br>при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$<br>в пустоте | Весовые проценты * |                  |                                | Плотность<br>при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$<br>в пустоте | Весовые проценты |                  |                                |
|--|--------------------|------------------|--------------------------------|--|------------------|------------------|--------------------------------|
|  | HCl                | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  | HCl              | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 1,000  | 0,16               | 0,10             | 0,09                           | 1,175  | 34,42            | 28,63            | 24,12                          |
| 1,005  | 1,15               | 1,00             | 0,83                           | 1,180  | 35,39            | 29,38            | 24,76                          |
| 1,010  | 2,14               | 1,90             | 1,57                           | 1,185  | 36,31            | 30,13            | 25,40                          |
| 1,015  | 3,12               | 2,80             | 2,30                           | 1,190  | 37,23            | 30,88            | 26,04                          |
| 1,020  | 4,13               | 3,70             | 3,03                           | 1,195  | 38,16            | 31,62            | 26,68                          |
| 1,025  | 5,15               | 4,60             | 3,76                           | 1,200  | 39,11            | 32,36            | 27,32                          |
| 1,030  | 6,15               | 5,50             | 4,49                           | 1,205  |                  | 33,09            | 27,95                          |
| 1,035  | 7,15               | 6,38             | 5,23                           | 1,210  |                  | 33,82            | 28,58                          |
| 1,040  | 8,16               | 7,26             | 5,96                           | 1,215  |                  | 34,55            | 29,21                          |
| 1,045  | 9,16               | 8,13             | 6,67                           | 1,220  |                  | 35,28            | 29,84                          |
| 1,050  | 10,17              | 8,99             | 7,37                           | 1,225  |                  | 36,03            | 30,48                          |
| 1,055  | 11,19              | 9,84             | 8,07                           | 1,230  |                  | 36,78            | 31,11                          |
| 1,060  | 12,18              | 10,68            | 8,77                           | 1,235  |                  | 37,53            | 31,70                          |
| 1,065  | 13,19              | 11,51            | 9,47                           | 1,240  |                  | 38,29            | 32,28                          |
| 1,070  | 14,17              | 12,33            | 10,19                          | 1,245  |                  | 39,05            | 32,86                          |
| 1,075  | 15,16              | 13,15            | 10,90                          | 1,250  |                  | 39,82            | 33,43                          |
| 1,080  | 16,15              | 13,95            | 11,60                          | 1,255  |                  | 40,58            | 34,00                          |
| 1,085  | 17,13              | 14,74            | 12,30                          | 1,260  |                  | 41,34            | 34,57                          |
| 1,090  | 18,11              | 15,53            | 12,99                          | 1,265  |                  | 42,10            | 35,14                          |
| 1,095  | 19,06              | 16,32            | 13,67                          | 1,270  |                  | 42,87            | 35,71                          |
| 1,100  | 20,01              | 17,11            | 14,35                          | 1,275  |                  | 43,64            | 36,29                          |
| 1,105  | 20,97              | 17,89            | 15,03                          | 1,280  |                  | 44,41            | 36,87                          |
| 1,110  | 21,92              | 18,67            | 15,71                          | 1,285  |                  | 45,18            | 37,45                          |
| 1,115  | 22,86              | 19,45            | 16,36                          | 1,290  |                  | 45,95            | 38,03                          |
| 1,120  | 23,82              | 20,23            | 17,01                          | 1,295  |                  | 46,72            | 38,61                          |
| 1,125  | 24,78              | 21,00            | 17,66                          | 1,300  |                  | 47,49            | 39,19                          |
| 1,130  | 25,75              | 21,77            | 18,31                          | 1,305  |                  | 48,26            | 39,77                          |
| 1,135  | 26,70              | 22,54            | 18,96                          | 1,310  |                  | 49,07            | 40,35                          |
| 1,140  | 27,66              | 23,31            | 19,61                          | 1,315  |                  | 49,89            | 40,93                          |
| 1,145  | 28,61              | 24,08            | 20,26                          | 1,320  |                  | 50,71            | 41,50                          |
| 1,150  | 29,57              | 24,84            | 20,91                          | 1,325  |                  | 51,53            | 42,08                          |
| 1,155  | 30,55              | 25,60            | 21,55                          | 1,330  |                  | 52,37            | 42,66                          |
| 1,160  | 31,52              | 26,36            | 22,19                          | 1,335  |                  | 53,22            | 43,20                          |
| 1,165  | 32,49              | 27,12            | 22,83                          | 1,340  |                  | 54,07            | 43,74                          |
| 1,170  | 33,46              | 27,80            | 23,47                          | 1,345  |                  | 54,93            | 44,28                          |

\* Во многих случаях удобнее для расчетов не весовые проценты, а нормальность (N); ее легко вычислить по данным таблицы по формуле

$$N = \frac{1000 \cdot d \cdot p}{100 \cdot \Theta} = \frac{10 \cdot d \cdot p}{\Theta},$$

где  $d$  — плотность по табл.,  $p$  — весовые проценты,  $\Theta$  — эквивалентный вес кислоты (HCl — 36,47, HNO<sub>3</sub> — 63,02, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 49,04).

Продолжение

Плотность сильных кислот при  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  в пустоте

| Плотность<br>при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$<br>в пустоте | Весовые проценты |           | Плотность<br>при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$<br>в пустоте | Весовые<br>проценты<br><br>$H_2SO_4$ | Плотность<br>при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$<br>в пустоте | Весовые<br>проценты<br><br>$H_2SO_4$ |
|--|------------------|-----------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
|  | $HNO_3$          | $H_2SO_4$ |  |                                      |  |                                      |
| 1,350  | 55,79            | 44,82     | 1,540  | 63,43                                | 1,730  | 79,80                                |
| 1,355  | 56,66            | 45,35     | 1,545  | 63,85                                | 1,735  | 80,24                                |
| 1,360  | 57,57            | 45,88     | 1,550  | 64,26                                | 1,740  | 80,68                                |
| 1,365  | 58,48            | 46,41     | 1,555  | 64,67                                | 1,745  | 81,12                                |
| 1,370  | 59,39            | 46,94     | 1,560  | 65,08                                | 1,750  | 81,56                                |
| 1,375  | 60,30            | 47,47     | 1,565  | 65,49                                | 1,755  | 82,00                                |
| 1,380  | 61,27            | 48,00     | 1,570  | 65,90                                | 1,760  | 82,44                                |
| 1,385  | 62,24            | 48,53     | 1,575  | 66,30                                | 1,765  | 83,01                                |
| 1,390  | 63,23            | 49,06     | 1,580  | 66,71                                | 1,770  | 83,51                                |
| 1,395  | 64,25            | 49,59     | 1,585  | 67,13                                | 1,775  | 84,02                                |
| 1,400  | 65,30            | 50,11     | 1,590  | 67,59                                | 1,780  | 84,50                                |
| 1,405  | 66,40            | 50,63     | 1,595  | 68,05                                | 1,785  | 85,10                                |
| 1,410  | 67,50            | 51,15     | 1,600  | 68,51                                | 1,790  | 85,70                                |
| 1,415  | 68,63            | 51,66     | 1,605  | 68,97                                | 1,795  | 86,30                                |
| 1,420  | 69,80            | 52,15     | 1,610  | 69,43                                | 1,800  | 86,92                                |
| 1,425  | 70,98            | 52,63     | 1,615  | 69,89                                | 1,805  | 87,60                                |
| 1,430  | 72,17            | 53,11     | 1,620  | 70,32                                | 1,810  | 88,30                                |
| 1,435  | 73,39            | 53,59     | 1,625  | 70,74                                | 1,815  | 89,16                                |
| 1,440  | 74,68            | 54,07     | 1,630  | 71,16                                | 1,820  | 90,05                                |
| 1,445  | 75,98            | 54,55     | 1,635  | 71,57                                | 1,825  | 91,00                                |
| 1,450  | 77,28            | 55,03     | 1,640  | 71,99                                | 1,830  | 92,10                                |
| 1,455  | 78,60            | 55,50     | 1,645  | 72,40                                | 1,835  | 93,55                                |
| 1,460  | 79,98            | 55,97     | 1,650  | 72,82                                | 1,840  | 95,60                                |
| 1,465  | 81,42            | 56,43     | 1,655  | 73,23                                | 1,8405   | 95,95                                |
| 1,470  | 82,90            | 56,90     | 1,660  | 73,64                                | 1,8410   | 96,38                                |
| 1,475  | 84,45            | 57,37     | 1,665  | 74,07                                | 1,8415   | 97,35                                |
| 1,480  | 86,05            | 57,83     | 1,670  | 74,51                                | 1,8410   | 98,20                                |
| 1,485  | 87,70            | 58,28     | 1,675  | 74,97                                | 1,8405   | 98,52                                |
| 1,490  | 89,60            | 58,74     | 1,680  | 75,42                                | 1,8400   | 98,72                                |
| 1,495  | 91,60            | 59,22     | 1,685  | 75,86                                | 1,8395   | 98,77                                |
| 1,500  | 94,09            | 59,70     | 1,690  | 76,30                                | 1,8390   | 99,12                                |
| 1,505  | 96,39            | 60,18     | 1,695  | 76,73                                | 1,8385   | 99,31                                |
| 1,510  | 98,10            | 60,65     | 1,700  | 77,17                                |  |                                      |
| 1,515  | 99,07            | 61,12     | 1,705  | 77,60                                |  |                                      |
| 1,520  | 99,67            | 61,59     | 1,710  | 78,04                                |  |                                      |
| 1,525  |                  | 62,06     | 1,715  | 78,48                                |  |                                      |
| 1,530  |                  | 62,53     | 1,720  | 78,92                                |  |                                      |
| 1,535  |                  | 63,00     | 1,725  | 79,36                                |  |                                      |

## Плотность растворов едких кали и натра при 15°

| Плотн. | % КОН | % NaOH | Плотн. | % КОН | % NaOH |
|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 1,007  | 0,9   | 0,59   | 1,252  | 27,0  | 22,64  |
| 1,014  | 1,7   | 1,20   | 1,263  | 28,2  | 23,67  |
| 1,022  | 2,6   | 1,85   | 1,274  | 28,9  | 24,81  |
| 1,029  | 3,5   | 2,50   | 1,285  | 29,8  | 25,80  |
| 1,037  | 4,5   | 3,22   | 1,297  | 30,7  | 26,83  |
| 1,045  | 5,6   | 3,79   | 1,308  | 31,8  | 27,80  |
| 1,052  | 6,4   | 4,50   | 1,320  | 32,7  | 28,83  |
| 1,060  | 7,4   | 5,20   | 1,332  | 33,7  | 29,93  |
| 1,067  | 8,2   | 5,86   | 1,345  | 34,9  | 31,22  |
| 1,075  | 9,2   | 6,58   | 1,357  | 35,9  | 32,47  |
| 1,083  | 10,1  | 7,30   | 1,370  | 36,9  | 33,60  |
| 1,091  | 10,9  | 8,07   | 1,383  | 37,8  | 34,96  |
| 1,100  | 12,0  | 8,78   | 1,397  | 38,9  | 36,25  |
| 1,108  | 12,9  | 9,50   | 1,410  | 39,9  | 37,47  |
| 1,116  | 13,8  | 10,30  | 1,424  | 40,9  | 38,80  |
| 1,125  | 14,8  | 11,06  | 1,438  | 42,1  | 39,99  |
| 1,134  | 15,7  | 11,90  | 1,453  | 43,4  | 41,41  |
| 1,142  | 16,5  | 12,69  | 1,468  | 44,6  | 42,83  |
| 1,152  | 17,6  | 13,50  | 1,483  | 45,8  | 44,38  |
| 1,162  | 18,6  | 14,35  | 1,498  | 47,1  | 46,15  |
| 1,171  | 19,5  | 15,15  | 1,514  | 48,3  | 47,60  |
| 1,180  | 20,5  | 16,00  | 1,530  | 49,4  | 49,02  |
| 1,190  | 21,4  | 16,91  | 1,546  | 50,6  | —      |
| 1,200  | 22,4  | 17,81  | 1,563  | 51,9  | —      |
| 1,210  | 23,3  | 18,71  | 1,580  | 53,2  | —      |
| 1,220  | 24,2  | 19,65  | 1,597  | 54,5  | —      |
| 1,231  | 25,1  | 20,69  | 1,615  | 55,9  | —      |
| 1,241  | 26,1  | 21,56  | 1,634  | 57,5  | —      |

## Плотность раствора аммиака при 15°

| Плотн. | % NH <sub>3</sub> | Плотн. | % NH <sub>3</sub> | Плотн. | % NH <sub>3</sub> | Плотн. | % NH <sub>3</sub> |
|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| 1,000  | 0,00              | 0,970  | 7,31              | 0,940  | 15,63             | 0,910  | 24,99             |
| 0,998  | 0,45              | 0,968  | 7,82              | 0,938  | 16,22             | 0,908  | 25,65             |
| 0,996  | 0,91              | 0,966  | 8,33              | 0,936  | 16,82             | 0,906  | 26,31             |
| 0,994  | 1,37              | 0,964  | 8,84              | 0,934  | 17,42             | 0,904  | 26,98             |
| 0,992  | 1,84              | 0,962  | 9,35              | 0,932  | 18,03             | 0,902  | 27,65             |
| 0,990  | 2,31              | 0,960  | 9,91              | 0,930  | 18,64             | 0,900  | 28,33             |
| 0,988  | 2,80              | 0,958  | 10,47             | 0,928  | 19,25             | 0,898  | 29,01             |
| 0,986  | 3,30              | 0,956  | 11,03             | 0,926  | 19,87             | 0,896  | 29,69             |
| 0,984  | 3,80              | 0,954  | 11,60             | 0,924  | 20,49             | 0,894  | 30,37             |
| 0,982  | 4,30              | 0,952  | 12,17             | 0,922  | 21,12             | 0,892  | 31,05             |
| 0,980  | 4,80              | 0,950  | 12,74             | 0,920  | 21,75             | 0,890  | 31,75             |
| 0,978  | 5,30              | 0,948  | 13,31             | 0,918  | 22,39             | 0,888  | 32,50             |
| 0,976  | 5,80              | 0,946  | 13,88             | 0,916  | 23,03             | 0,886  | 33,25             |
| 0,974  | 6,30              | 0,944  | 14,46             | 0,914  | 23,68             | 0,884  | 34,10             |
| 0,972  | 6,80              | 0,942  | 15,04             | 0,912  | 24,33             | 0,882  | 34,95             |



## Константы диссоциации некоторых слабых кислот и оснований \*

| Вещество                          | Константа диссоциации $K$ | $-\lg K$ | Вещество                          | Константа диссоциации $K$ | $-\lg K$ |
|-----------------------------------|---------------------------|----------|-----------------------------------|---------------------------|----------|
| $\text{H}_3\text{AsO}_3$          | $5,8 \cdot 10^{-10}$      | 9,24     | Молочная кислота                  | $1,4 \cdot 10^{-4}$       | 3,86     |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$           | $5,7 \cdot 10^{-10}$      | 9,24     | Масляная "                        | $1,5 \cdot 10^{-5}$       | 4,82     |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$ 1 ступень | $4,3 \cdot 10^{-7}$       | 6,37     | Винная кислота:                   |                           |          |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$ 2 "       | $5,6 \cdot 10^{-11}$      | 10,25    | 1 ступень                         | $1,0 \cdot 10^{-3}$       | 2,98     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1 "       | $7,5 \cdot 10^{-8}$       | 2,12     | 2 "                               | $4,5 \cdot 10^{-5}$       | 4,34     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ 2 "       | $6,2 \cdot 10^{-8}$       | 7,21     | Трихлоруксусная кислота           | $1,3 \cdot 10^{-1}$       | 0,88     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ 3 "       | $2,2 \cdot 10^{-13}$      | 12,67    | Бензойная кислота                 | $6,3 \cdot 10^{-5}$       | 4,52     |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 "       | $1,2 \cdot 10^{-2}$       | 1,92     | Фенол                             | $1,3 \cdot 10^{-10}$      | 9,89     |
| $\text{H}_2\text{SO}_3$ 1 "       | $1,3 \cdot 10^{-2}$       | 1,89     | Салициловая кислота:              |                           |          |
| $\text{H}_2\text{SO}_3$ 2 "       | $5 \cdot 10^{-6}$         | 5,30     | 1 ступень                         | $1,06 \cdot 10^{-3}$      | 2,97     |
| $\text{H}_2\text{S}$ 1 "          | $5,7 \cdot 10^{-8}$       | 7,24     | 2 ступень                         | $3,6 \cdot 10^{-14}$      | 13,44    |
| $\text{H}_2\text{S}$ 2 "          | $1,2 \cdot 10^{-15}$      | 14,92    | Пикриновая кислота                | $4,2 \cdot 10^{-1}$       | 0,38     |
| $\text{HNO}_2$                    | $4 \cdot 10^{-4}$         | 3,40     | Сульфаниловая кислота             | $5,9 \cdot 10^{-4}$       | 3,23     |
| $\text{H}_2\text{O}_2$            | $2,4 \cdot 10^{-12}$      | 11,62    | Фталевая кислота:                 |                           |          |
| $\text{HCN}$                      | $7,2 \cdot 10^{-10}$      | 9,14     | 1 ступень                         | $1,3 \cdot 10^{-3}$       | 2,90     |
| Муравьиная кислота                | $1,8 \cdot 10^{-4}$       | 3,75     | 2 ступень                         | $3,9 \cdot 10^{-5}$       | 5,41     |
| Янтарная кислота:                 |                           |          | $\text{NH}_4\text{OH}$            | $1,79 \cdot 10^{-5}$      | 4,75     |
| 1 ступень                         | $6,9 \cdot 10^{-5}$       | 4,16     | $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{OH}$ | $3 \cdot 10^{-6}$         | 5,52     |
| 2 "                               | $2,5 \cdot 10^{-6}$       | 5,61     | Этиламин                          | $5,6 \cdot 10^{-4}$       | 3,25     |
| Лимонная кислота:                 |                           |          | Гликоколь                         | $2,7 \cdot 10^{-2}$       | 1,57     |
| 1 ступень                         | $8,4 \cdot 10^{-4}$       | 3,08     | Анилин                            | $4,0 \cdot 10^{-10}$      | 9,40     |
| 2 "                               | $1,8 \cdot 10^{-5}$       | 4,74     | Пиридин                           | $2 \cdot 10^{-9}$         | 8,69     |
| 3 "                               | $4 \cdot 10^{-6}$         | 5,40     | Хинолин                           | $1 \cdot 10^{-9}$         | 9,00     |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$          | $1,75 \cdot 10^{-5}$      | 4,76     |                                   |                           |          |
| Щавелевая кислота:                |                           |          |                                   |                           |          |
| 1 ступень                         | $5,9 \cdot 10^{-2}$       | 1,23     |                                   |                           |          |
| 2 "                               | $6,4 \cdot 10^{-5}$       | 4,19     |                                   |                           |          |

\* Курсивом даны термодинамические константы  $K_a$ , основанные на активностях (см. стр. 297); обычным шрифтом даны константы, полученные по концентрациям  $K_0$ . Во многих случаях можно расчеты по  $K_a$  производить, как по  $K_0$  без учета коэффициентов активности.

См. также Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков (табл. 29), Госхимиздат, 1947.

## Произведения растворимости некоторых солей (при 20°)

|   |                     |                                   |                    |
|---|---------------------|-----------------------------------|--------------------|
| AgCl  | $1 \cdot 10^{-10}$  | Fe(OH) <sub>3</sub>               | $4 \cdot 10^{-38}$ |
| Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $5 \cdot 10^{-12}$  | MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $9 \cdot 10^{-5}$  |
| Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>              | $2 \cdot 10^{-13}$  | Mg(OH) <sub>2</sub>               | $3 \cdot 10^{-12}$ |
| AgCNS   | $1 \cdot 10^{-12}$  | MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> | $2 \cdot 10^{-18}$ |
| AgBr  | $4 \cdot 10^{-13}$  | PbJ <sub>2</sub>                  | $8 \cdot 10^{-9}$  |
| AgJ   | $1 \cdot 10^{-16}$  | PbSO <sub>4</sub>                 | $1 \cdot 10^{-8}$  |
| Ag <sub>2</sub> S                             | $6 \cdot 10^{-51}$  | PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $3 \cdot 10^{-11}$ |
| Al(OH) <sub>3</sub> (осн.)                    | $2 \cdot 10^{-33}$  | PbCO <sub>3</sub>                 | $1 \cdot 10^{-13}$ |
| • (кисл.)                                     | $1 \cdot 10^{-15}$  |                                   |                    |
| BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | $2 \cdot 10^{-7}$   | PbCrO <sub>4</sub>                | $1 \cdot 10^{-14}$ |
| BaCO <sub>3</sub>                             | $7 \cdot 10^{-9}$   | PbS                               | $1 \cdot 10^{-29}$ |
| BaCrO <sub>4</sub>                            | $2 \cdot 10^{-10}$  | SrSO <sub>4</sub>                 | $3 \cdot 10^{-7}$  |
| BaSO <sub>4</sub>                             | $1 \cdot 10^{-10}$  | SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $6 \cdot 10^{-8}$  |
| CaSO <sub>4</sub>                             | $6,1 \cdot 10^{-5}$ | SrCO <sub>3</sub>                 | $1 \cdot 10^{-9}$  |
| CaCO <sub>3</sub>                             | $5 \cdot 10^{-9}$   |                                   |                    |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>               | $2 \cdot 10^{-9}$   |                                   |                    |

## Приближенные значения коэффициентов активности

| Ионная сила | В а л е н т н о с т ь |      |      |       |
|-------------|-----------------------|------|------|-------|
|             | 1                     | 2    | 3    | 4     |
| 0           | 1                     | 1    | 1    | 1     |
| 0,001       | 0,97                  | 0,87 | 0,73 | 0,56  |
| 0,002       | 0,95                  | 0,82 | 0,64 | 0,45  |
| 0,005       | 0,93                  | 0,74 | 0,51 | 0,30  |
| 0,01        | 0,90                  | 0,66 | 0,39 | 0,19  |
| 0,02        | 0,87                  | 0,57 | 0,28 | 0,10  |
| 0,05        | 0,81                  | 0,44 | 0,15 | 0,04  |
| 0,10        | 0,76                  | 0,33 | 0,08 | 0,01  |
| 0,20        | 0,70                  | 0,24 | 0,04 | 0,003 |

Логарифмы

| Числа | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|
|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 10    | 0000 | 0043 | 0086 | 0128 | 0170 | 0212 | 0253 | 0294 | 0334 | 0374 | 4                      | 8 | 12 | 17 | 21 | 25 | 29 | 33 | 37 |
| 11    | 0414 | 0453 | 0492 | 0531 | 0569 | 0607 | 0645 | 0682 | 0719 | 0755 | 4                      | 8 | 11 | 15 | 19 | 23 | 27 | 30 | 34 |
| 12    | 0792 | 0828 | 0864 | 0899 | 0934 | 0969 | 1004 | 1038 | 1072 | 1106 | 3                      | 7 | 10 | 14 | 17 | 21 | 24 | 28 | 31 |
| 13    | 1139 | 1173 | 1206 | 1239 | 1271 | 1303 | 1335 | 1367 | 1399 | 1430 | 3                      | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| 14    | 1461 | 1492 | 1523 | 1553 | 1584 | 1614 | 1644 | 1673 | 1703 | 1732 | 3                      | 6 | 9  | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 |
| 15    | 1761 | 1790 | 1818 | 1847 | 1875 | 1903 | 1931 | 1959 | 1987 | 2014 | 3                      | 6 | 8  | 11 | 14 | 17 | 20 | 22 | 25 |
| 16    | 2041 | 2068 | 2095 | 2122 | 2148 | 2175 | 2201 | 2227 | 2253 | 2279 | 3                      | 5 | 8  | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 24 |
| 17    | 2304 | 2330 | 2355 | 2380 | 2405 | 2430 | 2455 | 2480 | 2504 | 2529 | 2                      | 5 | 7  | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 |
| 18    | 2553 | 2577 | 2601 | 2625 | 2648 | 2672 | 2695 | 2718 | 2742 | 2765 | 2                      | 5 | 7  | 9  | 12 | 14 | 16 | 19 | 21 |
| 19    | 2788 | 2810 | 2833 | 2856 | 2878 | 2900 | 2923 | 2945 | 2967 | 2989 | 2                      | 4 | 7  | 9  | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| 20    | 3010 | 3032 | 3054 | 3075 | 3096 | 3118 | 3139 | 3160 | 3181 | 3201 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| 21    | 3222 | 3243 | 3263 | 3284 | 3304 | 3324 | 3345 | 3365 | 3385 | 3404 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 22    | 3424 | 3444 | 3464 | 3483 | 3502 | 3522 | 3541 | 3560 | 3579 | 3598 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| 23    | 3617 | 3636 | 3655 | 3674 | 3692 | 3711 | 3729 | 3747 | 3766 | 3784 | 2                      | 4 | 6  | 7  | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| 24    | 3802 | 3820 | 3838 | 3856 | 3874 | 3892 | 3909 | 3927 | 3945 | 3962 | 2                      | 4 | 5  | 7  | 9  | 11 | 12 | 14 | 16 |
| 25    | 3979 | 3997 | 4014 | 4031 | 4048 | 4065 | 4082 | 4099 | 4116 | 4133 | 2                      | 3 | 5  | 7  | 9  | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 26    | 4150 | 4166 | 4183 | 4200 | 4216 | 4232 | 4249 | 4265 | 4281 | 4298 | 2                      | 3 | 5  | 7  | 8  | 10 | 11 | 13 | 15 |
| 27    | 4314 | 4330 | 4346 | 4362 | 4378 | 4393 | 4409 | 4425 | 4440 | 4456 | 2                      | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 13 | 14 |
| 28    | 4472 | 4487 | 4502 | 4518 | 4533 | 4548 | 4564 | 4579 | 4594 | 4609 | 2                      | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| 29    | 4624 | 4639 | 4654 | 4669 | 4683 | 4689 | 4713 | 4728 | 4742 | 4757 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 12 | 13 |
| 30    | 4771 | 4786 | 4800 | 4814 | 4829 | 4843 | 4857 | 4871 | 4886 | 4900 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 | 13 |
| 31    | 4914 | 4928 | 4942 | 4955 | 4969 | 4983 | 4997 | 5011 | 5024 | 5038 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 | 12 |
| 32    | 5051 | 5065 | 5079 | 5092 | 5105 | 5119 | 5132 | 5145 | 5159 | 5172 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 11 | 12 |
| 33    | 5185 | 5198 | 5211 | 5224 | 5237 | 5250 | 5263 | 5276 | 5289 | 5302 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| 34    | 5315 | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 | 11 |
| 35    | 5441 | 5453 | 5465 | 5478 | 5490 | 5502 | 5514 | 5527 | 5539 | 5551 | 1                      | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 |
| 36    | 5563 | 5575 | 5587 | 5599 | 5611 | 5623 | 5635 | 5647 | 5658 | 5670 | 1                      | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 |
| 37    | 5682 | 5694 | 5705 | 5717 | 5729 | 5740 | 5752 | 5763 | 5775 | 5786 | 1                      | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 38    | 5798 | 5809 | 5821 | 5832 | 5843 | 5855 | 5866 | 5877 | 5888 | 5899 | 1                      | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 39    | 5911 | 5922 | 5933 | 5944 | 5955 | 5966 | 5977 | 5988 | 5999 | 6010 | 1                      | 2 | 3  | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 10 |

## Логарифмы

Продолжение

| Числа | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|----|
|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 40    | 6021 | 6031 | 6042 | 6053 | 6064 | 6075 | 6085 | 6096 | 6107 | 6117 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| 41    | 6128 | 6138 | 6149 | 6160 | 6170 | 6180 | 6191 | 6201 | 6212 | 6222 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 42    | 6232 | 6243 | 6253 | 6263 | 6274 | 6284 | 6294 | 6304 | 6314 | 6325 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 43    | 6335 | 6345 | 6355 | 6365 | 6375 | 6385 | 6395 | 6405 | 6415 | 6425 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 44    | 6435 | 6444 | 6454 | 6464 | 6474 | 6484 | 6493 | 6503 | 6513 | 6522 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 45    | 6532 | 6542 | 6551 | 6561 | 6571 | 6580 | 6590 | 6599 | 6609 | 6618 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |
| 46    | 6628 | 6637 | 6646 | 6656 | 6665 | 6675 | 6684 | 6693 | 6702 | 6712 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8  |
| 47    | 6721 | 6730 | 6739 | 6749 | 6758 | 6767 | 6776 | 6785 | 6794 | 6803 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8  |
| 48    | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |
| 49    | 6902 | 6911 | 6920 | 6928 | 6937 | 6946 | 6955 | 6964 | 6972 | 6981 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |
| 50    | 6990 | 6998 | 7007 | 7016 | 7024 | 7033 | 7042 | 7050 | 7059 | 7067 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |
| 51    | 7076 | 7084 | 7093 | 7101 | 7110 | 7118 | 7126 | 7135 | 7143 | 7152 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |
| 52    | 7160 | 7168 | 7177 | 7185 | 7193 | 7202 | 7210 | 7218 | 7226 | 7235 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7  |
| 53    | 7243 | 7251 | 7259 | 7267 | 7275 | 7284 | 7292 | 7300 | 7308 | 7316 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7  |
| 54    | 7324 | 7332 | 7340 | 7348 | 7356 | 7364 | 7372 | 7380 | 7388 | 7396 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7  |
| 55    | 7404 | 7412 | 7419 | 7427 | 7435 | 7443 | 7451 | 7459 | 7466 | 7474 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7  |
| 56    | 7482 | 7490 | 7497 | 7505 | 7513 | 7520 | 7528 | 7536 | 7543 | 7551 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7  |
| 57    | 7559 | 7566 | 7574 | 7582 | 7589 | 7597 | 7604 | 7612 | 7619 | 7627 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7  |
| 58    | 7634 | 7642 | 7649 | 7657 | 7664 | 7672 | 7679 | 7686 | 7694 | 7701 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7  |
| 59    | 7709 | 7716 | 7723 | 7731 | 7738 | 7745 | 7752 | 7760 | 7767 | 7774 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7  |
| 60    | 7782 | 7789 | 7796 | 7803 | 7810 | 7818 | 7825 | 7832 | 7839 | 7846 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6  |
| 61    | 7853 | 7860 | 7868 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7903 | 7910 | 7917 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6  |
| 62    | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6  |
| 63    | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |
| 64    | 8062 | 8069 | 8075 | 8082 | 8089 | 8096 | 8102 | 8109 | 8116 | 8122 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |
| 65    | 8129 | 8136 | 8142 | 8149 | 8156 | 8162 | 8169 | 8176 | 8182 | 8189 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |
| 66    | 8195 | 8202 | 8209 | 8215 | 8222 | 8228 | 8235 | 8241 | 8248 | 8254 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |
| 67    | 8261 | 8267 | 8274 | 8280 | 8287 | 8293 | 8299 | 8306 | 8312 | 8319 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |
| 68    | 8325 | 8331 | 8338 | 8344 | 8351 | 8357 | 8363 | 8370 | 8376 | 8382 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6  |
| 69    | 8388 | 8395 | 8401 | 8407 | 8414 | 8420 | 8426 | 8432 | 8439 | 8445 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6  |

## Логарифмы

Продолжение

| Числа | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |   |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 70    | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71    | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 72    | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 73    | 8633 | 8639 | 8645 | 8651 | 8657 | 8663 | 8669 | 8675 | 8681 | 8686 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 74    | 8692 | 8698 | 8704 | 8710 | 8716 | 8722 | 8727 | 8733 | 8739 | 8745 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 75    | 8751 | 8756 | 8762 | 8768 | 8774 | 8779 | 8785 | 8791 | 8797 | 8802 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 76    | 8808 | 8814 | 8820 | 8825 | 8831 | 8837 | 8842 | 8848 | 8854 | 8859 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 77    | 8865 | 8871 | 8876 | 8882 | 8887 | 8893 | 8899 | 8904 | 8910 | 8915 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 78    | 8921 | 8927 | 8932 | 8938 | 8943 | 8949 | 8954 | 8960 | 8965 | 8971 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 79    | 8976 | 8982 | 8987 | 8993 | 8998 | 9004 | 9009 | 9015 | 9020 | 9025 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 80    | 9031 | 9036 | 9042 | 9047 | 9053 | 9058 | 9063 | 9069 | 9074 | 9079 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 81    | 9085 | 9090 | 9096 | 9101 | 9106 | 9112 | 9117 | 9122 | 9128 | 9133 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 82    | 9138 | 9143 | 9149 | 9154 | 9159 | 9165 | 9170 | 9175 | 9180 | 9186 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 83    | 9191 | 9196 | 9201 | 9206 | 9212 | 9217 | 9222 | 9227 | 9232 | 9238 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 84    | 9243 | 9248 | 9253 | 9258 | 9263 | 9269 | 9274 | 9279 | 9284 | 9289 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 85    | 9294 | 9299 | 9304 | 9309 | 9315 | 9320 | 9325 | 9330 | 9335 | 9340 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 86    | 9345 | 9350 | 9355 | 9360 | 9365 | 9370 | 9375 | 9380 | 9385 | 9390 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 87    | 9395 | 9400 | 9405 | 9410 | 9415 | 9420 | 9425 | 9430 | 9435 | 9440 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 88    | 9445 | 9450 | 9455 | 9460 | 9465 | 9469 | 9474 | 9479 | 9484 | 9489 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 89    | 9494 | 9499 | 9504 | 9509 | 9513 | 9518 | 9523 | 9528 | 9533 | 9538 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 90    | 9542 | 9547 | 9552 | 9557 | 9562 | 9566 | 9571 | 9576 | 9581 | 9586 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 91    | 9590 | 9595 | 9600 | 9605 | 9609 | 9614 | 9619 | 9624 | 9628 | 9633 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 92    | 9638 | 9643 | 9647 | 9652 | 9657 | 9661 | 9666 | 9671 | 9675 | 9680 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 93    | 9685 | 9689 | 9694 | 9699 | 9703 | 9708 | 9713 | 9717 | 9722 | 9727 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 94    | 9731 | 9736 | 9741 | 9745 | 9750 | 9754 | 9759 | 9763 | 9768 | 9773 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 95    | 9777 | 9782 | 9786 | 9791 | 9795 | 9800 | 9805 | 9809 | 9814 | 9818 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 96    | 9823 | 9827 | 9832 | 9836 | 9841 | 9845 | 9850 | 9854 | 9859 | 9863 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 97    | 9868 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98    | 9912 | 9917 | 9921 | 9926 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 99    | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9991 | 9996 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |

## Антилогарифмы

| Логарифмы | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |   |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .00       | 1000 | 1002 | 1005 | 1007 | 1009 | 1012 | 1014 | 1016 | 1019 | 1021 | 0                      | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .01       | 1023 | 1026 | 1028 | 1030 | 1033 | 1035 | 1038 | 1040 | 1042 | 1045 | 0                      | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .02       | 1047 | 1050 | 1052 | 1054 | 1057 | 1059 | 1062 | 1064 | 1067 | 1069 | 0                      | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .03       | 1072 | 1074 | 1076 | 1079 | 1081 | 1084 | 1086 | 1089 | 1091 | 1094 | 0                      | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .04       | 1096 | 1099 | 1102 | 1104 | 1107 | 1109 | 1112 | 1114 | 1117 | 1119 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .05       | 1122 | 1125 | 1127 | 1130 | 1132 | 1135 | 1138 | 1140 | 1143 | 1146 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .06       | 1148 | 1151 | 1153 | 1156 | 1159 | 1161 | 1164 | 1167 | 1169 | 1172 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .07       | 1175 | 1178 | 1180 | 1183 | 1186 | 1189 | 1191 | 1194 | 1197 | 1199 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .08       | 1202 | 1205 | 1208 | 1211 | 1213 | 1216 | 1219 | 1222 | 1225 | 1227 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .09       | 1230 | 1233 | 1236 | 1239 | 1242 | 1245 | 1247 | 1250 | 1253 | 1256 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .10       | 1259 | 1262 | 1265 | 1268 | 1271 | 1274 | 1276 | 1279 | 1282 | 1285 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .11       | 1288 | 1291 | 1294 | 1297 | 1300 | 1303 | 1306 | 1309 | 1312 | 1315 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .12       | 1318 | 1321 | 1324 | 1327 | 1330 | 1334 | 1337 | 1340 | 1343 | 1346 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .13       | 1349 | 1352 | 1355 | 1358 | 1361 | 1365 | 1368 | 1371 | 1374 | 1377 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .14       | 1380 | 1384 | 1387 | 1390 | 1393 | 1396 | 1400 | 1403 | 1406 | 1409 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .15       | 1413 | 1416 | 1419 | 1422 | 1426 | 1429 | 1432 | 1435 | 1439 | 1442 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .16       | 1445 | 1449 | 1452 | 1455 | 1459 | 1462 | 1466 | 1469 | 1472 | 1476 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .17       | 1479 | 1483 | 1486 | 1489 | 1493 | 1496 | 1500 | 1503 | 1507 | 1510 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .18       | 1514 | 1517 | 1521 | 1524 | 1528 | 1531 | 1535 | 1538 | 1542 | 1545 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .19       | 1549 | 1552 | 1556 | 1560 | 1563 | 1567 | 1570 | 1574 | 1578 | 1581 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .20       | 1585 | 1589 | 1592 | 1596 | 1600 | 1603 | 1607 | 1611 | 1614 | 1618 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .21       | 1622 | 1626 | 1629 | 1633 | 1637 | 1641 | 1644 | 1648 | 1652 | 1656 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .22       | 1660 | 1663 | 1667 | 1671 | 1675 | 1679 | 1683 | 1687 | 1690 | 1694 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .23       | 1698 | 1702 | 1706 | 1710 | 1714 | 1718 | 1722 | 1726 | 1730 | 1734 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .24       | 1738 | 1742 | 1746 | 1750 | 1754 | 1758 | 1762 | 1766 | 1770 | 1774 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .25       | 1778 | 1782 | 1786 | 1791 | 1795 | 1799 | 1803 | 1807 | 1811 | 1816 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .26       | 1820 | 1824 | 1828 | 1832 | 1837 | 1841 | 1845 | 1849 | 1854 | 1858 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .27       | 1862 | 1866 | 1871 | 1875 | 1879 | 1884 | 1888 | 1892 | 1897 | 1901 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .28       | 1905 | 1910 | 1914 | 1919 | 1923 | 1928 | 1932 | 1936 | 1941 | 1945 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .29       | 1950 | 1954 | 1959 | 1963 | 1968 | 1972 | 1977 | 1982 | 1986 | 1991 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .30       | 1995 | 2000 | 2004 | 2009 | 2014 | 2018 | 2023 | 2028 | 2032 | 2037 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .31       | 2042 | 2046 | 2051 | 2056 | 2061 | 2065 | 2070 | 2075 | 2080 | 2084 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .32       | 2089 | 2094 | 2099 | 2104 | 2109 | 2113 | 2118 | 2123 | 2128 | 2133 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .33       | 2138 | 2143 | 2148 | 2153 | 2158 | 2163 | 2168 | 2173 | 2178 | 2183 | 0                      | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .34       | 2188 | 2193 | 2198 | 2203 | 2208 | 2213 | 2218 | 2223 | 2228 | 2234 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |

## Антилогарифмы

Продолжение

| Логарифмы | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |    |  |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|----|--|
|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .35       | 2239 | 2244 | 2249 | 2254 | 2259 | 2265 | 2270 | 2275 | 2280 | 2286 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5  |  |
| .36       | 2291 | 2296 | 2301 | 2307 | 2312 | 2317 | 2323 | 2328 | 2333 | 2339 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5  |  |
| .37       | 2344 | 2350 | 2355 | 2360 | 2366 | 2371 | 2377 | 2382 | 2388 | 2393 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5  |  |
| .38       | 2399 | 2404 | 2410 | 2415 | 2421 | 2427 | 2432 | 2438 | 2443 | 2449 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5  |  |
| .39       | 2455 | 2460 | 2466 | 2472 | 2477 | 2483 | 2489 | 2495 | 2500 | 2506 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5  |  |
| .40       | 2512 | 2518 | 2523 | 2529 | 2535 | 2541 | 2547 | 2553 | 2559 | 2564 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5  |  |
| .41       | 2570 | 2576 | 2582 | 2588 | 2594 | 2600 | 2606 | 2612 | 2618 | 2624 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5  |  |
| .42       | 2630 | 2636 | 2642 | 2649 | 2655 | 2661 | 2667 | 2673 | 2679 | 2685 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6  |  |
| .43       | 2692 | 2698 | 2704 | 2710 | 2716 | 2723 | 2729 | 2735 | 2742 | 2748 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6  |  |
| .44       | 2754 | 2761 | 2767 | 2773 | 2780 | 2786 | 2793 | 2799 | 2805 | 2812 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6  |  |
| .45       | 2818 | 2825 | 2831 | 2838 | 2844 | 2851 | 2858 | 2864 | 2871 | 2877 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |  |
| .46       | 2884 | 2891 | 2897 | 2904 | 2911 | 2917 | 2924 | 2931 | 2938 | 2944 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |  |
| .47       | 2951 | 2958 | 2965 | 2972 | 2979 | 2985 | 2992 | 2999 | 3006 | 3013 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6  |  |
| .48       | 3020 | 3027 | 3034 | 3041 | 3048 | 3055 | 3062 | 3069 | 3076 | 3083 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6  |  |
| .49       | 3090 | 3097 | 3105 | 3112 | 3119 | 3126 | 3133 | 3141 | 3148 | 3155 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6  |  |
| .50       | 3162 | 3170 | 3177 | 3184 | 3192 | 3199 | 3206 | 3214 | 3221 | 3228 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7  |  |
| .51       | 3236 | 3243 | 3251 | 3258 | 3266 | 3273 | 3281 | 3289 | 3296 | 3304 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7  |  |
| .52       | 3311 | 3319 | 3327 | 3334 | 3342 | 3350 | 3357 | 3365 | 3373 | 3381 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7  |  |
| .53       | 3388 | 3396 | 3404 | 3412 | 3420 | 3428 | 3436 | 3443 | 3451 | 3459 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7  |  |
| .54       | 3467 | 3475 | 3483 | 3491 | 3499 | 3508 | 3516 | 3524 | 3532 | 3540 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7  |  |
| .55       | 3548 | 3556 | 3565 | 3573 | 3581 | 3589 | 3597 | 3606 | 3614 | 3622 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7  |  |
| .56       | 3631 | 3639 | 3648 | 3656 | 3664 | 3673 | 3681 | 3690 | 3698 | 3707 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |  |
| .57       | 3715 | 3724 | 3733 | 3741 | 3750 | 3758 | 3767 | 3776 | 3784 | 3793 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |  |
| .58       | 3802 | 3811 | 3819 | 3828 | 3837 | 3846 | 3855 | 3864 | 3873 | 3882 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  |  |
| .59       | 3890 | 3899 | 3908 | 3917 | 3926 | 3936 | 3945 | 3954 | 3963 | 3972 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8  |  |
| .60       | 3981 | 3990 | 3999 | 4009 | 4018 | 4027 | 4036 | 4046 | 4055 | 4064 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8  |  |
| .61       | 4074 | 4083 | 4093 | 4102 | 4111 | 4121 | 4130 | 4140 | 4150 | 4159 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .62       | 4169 | 4178 | 4188 | 4198 | 4207 | 4217 | 4227 | 4236 | 4246 | 4256 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .63       | 4266 | 4276 | 4285 | 4295 | 4305 | 4315 | 4325 | 4335 | 4345 | 4355 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .64       | 4365 | 4375 | 4385 | 4395 | 4406 | 4416 | 4426 | 4436 | 4446 | 4457 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .65       | 4467 | 4477 | 4487 | 4498 | 4508 | 4519 | 4529 | 4539 | 4550 | 4560 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9  |  |
| .66       | 4571 | 4581 | 4592 | 4603 | 4613 | 4624 | 4634 | 4645 | 4656 | 4667 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 |  |
| .67       | 4677 | 4688 | 4699 | 4710 | 4721 | 4732 | 4742 | 4753 | 4764 | 4775 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |  |
| .68       | 4786 | 4797 | 4808 | 4819 | 4831 | 4842 | 4853 | 4864 | 4875 | 4887 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |  |
| .69       | 4898 | 4909 | 4920 | 4932 | 4943 | 4955 | 4966 | 4977 | 4989 | 5000 | 1                      | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |  |



## Антилогарифмы

Продолжение

| Логарифмы | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |    |    |    |    |    |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|----|----|----|----|----|
|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .70       | 5012 | 5023 | 5035 | 5047 | 5058 | 5070 | 5082 | 5093 | 5105 | 5117 | 1                      | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 11 |
| .71       | 5129 | 5140 | 5152 | 5164 | 5176 | 5188 | 5200 | 5212 | 5224 | 5236 | 1                      | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 |
| .72       | 5248 | 5260 | 5272 | 5284 | 5297 | 5309 | 5321 | 5333 | 5376 | 5358 | 1                      | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 |
| .73       | 5370 | 5383 | 5395 | 5408 | 5420 | 5433 | 5445 | 5458 | 5470 | 5483 | 1                      | 3 | 4 | 5 | 6  | 8  | 9  | 10 | 11 |
| .74       | 5495 | 5508 | 5521 | 5534 | 5546 | 5559 | 5572 | 5585 | 5598 | 5610 | 1                      | 3 | 4 | 5 | 6  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| .75       | 5623 | 5636 | 5649 | 5662 | 5675 | 5689 | 5702 | 5715 | 5728 | 5741 | 1                      | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| .76       | 5754 | 5768 | 5781 | 5794 | 5808 | 5821 | 5834 | 5848 | 5861 | 5875 | 1                      | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 9  | 11 | 12 |
| .77       | 5888 | 5902 | 5916 | 5929 | 5943 | 5957 | 5970 | 5984 | 5998 | 6012 | 1                      | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 10 | 11 | 12 |
| .78       | 6026 | 6039 | 6053 | 6067 | 6081 | 6095 | 6109 | 6124 | 6138 | 6152 | 1                      | 3 | 4 | 6 | 7  | 8  | 10 | 11 | 13 |
| .79       | 6166 | 6180 | 6194 | 6209 | 6223 | 6237 | 6252 | 6266 | 6281 | 6295 | 1                      | 3 | 4 | 6 | 7  | 9  | 10 | 11 | 13 |
| .80       | 6310 | 6324 | 6339 | 6353 | 6368 | 6383 | 6397 | 6412 | 6427 | 6442 | 1                      | 3 | 4 | 6 | 7  | 9  | 10 | 12 | 13 |
| .81       | 6457 | 6471 | 6486 | 6501 | 6516 | 6531 | 6546 | 6561 | 6577 | 6592 | 2                      | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| .82       | 6607 | 6622 | 6637 | 6653 | 6668 | 6683 | 6699 | 6714 | 6730 | 6745 | 2                      | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| .83       | 6761 | 6776 | 6792 | 6808 | 6823 | 6839 | 6855 | 6871 | 6887 | 6902 | 2                      | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 13 | 14 |
| .84       | 6918 | 6934 | 6950 | 6966 | 6982 | 6998 | 7015 | 7031 | 7047 | 7063 | 2                      | 3 | 5 | 6 | 8  | 10 | 11 | 13 | 15 |
| .85       | 7079 | 7096 | 7112 | 7129 | 7145 | 7161 | 7178 | 7194 | 7211 | 7228 | 2                      | 3 | 5 | 7 | 8  | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .86       | 7244 | 7261 | 7278 | 7295 | 7311 | 7328 | 7345 | 7362 | 7379 | 7396 | 2                      | 3 | 5 | 7 | 8  | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .87       | 7413 | 7430 | 7447 | 7464 | 7482 | 7499 | 7516 | 7534 | 7551 | 7568 | 2                      | 3 | 5 | 7 | 9  | 10 | 12 | 14 | 16 |
| .88       | 7586 | 7603 | 7621 | 7638 | 7656 | 7674 | 7691 | 7709 | 7727 | 7745 | 2                      | 4 | 5 | 7 | 9  | 11 | 12 | 14 | 16 |
| .89       | 7762 | 7780 | 7798 | 7816 | 7834 | 7852 | 7870 | 7889 | 7907 | 7925 | 2                      | 4 | 5 | 7 | 9  | 11 | 13 | 14 | 16 |
| .90       | 7943 | 7962 | 7980 | 7998 | 8017 | 8035 | 8054 | 8072 | 8091 | 8110 | 2                      | 4 | 6 | 7 | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .91       | 8128 | 8147 | 8166 | 8185 | 8204 | 8222 | 8241 | 8260 | 8279 | 8299 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .92       | 8318 | 8337 | 8356 | 8375 | 8395 | 8414 | 8433 | 8453 | 8472 | 8492 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| .93       | 8511 | 8531 | 8551 | 8570 | 8590 | 8610 | 8630 | 8650 | 8670 | 8690 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .94       | 8710 | 8730 | 8750 | 8770 | 8790 | 8810 | 8831 | 8851 | 8872 | 8892 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .95       | 8913 | 8933 | 8954 | 8974 | 8995 | 9016 | 9036 | 9057 | 9078 | 9099 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 17 | 19 |
| .96       | 9120 | 9141 | 9162 | 9183 | 9204 | 9226 | 9247 | 9268 | 9290 | 9311 | 2                      | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| .97       | 9333 | 9354 | 9376 | 9397 | 9419 | 9441 | 9462 | 9484 | 9506 | 9528 | 2                      | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 20 |
| .98       | 9550 | 9572 | 9594 | 9616 | 9638 | 9661 | 9683 | 9705 | 9727 | 9750 | 2                      | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| .99       | 9772 | 9795 | 9817 | 9840 | 9863 | 9886 | 9908 | 9931 | 9954 | 9977 | 2                      | 5 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 | 20 |

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция осадками 61, 397
  - газов 518
- Азот 558—560, 592; см. также Нитраты и Нитриты
  - определение в органических веществах 332
- Азотнокислое серебро, титр 401
- Аккумуляторы 425, 426
- Активность ионов 68, 75 и сл., 297, 626
- Алюминиевые сплавы 618, 619
- Алюминий, определение 41, 590
  - определение в силикате 497
  - — — стали 618
  - — колориметрическое 496
  - — объемным методом 153 и сл., 220, 385
  - — осаждением аммиаком 148 и сл.
- Аммиак, кривые титрования 288
  - определение колориметрическое 503 и сл.
  - — объемным методом 221
  - плотность растворов 624
  - применение в весовом анализе 35
  - — титрование 332
- Аммоний фтористый, реактив 603
- Аммонийные соли 220
- Аморфные осадки 55
- Амперометрическое титрование 466 и сл.
  - — кривые 467
- Амфотерные ионы 601
- Анализ, воспроизводимость 21, 310
  - сложного вещества 43, 613; см. также по объектам анализа
  - точность 19
  - физико-химический 18
- Аналитические группы, расположение в Периодической системе 604—611
- Аргентометрия 400—404
  - приготовление рабочего раствора 400 и сл.
- Аскарит 576
- Аспиратор 526
- Ацетатный раствор (стандартный) 444
- Барий, методы определения 589
  - — — весовой 41, 145
  - — — объемный 219
- Бериллий 588
- Биметаллическая пара 448
- Бихромат, определение 372, 373, 449
  - применение 371, 379
- Бихроматом калия титрование 379
- Боксит, схема анализа 615
- Бор 590
- Бром 43, 222, 404, 405, 594
- Бромат калия, применение 384
- Броматометрия 217, 378
- Бронзы 618
- Буферные растворы 65, 276, 286, 509
- Бюретки для газового анализа 527, 529
  - для объемного анализа 211, 233, 234, 238 и сл., 242
  - проверка калибровки 240
- Вайтограф 110, 112
- Ванадатометрия 217
- Ванадий 221, 380, 383, 502 (колор.), 593, 618
- Весовой анализ 14
  - — методы 29 и сл.
  - — множители 620
  - — приемы 52 и сл.
  - — расчет 197, 201 и сл.
  - — реакции и реактивы 33
  - — теория 48
- Весы 82 и сл.
  - автоматические АДВ-200, 110—112
  - микроаналитические ВМ-20 113
  - различные системы 110
  - технические 115
  - установка 88
  - чувствительность 85 и сл., 95
- Взвешивание 82 и сл., 94—103
  - на неравноплечных весах 106

- Взвешивание, поправка на вес воздуха 109  
— правила 100 и сл.  
Висмут, методы определения 42, 221, 502, 593  
Влажность см. Вода  
Внутрикомплексные соединения 37 и сл., 39  
Вода, определение 190, 198  
— анализ 617  
Водород, определение 551—553  
Водородные ионы см. Концентрация водородных ионов  
— влияние на реакции окисления-восстановления 343 и сл.  
Водородный показатель 271  
Водородный электрод 443  
Воздух, определение содержания вредных примесей 545, 560, 561, 562  
Вольт-амперная кривая 454, 459, 460  
Вольфрам 43, 594  
Газоанализатор см. Газовые аппараты  
Газоанализаторы автоматические 545, 546, 547  
Газовые аппараты для малых концентраций 545  
— — ВТИ 538, 543, 572  
— — Гемпеля 538, 568  
— — Орса 541  
— законы 520 и сл.  
— часы 530, 531  
Газовый анализ 17, 578 и сл.  
Газометр 526, 530  
Газообъемный (волюмометрический) анализ 518, 519, 522, 546, 574  
Газы, анализ 518—582  
— — взятие пробы 525, 526  
— — методом адсорбции 519, 533, 549  
— — — сжигания 536, 538  
— — измерение объема 527  
— коэффициент сжатия 522  
— полумикроанализ 529  
— растворимость в воде 524  
— совместимые и несовместимые в смесях 548  
Галлий 590  
Галоиды 43, 387 и сл., 404  
Гальванометр 483  
Германий 591  
Гидролиз 71, 277, 279, 281  
Гидроокиси 598, 602  
— pH выделения 599 и сл.  
Грам-эквивалент 253; см. Эквивалентный вес  
Гусарик 90 и сл., 99  
Декантация 77, 133  
Демпфер 111, 112  
Дистилляция 609  
Диметилглиоксим, реактив 38, 39  
Диссоциация индикатора 298  
— кислот, константа 279  
Диффузионный ток 454  
Едкий натр, анализ 617  
— — определение кондуктометрическое 452, 453  
— — — в смеси с содой 326 и сл.  
— — — объемным методом 323  
— — плотность раствора 624  
— — приготовление рабочего раствора 315  
Едкое кали см. Едкий натр  
Железные руды, анализ 615  
Железо, методы определения 595, 596, 619  
— — — весовой 43, 179  
— — — колориметрический 498 и сл.  
— — — объемный 223, 359 и сл., 379  
Жесткость воды, определение 329  
Журнал см. Запись  
Запись определения титра растворов 322 и сл.  
— результатов анализа 142 и сл., 190  
— измерений 27  
Затворная жидкость в газовых аппаратах 524 и сл.  
Золото 41, 588  
Известняк анализ 45, 199, 200  
Измерительные сосуды 238 и сл.  
Индий 590  
Индикаторные методы определения pH 510  
Индикаторный электрод 446  
Индикаторы 212, 230  
— адсорбционные 404  
— для реакции нейтрализации 298—308, 311  
— — — окисления-восстановления 355  
— — — осаждения 394—404  
— смешанные 303  
Индифферентный электролит 462  
Иод 43, 222, 595  
— раствора определение титра 371 и сл.  
— — 0,1 н. приготовление 370

- Иодокрахмальная реакция, чувствительность 373  
 Иодометрия 217, 369—377  
 Иониты 333  
 Ионная сила 76  
 Ионное произведение воды 269  
 Ископаемые угли, анализ 616
- Кадмий 41, 219, 589  
 — определение в свинце 466  
 — — — цинке 439  
 Калий, определение 40, 194, 218 и сл., 588  
 — солей анализ 614, 615  
 Каломелевые электроды 440  
 Кальций, методы определения 589  
 — — — весовой 41, 155  
 — — — объемный 219, 367  
 — определение в присутствии магния 166—172  
 Каменный уголь, анализ 47, 616  
 Карбонат аммония (реактив) 36, 603  
 Карбонатные породы, анализ 574, 614  
 Карбонаты 574  
 Кислород, определение 42, 221, 550, 551, 593  
 Кислоты, анализ 617  
 — определение 323—325, 446  
 — плотность раствора 622  
 — применение в весовом анализе 34  
 — рабочие растворы 315  
 — степень диссоциации 279  
 Кобальт 43, 223, 596, 618  
 Колбы мерные 234, 243  
 Коллоидные растворы 72, 173, 396  
 Колориметрия 470—494  
 — влияние различных факторов 477—481  
 — применение 494—511  
 — теоретические основы 473 и сл.  
 Колориметры 481 и сл., 485  
 Компаратор 511, 512  
 Комплексообразования метод 398  
 Кондуктометрическое титрование 450—453  
 Константа нестойкости 399  
 Константы диссоциации кислот 279  
 — — — и оснований 625  
 Контрольные определения 27  
 Концентрация водородных ионов (pH) 271  
 — — — буферных растворов 509  
 — — — вычисления 279 и сл., 313  
 — — — определение колориметрическое 508 и сл.  
 — — — — потенциометрическое 440 и сл.
- Концентрация водородных ионов (pH), определение с водородным электродом 443  
 — — — — хингидроном 444  
 — рабочего раствора, вычисление 263  
 Коэффициент полезного действия тока 410  
 Кремний 617, 619; см. Кремнекислота  
 Кремнекислота 42, 183 и сл., 192, 220, 505 (колор.), 591  
 Кривая титрования двухвалентного железа 349  
 — — многоосновной кислоты 291  
 — — сильной кислоты 272 и сл.  
 — — слабой кислоты 285  
 — — соды 292  
 — хлор-ионов 391  
 Кривые титрования кондуктометрического 453  
 — — потенциометрического 447  
 — — уравнения 293, 353, 392  
 Купферон 38, 39, 605
- Лакмус 298, 299, 300  
 Латуни 618  
 Легированная сталь 618  
 Литий 588  
 Литр истинный 231  
 — нормальный 232  
 Люмен 487
- Магний, методы определения 589, 619  
 — — — весовой 330 и сл.  
 — — — — объемный 219  
 — определение в присутствии кальция 171, 172  
 — — — осаждением оксином 167, 168  
 — — — — фосфатом 160 и сл., 163  
 Магния группа 612  
 Марганец, методы определения 595, 618, 619  
 — — — весовой 43  
 — — — колориметрический 495  
 — — — — объемный 222  
 — — — окисления-восстановления 380 и сл.  
 — — — — полярографический 455, 466
- Медь, методы определения 439, 466, 588, 615, 618, 619  
 — — — весовой 40  
 — — — — иодометрический 376, 497  
 — — — — колориметрический 497, 498  
 — — — — объемный 219  
 — — — — определение аммиачным способом 497

- Медь, определение электролизом 429  
     и сл., 436  
     — подгруппа 611  
 Мензурка 234  
 Меркуриметрия 404—406  
 Метан, определение сжиганием 522, 557, 558  
 Метиловый оранжевый 298, 300, 301  
 Метод абсорбционный 549  
     — адсорбционный 549  
     — внутреннего электролиза 437—440  
     — газообъемный 574 и сл.  
     — Гей-Люссака 216  
     — качаний 99  
     — колориметрический см. Методы оптические  
     — колориметрического титрования 472  
     — комплексообразования 388, 398  
     — кондуктометрический 450  
     — косвенный (весового анализа) 575  
     — Кьельдаля для определения азота 333  
     — Мора определения точки эквивалентности 216  
     — нейтрализации, задачи 262  
     — — применение 215, 315—335  
     — — теория 268 и сл.  
     — обратного титрования 401  
     — окисления-восстановления, задачи 265, 266  
     — — — применение 216, 356 и сл.  
     — — — теория 335—356  
     — осаждения и комплексообразования, задачи 267  
     — — — — применение 400—406  
     — — — — теория 387—400  
     — полярографический 454—469, 585  
     — потенциометрического титрования 448  
     — разбавления 472  
     — Смита, определение щелочей в силикатах 194  
     — стандартных серий 471  
     — хроматографический 610  
     — шкалы окрасок 472  
 Методы весового определения элементов 40—43  
     — газового анализа 518 и сл., 549  
     — объемного определения различных элементов 211 и сл., 218 и сл.  
     — определения элементов 588—596  
     — — — общий обзор 584—619  
     — оптические 470—517  
     — разделения элементов 597—612  
     — электрохимические 407—469  
 Микровесы с кварцевой нитью 114  
 Микрогазовый анализ 529  
 Микрометод 584; см. также Полу-микроанализ  
 Мицеллы 73  
 Многоосновные кислоты, титрование 325  
     — основания, титрование 325  
 Множители весового анализа 620  
 Молибден 43, 222, 377, 594, 618  
 Молярность 251  
     — растворов 252  
 Мочевина, реактив 38, 602  
 Мышьяк, методы определения 592, 618  
     — — — весовой 42  
     — — — колориметрический 507  
     — — — объемный 221, 374  
     — подгруппа 611  
 Навески взятие 127, 128  
     — растворение 51 и сл., 129  
     — расчет 126  
 Натрий, определение 40, 193, 218, 588  
 Натрия фосфат см. Фосфат натрия  
 Нефелометрия 512, 513  
 Никельдиметилглиоксим 37, 39  
 Никель, определение 43, 223, 466, 596, 618, 619  
     — — электролизом 432 и сл.  
 Никеля и меди разделение 436  
 Ниобий 593  
 Нитраты 332  
 Нитриты 364, 504  
 $\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол 37, 38, 39  
 Нитрометр шаровой 578, 579  
 Нормальность 253—257  
 Нормальный потенциал 415 и сл.  
     — раствор 253  
     — элемент Вестона 442  
 Нулевая точка, проверка 94  
 Нулевой (холостой) опыт 27  
 Нуль-инструмент 443  
 Объемный анализ 14, 17, 211 и сл., 215, 584, 608  
     — — задачи 261 и сл.  
     — — общие приемы 223 и сл.  
     — — ошибки 245, 246  
     — — расчеты 247 и сл., 261 и сл.  
 Объемов измерение 231 и сл.  
 Окись углерода 551, 552  
 Окисления-восстановления реакции 339 и сл., 605  
     — — — влияние ионов H 343 и сл.  
     — — — обратимость 344 и сл.  
     — — — скорость 340

- Окислители, определение по хлору 377  
 Окислительно-восстановительный потенциал 345, 607  
 Оксалат аммония, реактив 35, 169, 603  
 Оксихиолин (оксин), реактив 38, 153, 384, 603  
 Олово 42, 220, 591, 618  
 Органические кислоты 37  
 — реактивы 36 и сл.  
 Осадок, высушивание 137, 143  
 — загрязнение 61, 397  
 — перенесение 134  
 — прокаливание 81, 166  
 — промывание 76 и сл., 137  
 — растворимость 66 и сл.  
 — старение 58  
 — строение 55 и сл.  
 — переосаждение 66  
 — созревание 60  
 — фильтрование 76 и сл.  
 Осадков чистых получение 61 и сл.  
 Осаждение 130  
 Осмий 596  
 Ошибка анализа 24  
 — измерения 19 и сл.  
 — титрования 308, 348 и сл.  
 — — формулы для вычисления 311, 354, 393  
 Палладий 596  
 Перенапряжение 417  
 Перманганат, определение титра 225, 357 и сл.  
 Перманганатометрия 216, 356—369  
 — рабочий раствор, приготовление 356  
 Персульфат аммония, реактив 380 и сл.  
 Пипетка взрывная 536  
 — Гемпеля 534  
 — для пробы газа 525  
 — для сжигания газа 535, 538  
 Пипетки 234, 244  
 — газовые 533—535  
 Пиридин, реактив 38, 602  
 Пирит, анализ 46, 616  
 Пирролизит 377  
 Плавиновая кислота, реактив 603  
 Платина 43, 223, 596  
 Платиновые металлы, определение 223  
 — тигли 122  
 — электроды Винклера 427  
 Погрешность титрования 310  
 Полиметаллические руды, анализ 615  
 Полумикроанализ 584  
 — весовой 113, 124  
 Полумикроанализ газовый 529, 538, 572  
 — объемный 242, 321, 372, 403  
 — электроанализ 429  
 Полуторные окислы 192, 602  
 Полярограф автоматический 456  
 — визуальный 458  
 Полярографические определения, примеры 465 и сл.  
 Полярографический анализ, условия 462 и сл.  
 — метод 454—467, 585  
 — — теоретические основы 459  
 Полярометр см. Полярограф  
 Полярометрическое титрование см. Амперометрическое титрование  
 Поправка к результатам измерения 19, 107  
 Посуда для весового анализа 115  
 — — микроанализа 124  
 — — объемного анализа, калибровка и проверка 236  
 — — — очистка 235  
 Потенциал нормальный 415—419  
 — полуволн 461  
 — разложения 419  
 — электродный 411  
 Потенциометр 483  
 Потенциометрическое титрование 446—450, 609  
 — — методы 448  
 Прибор для внутреннего электролиза 438  
 — Лурье 438  
 — Чернихова 438  
 Приборы газового анализа см. Газовый анализ  
 — для измерения объемов газов 527 и сл.  
 — для отбора проб газа 524 и сл.  
 — для электроанализа 425  
 Произведение растворимости 68, 389, 626  
 Прокаливание 81, 138—143  
 — определение потери (п. п.) 200  
 Промывалка 118  
 Промывание 76, 137 и сл.  
 Промывная жидкость 79 и сл.  
 Рабочий раствор, концентрация (титр) 212, 224  
 — — — вычисление (задачи) 260 и сл.  
 — — — исходные вещества, определение 227  
 — — — приготовление 315 и сл., 356, 369, 401, 404

- Равноплечность весов, проверка 106  
Разделение элементов 422, 597—612  
Разновес 89, 103, 104  
Растворение вещества 51  
Растворимость вещества 52  
— осадка 66 и сл., 70, 75  
Растворы пересыщенные 69  
— рабочие см Рабочий раствор  
Расчет анализа весового 197, 201  
— газового 570, 581  
— колориметрического 492 и сл.  
— объемного 247 и сл.  
— электроанализа 436  
Реагирующие объемы, вычисление 264  
Реактив Несслера 504  
— Циммермана-Рейнгарда 360  
Реактивы 33 и сл., 227, 397  
Реакции нейтрализации 584  
— окисления-восстановления 584, 605—609  
— осаждения 584, 597 и сл.  
— аммиаком 601 и сл.  
— обратимость 389  
Редкие земли 590  
Редуктор 362  
Рений 595  
Реометры 531—533  
Родий 596  
Ртуть 41, 219, 502, 589  
Ртутные соли, применение в объемном анализе 405  
Руды 176, 615, 616  
Рутений 596  
  
Светильный газ, анализ 566—573  
— — — аппарат ВТИ 543 и сл.  
— — — Гемпеля 538—540  
— — — методом сжигания (взрывания) 566 и сл.  
— — — полумикрометодом 572  
Свинец, методы определения 591, 592, 615, 618  
— — — весовой 42  
— — — колориметрический 373, 501  
— — — объемный 220  
— — — полярографический 466, 468  
— — электролиза 434 и сл.  
— металлический, анализ 466  
Селен 593  
Селеновый фотоэлемент 487  
Селитра, анализ 578, 579  
Сера, анализ 616  
— методы определения 43, 221, 593  
— определение в пирите 176 и сл., 616  
Сера, определение в стали 217, 617  
— — — угле 181 и сл.  
Серебро, методы определения 588  
— — — весовой 40, 176  
— — — объемный 219, 387  
Серная кислота, определение титра 225  
Сероводород, применение в весовом анализе 35  
Силикат, анализ 44, 191 и сл., 613  
— — — определение  $\text{SiO}_2$  192  
— — — кальция и магния 193  
— — — полуторных окислов 192, 602  
— — — щелочей 193 и сл.  
— — — пример записи 190  
Сильные кислоты, плотность 622, 623  
— — титрование 323  
— — основания, титра определение 323  
Синильная кислота, определение в воздухе 562  
Скачок титрования 448  
Слабые кислоты, титрование 324  
— — основания, титрование 324  
Сложные вещества, методы весового анализа 43 и сл., 597—619  
Смесь Эшка 181  
Сода 36, 320  
— кривая титрования 292  
— смеси со щелочью 326  
— — с  $\text{NaHCO}_3$  328  
Солевая ошибка 447  
Соль Мора, установление титра 449  
Соляная кислота, определение концентрации 320  
— — титрование раствором едкого натра 273—276  
Сосуды с поглотителями газов 533, 534, 535  
Спектр элементов 514, 515  
Спектральная линия 515  
Спектральные аппараты 515, 516  
Спектральный анализ 514, 515 и сл., 585  
Спектрофотометрическая кривая 486  
Сплавы 617  
Средняя проба 48, 125  
Сталь легированная 381, 618  
— нелегированная 381, 617  
— определение углерода 577, 578, 617  
Стандартные образцы 27  
Стекланный электрод 445  
Стилоскоп 516  
Стронций 41, 589  
Сульфат-ион ( $\text{SO}_4^{4-}$ ), определение 334, 373 и сл.  
Сурьма 42, 221, 592, 618



- Таллий 590  
Тантал 593  
Теллур 593  
Тигли 119 и сл.  
— платиновые 121, 122  
— подготовка к прокаливанию 138 и сл.  
— фарфоровые 121  
— фильтровальные 120  
Тиосульфат, определение титра 225, 371 и сл.  
Титан, методы определения 591, 618  
— — — весовой 42  
— — — колориметрический 494  
— — — объемный 220  
Титр по определяемому веществу 250  
— — рабочему веществу 248, 249  
— рабочего раствора, определение 224 и сл.  
— раствора (концентрация) 223 и сл.  
— установленный 241  
Титрование амперометрическое 466 и сл.  
— заместителя 213, 214, 230  
— кислот 446  
— колориметрическое 440, 450 и сл.  
— кондуктометрическое 440  
— конечной точки определение 449  
— косвенное, расчеты 258, 259  
— кривые 272—292, 348, 380  
— многоосновных кислот 289, 307  
— некомпенсационное 449  
— обратное 214, 230  
— окислителей 447  
— осаждаемых ионов 447 и сл.  
— ошибка 205, 308, 348 и сл.  
— погрешность 310, 311  
— потенциометрическое 440  
— — кислот и щелочей 446  
— — окислителей и восстановителей 447 и сл.  
— приемы 241  
— с адсорбционными индикаторами 404  
— сильной кислоты сильной щелочью 268 и сл., 305  
— — — — — выбор индикатора 306  
— слабой кислоты сильной щелочью 276—285  
— — щелочи сильной кислотой 286, 287  
— — — — — выбор индикатора 307  
— HCl 318  
— скачок 275, 305, 448  
— уравнивания кривых 293, 353, 392  
Титрование, формулы для вычисления ошибок 311, 354, 393  
— щелочей 446, 447  
Титрованный раствор 223, 404; см. также Рабочий раствор  
Тока сила и плотность 419 и сл.  
Топочный газ, анализ абсорбционным методом 563 и сл.  
— — — с аппаратом Орса 538, 541, 542, 564—566  
— — — — — Гемпеля 538, 539, 568—572  
— — — — — технический анализ 545  
Торий 591  
Точка нейтральности 278  
— титрования (конечная) 449  
— эквивалентности 212, 218, 227 и сл., 278, 290  
Точность вычислений 26  
— количественного анализа 19  
Углеводороды 554—558  
Углекислота, определение в карбонатах 574—577  
Углекислый газ, 549  
Углерод 41, 220, 591  
— определение в стали и чугунах 577, 578  
Уголь ископаемый, анализ 616  
Уравнение Клапейрона 521  
— Нернста 350, 413, 443, 460  
— ионно-электронные 336 и сл.  
— кривых титрования см. Титрование уравнивания кривых  
Уран 594  
Уротропин, реактив 38, 602  
Факторы весового анализа 201, 620  
Фенилгидразин, реактив 38, 602  
Фенолфталеин 298, 301, 302  
Фильтрание 77, 131, 133, 134  
Фильтры 119 и сл., 131 и сл., 140 и сл.  
— беззольные 131  
— прокаливание 141  
— сжигание 141, 166  
— стеклянные 120  
Фон 462  
Формула Ильковича 462  
Фосфат натрия, реактив 36, 603  
— определение 168, 330, 338, 505 и сл.  
Фосфор, методы определения 592, 617, 618  
— — — весовой 42  
— — — объемный 221  
Фосфориты, анализ 46, 616  
Фосфорная кислота 505  
— — — кривая титрования 291

- Фосфорно-вольфрамово-ванадиевая кислота 503  
Фотоколориметрия 472  
Фотоколориметры 485, 487 и сл., 491  
Фотонепелометр 514  
Фотоэлемент 487, 491  
Фтор 594  
Фтористый аммоний, реактив 603
- Хингидронный электрод 444, 446, 447  
Хлор 173, 403, 405, 594  
— определение в воздухе 561 и сл.  
— — — объемным методом 222  
Хлораты 365, 377  
Хлориды 43, 173, 176, 387, 403—406  
Хлороформ, реактив 609  
Хром, методы определения 593  
— — — весовой 43  
— — — — — объемный 222, 380, 382  
Хроматографический анализ 609 и сл.  
Хроматометрия 217  
Хромпик, иодометрическое определение 342
- Цветные металлы, анализ 438, 456  
Цемент, анализ 614  
Церий 590  
Цериметрия 217 и сл.  
Цинк, определение 41, 219, 387, 589, 615, 618, 619  
— — — в свинце 406  
Цинковая пыль 523  
Цирконий 591
- Чугун, анализ 617  
— определение углерода 577
- Щавелевая кислота 358  
Щелочные земли 612  
— металлы 193, 612  
Щелочь 323, 325 и сл., 346  
— анализ 617  
— константа диссоциации 625  
— смесь с содой 326  
— титрование 315
- Эквивалентный вес 253  
— — задачи 262, 266  
Эквиваленты объемного анализа 621  
Экдикаторы 123, 140  
Экспрессные методы анализа 586  
Экстрагирование 609  
Электроанализ ускоренный 421 и сл.  
Электровесовой анализ, теория 407—424  
— — — — — примеры 425—436  
Э. д. с., измерение 441 и сл.  
Электрод индикаторный 443—445  
— ртутный 424, 457, 608  
Электродный (электрохимический) потенциал 411, 440  
Электролитический ключ 442  
Электрообъемный анализ 440  
Электротитрование 440  
Электрохимические методы анализа 17  
Элемент Вестона 442  
Элементов разделение, влияние водородных ионов 422 и сл.  
Элементы кислотообразующие 612  
Энергия гидратации 51, 52, 57, 67  
— кристаллической решетки 51, 52, 57, 58, 67

# ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка           | Напечатано  | Должно быть   |
|------|------------------|---|---|
| 57   | 10 сверху        | $z_{\kappa} \cdot z_a$  | $z_{\kappa} \cdot z_a \cdot \Sigma n$   |
| 67   | 6 снизу          | с единицей поверхности  | со всей поверхностью  |
| 68   | 21 "             | постоянной $k_1$ , то<br>$k_2 [\text{Ba}^{..}] [\text{SO}_4''] = k_1$ | постоянной $k_1 \cdot s$ , то<br>$k_2 s [\text{Ba}^{..}] [\text{SO}_4''] = k_1 s$ |
| 219  | 11 "             | $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$                         | $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$                                 |
| 224  | 18 сверху        | $\text{Na}_2\text{SO}_3$  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$  |
| 236  | 8 "              | 1000 г  | 1,000 г   |
| 301  | 19 снизу         | 1 капля   | 10 капель   |
| 309  | 8 "              | +2%   | + 0,2%  |
| 312  | 9 "              | $\frac{1}{0,05} \dots = 0,05\%$                                       | $\frac{100}{0,05} \dots = 0,2\%$  |
| 313  | 16 и 15<br>снизу | $m_{\text{щав}} + m_{\text{укс}}$                                     | $m_{\text{щав}} \cdot e + m_{\text{укс}}$   |
|      |                  | $m_{\text{уко}} = m_{\text{щав}}$                                     | $m_{\text{уко}} = 2m_{\text{щав}}$  |
| 355  | 1 сверху         | + 2,5   | + 2 · 5   |
| 570  | 14 снизу         | $\text{O}_2$  | $\text{CO}_2$   |
| 592  | РЬ               | $\text{Pb}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_3$                                | $\text{Pb}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_2$  |
| 606  | 13—14<br>сверху  | подчеркнуты волнистой<br>линией                                       | даны курсивным шрифтом  |
| 620  | 10 снизу         | $\text{CaO} : \text{CaSO}_4$  | $\text{Ca} : \text{CaSO}_4$   |

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

# ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

| ПЕРИОДЫ | РЯДЫ | ГРУППЫ                         |                               |                               |                               |                               |
|---------|------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|         |      | I                              | II                            | III                           | IV                            | V                             |
| 1       | I    | H <sup>1</sup><br>1,0080       |                               |                               |                               |                               |
| 2       | II   | Li <sup>3</sup><br>6,940       | Be <sup>4</sup><br>9,013      | 5 B <sup>5</sup><br>10,82     | 6 C <sup>6</sup><br>12,010    | 7 N <sup>7</sup><br>14,008    |
| 3       | III  | Na <sup>11</sup><br>22,997     | Mg <sup>12</sup><br>24,32     | 13 Al <sup>13</sup><br>26,98  | 14 Si <sup>14</sup><br>28,09  | 15 P <sup>15</sup><br>30,975  |
| 4       | IV   | K <sup>19</sup><br>39,100      | Ca <sup>20</sup><br>40,08     | Sc <sup>21</sup><br>44,96     | Ti <sup>22</sup><br>47,90     | V <sup>23</sup><br>50,95      |
|         | V    | 29 Cu <sup>29</sup><br>63,54   | 30 Zn <sup>30</sup><br>65,38  | 31 Ga <sup>31</sup><br>69,72  | 32 Ge <sup>32</sup><br>72,60  | 33 As <sup>33</sup><br>74,91  |
| 5       | VI   | Rb <sup>37</sup><br>85,48      | Sr <sup>38</sup><br>87,63     | Y <sup>39</sup><br>88,92      | Zr <sup>40</sup><br>91,22     | Nb <sup>41</sup><br>92,91     |
|         | VII  | 47 Ag <sup>47</sup><br>107,880 | 48 Cd <sup>48</sup><br>112,41 | 49 In <sup>49</sup><br>114,76 | 50 Sn <sup>50</sup><br>118,70 | 51 Sb <sup>51</sup><br>121,76 |
| 6       | VIII | Cs <sup>55</sup><br>132,91     | Ba <sup>56</sup><br>137,36    | La <sup>57</sup> ★<br>138,92  | Hf <sup>72</sup><br>178,6     | Ta <sup>73</sup><br>180,88    |
|         | IX   | 79 Au <sup>79</sup><br>197,2   | 80 Hg <sup>80</sup><br>200,61 | 81 Tl <sup>81</sup><br>204,39 | 82 Pb <sup>82</sup><br>207,21 | 83 Bi <sup>83</sup><br>209,00 |
| 7       | X    | Fr <sup>87</sup><br>[223]      | Ra <sup>88</sup><br>226,05    | Ac <sup>89</sup> ★ ★<br>227   | (Th)                          | (Pa)                          |

★ ЛАНТАНО

|                               |                               |                               |                              |                               |                              |                              |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 58 Ce <sup>58</sup><br>140,13 | 59 Pr <sup>59</sup><br>140,92 | 60 Nd <sup>60</sup><br>144,27 | 61 Pm <sup>61</sup><br>[145] | 62 Sm <sup>62</sup><br>150,43 | 63 Eu <sup>63</sup><br>152,0 | 64 Gd <sup>64</sup><br>156,9 |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|

★ ★ АКТИ

|                               |                            |                              |                              |                              |                              |                              |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 90 Th <sup>90</sup><br>232,12 | 91 Pa <sup>91</sup><br>231 | 92 U <sup>92</sup><br>238,07 | 93 Np <sup>93</sup><br>[237] | 94 Pu <sup>94</sup><br>[242] | 95 Am <sup>95</sup><br>[243] | 96 Cm <sup>96</sup><br>[243] |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|

| ЭЛЕМЕНТОВ                     |                               |                              |                              | ЭЛЕМЕНТОВ                     |                |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------|
| VI                            | VII                           | VIII                         |                              | O                             |                |
|                               | (H)                           |                              |                              | He <sup>2</sup><br>4,003      | 2              |
| 8 O <sup>8</sup><br>16        | 9 F <sup>9</sup><br>19,00     |                              |                              | Ne <sup>10</sup><br>20,183    | 8 2            |
| 16 S <sup>16</sup><br>32,066  | 17 Cl <sup>17</sup><br>35,457 |                              |                              | Ar <sup>18</sup><br>39,944    | 8 8 2          |
| Cr <sup>24</sup><br>52,01     | Mn <sup>25</sup><br>54,93     | Fe <sup>26</sup><br>55,85    | Co <sup>27</sup><br>58,94    | Ni <sup>28</sup><br>58,69     |                |
| 34 Se <sup>34</sup><br>78,96  | 35 Br <sup>35</sup><br>79,916 |                              |                              | Kr <sup>36</sup><br>83,80     | 8 18 8 2       |
| Mo <sup>42</sup><br>95,95     | Tc <sup>43</sup><br>[99]      | Ru <sup>44</sup><br>101,7    | Rh <sup>45</sup><br>102,91   | Pd <sup>46</sup><br>106,7     |                |
| 52 Te <sup>52</sup><br>127,61 | 53 J <sup>53</sup><br>126,91  |                              |                              | Xe <sup>54</sup><br>131,3     | 8 18 18 8 2    |
| 74 W <sup>74</sup><br>183,92  | 75 Re <sup>75</sup><br>186,31 | 76 Os <sup>76</sup><br>190,2 | 77 Ir <sup>77</sup><br>193,1 | 78 Pt <sup>78</sup><br>195,23 |                |
| 84 Po <sup>84</sup><br>210    | 85 At <sup>85</sup><br>[210]  |                              |                              | Rn <sup>86</sup><br>222       | 8 18 32 18 8 2 |
| (U)                           |                               |                              |                              |                               |                |

ИДЫ 58-71

|                              |                               |                               |                              |                              |                               |                               |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 65 Tb <sup>65</sup><br>159,2 | 66 Dy <sup>66</sup><br>162,46 | 67 Ho <sup>67</sup><br>164,94 | 68 Er <sup>68</sup><br>167,2 | 69 Tu <sup>69</sup><br>169,4 | 70 Yb <sup>70</sup><br>173,04 | 71 Lu <sup>71</sup><br>174,99 |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|

НОИДЫ

|                              |                              |                              |                                |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 97 Bk <sup>97</sup><br>[245] | 98 Cf <sup>98</sup><br>[246] | 99 An <sup>99</sup><br>[247] | 100 Ct <sup>100</sup><br>[248] |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|

ПОРЯДКОВЫЙ  
НОМЕР → Fe<sup>26</sup>  
СИМВОЛ → Fe  
АТОМНЫЙ  
ВЕС → 55,85  
ЭЛЕКТРОННЫЕ  
СЛОИ → 2 14 8 2

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ УКАЗАНЫ МАССОВЫЕ  
<http://chemistry-chemists.ru>  
 НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ